



HAL
open science

PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOMATERIAUX : ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO

Taoufik Sahdane

► **To cite this version:**

Taoufik Sahdane. PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOMATERIAUX : ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Mohammed V Rabat (Maroc), 2017. Français. NNT : . tel-01676932

HAL Id: tel-01676932

<https://theses.hal.science/tel-01676932>

Submitted on 6 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

N° d'ordre 3047

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

Taoufik SAHDANE

Discipline : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée

***PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOMATERIAUX :
ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO***

Soutenue le 09 / 12 / 2017

Devant le jury :

Président :

Pr. Wahib OUSI BENOMAR PES, Faculté des Sciences de Rabat

Examineurs :

Pr. Brahim AZIZE PH, Faculté des Sciences de Rabat

Pr. Lahoucine BAHMAD PES, Faculté des Sciences de Rabat

Pr. Mohammed DAOUD PES, Faculté des Sciences Ain Chock, Casablanca

Pr. Bousselham KABOUCHI PES, Faculté des Sciences de Rabat

Pr. Abdelaziz MHIRECH PES, Faculté des Sciences de Rabat

Faculté des sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat-Maroc

Tel +212 (05) 37 77 18 34/35/38, Fax: +212 (05) 37 77 42 61, <http://www.fsr.ac.ma>

*Je remercie tout particulièrement mon Père, ma Mère,
mes Sœurs, ma Femme ; en gros ma famille et ma belle-famille ;
pour leur soutien, leur compréhension et leurs encouragements.*

Remerciements

Le présent travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScl) et au sein de la structure de recherche Spectronomie Moléculaire, Optique et Instrumentation Laser, à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, sous la direction du Professeur Bouselham KABOUCHI et la codirection du Professeur Abdelaziz MHIRECH.

D'abord et avant tout, les louanges et les remerciements vont à Dieu, le Tout-Puissant, pour ses bénédictions illimitées.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Bouselham KABOUCHI (Directeur de Thèse) pour ses qualités scientifiques et humaines. Il a toujours eu le temps de répondre à mes questions et il a patiemment fourni la bonne vision, les encouragements et les conseils précieux qui ont éclairci mon chemin et m'ont donné la volonté ferme d'acier, procuré et permis d'entamer et de poursuivre ma recherche scientifique avec amour, persévérance et ferveur.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur Abdelaziz MHIRECH (Co-Directeur de Thèse) pour ses idées scientifiques, sa disponibilité et le temps qu'il m'a consacré. Je le remercie pour son aide, ses conseils, ses encouragements et aussi pour sa bonne humeur quotidienne.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Wahib OUSI BENOMAR, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ma thèse.

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

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

Mes remerciements les plus profonds vont à Monsieur le Professeur Brahim AZIZE pour l'intérêt qu'il a toujours montré envers mon travail de thèse et pour ses conseils et ses encouragements.

Je voudrais également remercier tous les membres du LaMCScI et aussi mes collègues, en particulier, Monsieur Abbès LAGHRABLI, Monsieur Salah EL ALAMI, Mme Rachida BENALLAL et Mme Hafida BOUGHARRAF pour l'esprit d'équipe et la bonne humeur.

RESUME

Dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement à l'étude des propriétés magnétiques et thermiques de nano-systèmes. En se basant sur le modèle Blume-Capel, nous étudions l'influence du champ magnétique externe et du champ cristallin sur les transitions de phases magnétiques, la température critique, la température de compensation, l'aimantation, la susceptibilité et les cycles d'hystérésis de ces systèmes par la méthode Monte-Carlo. Par ailleurs, nous discutons l'effet des interactions de couplage d'échange et nous déterminons les diagrammes de phases à l'état fondamental dans les cas suivants :

- système construit sur une structure cubique centrée avec des spins mixtes.
- système cubique simple sphérique de type « core-shell » dont la couche externe est diluée.
- système composé de deux surfaces magnétiques de type bi-fullerène séparées par des couches non magnétiques. L'influence de l'épaisseur de ces couches, des champs cristallin et magnétique externe et celle de l'interaction RKKY sont discutées.
- structure MnBi. L'effet de l'épaisseur du système sur ses propriétés magnétiques et les cycles d'hystérésis sont analysés.

Mots-clefs : Simulation Monte Carlo, nanomatériaux, aimantation, susceptibilité, fullerène, core-shell, MnBi, température de Curie, température de compensation, Modèle de Blume-Capel, champ coercitif, Interaction RKKY, dilution.

ABSTRACT

This work presents the study of the magnetic and thermal properties of nanomaterials. We study the influence of the external magnetic field and the crystal field on the magnetic phase transitions, critical temperature, compensation temperature, magnetization, susceptibility and hysteresis cycles of these nano-systems by the Monte Carlo method with the Blume-Capel model. We discuss the effect of exchange coupling interactions and we determine phase diagrams at ground state in the following cases :

- system built on a centered cubic structure with mixed spins.
- spherical core-shell system. The shell sites are populated with probability p .
- system composed of two magnetic bi-fullerene surfaces separated with non magnetic surfaces. The influence of the thickness of the non-magnetic surfaces, crystalline and external magnetic fields, and also the interaction RKKY, are discussed.
- MnBi system. The effect of the number of layers on its magnetic properties and the hysteresis cycle are analyzed.

Keywords : Monte Carlo simulation, nanomaterials, magnetization, susceptibility, fullerene, core-shell, MnBi, Curie temperature, compensation temperature, Blume-Capel model, coercive field, RKKY interaction, dilution.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES MATERIAUX

I.1. Introduction	3
I.2. Classification des matériaux magnétiques	5
I.2.1. Diamagnétisme	5
I.2.2. Paramagnétisme	5
I.2.3. Ferromagnétisme	7
I.2.4. Antiferromagnétisme	12
I.2.5. Ferrimagnétisme	12
I.3. Interactions magnétiques	13
I.3.1. Interaction de double-échange	14
I.3.2. Interaction de super-échange	15
I.3.3. Interaction RKKY	17
I.4. Conclusion	18

CHAPITRE II : MODELES ET METHODE DE CALCUL

II.1. Introduction	19
II.2. Simulation de Monte Carlo	20
II.2.1. Introduction	20
II.2.2. Concept de la simulation Monte Carlo	22

II.3. Modèle d'Ising	28
II.3.1. Algorithme de Metropolis	30
II.3.2. Algorithme de Wolff	35
II.3.3. Algorithme de Swendsen-Wang	36
II.3.4. Algorithme de Niedermayer	37
II.3.5. Equilibre et mesures	39
II.4. Modèle de Potts	40
II.5. Modèle de Blume-Capel	41
II.6. Modèle de Blume-Emery-Griffiths	42
II.7. Modèle de Baxter-Wu	42
II.8. Conclusion	43

CHAPITRE III : SIMULATIONS MONTE CARLO D'UNE STRUCTURE CUBIQUE CENTREE AVEC DES SPINS MIXTES

III.1. Introduction	44
III.2. Présentation du système étudié	44
III.3. Résultats et discussion	47
III.4. Conclusion	59

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES D'UN NANOMATERIAU SPHERIQUE DILUE

IV.1. Introduction	60
IV.2. Modèle et présentation du nano-système étudié	60
IV.3. Résultats et discussion	62
IV.4. Conclusion	73

CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES D'UNE STRUCTURE BI-FULLERENE AVEC DES INTERACTIONS RKKY

V.1. Introduction	74
V.2. Présentation du système	74
V.3. Résultats et discussion	75
V.4. Conclusion	86

CHAPITRE VI : PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA STRUCTURE MnBi : ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO

VI.1. Introduction	88
VI.2. Présentation et modèle	89
VI.3. Résultats et discussion	90
VI.4. Conclusion	99
Conclusion générale	100
Bibliographie	102

INTRODUCTION GENERALE

Les nanomatériaux sont composés de nanostructures dont la taille peut être de l'ordre de quelques atomes. Leur importance a pris un essor considérable ces dernières années, grâce aux découvertes importantes comme les nano-cristaux, les nano-sphères, les nanotubes et le graphène [1,2]. Actuellement, les recherches qui traitent leurs propriétés, leurs fabrications et leurs applications sont très nombreuses. Cet intérêt est dû à leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, comparées à leurs équivalents massifs de tailles plus grandes [3]. Leur utilisation est étendue à travers les champs d'applications les plus innovateurs [4].

Les nanomatériaux magnétiques en particulier, connaissent un intérêt important grâce au développement de la spintronique qui vise à intégrer des éléments magnétiques en électronique.

Rappelons que depuis des décennies, le traitement de l'information est réalisé par la manipulation de la charge des porteurs dans les semi-conducteurs, tandis que le stockage des données est assuré grâce à des matériaux magnétiques [5,6]. Les développements récents ont conduit à des nouvelles fonctionnalités de l'électronique de spin (spintronique), qui combinent la charge et le spin des porteurs. Cette discipline est devenue l'un des principaux domaines de recherche liés surtout à l'enregistrement magnétique [7]. En fait, l'électronique classique, basée sur le transport des électrons et des trous, se trouve enrichie par un nouveau degré de liberté fourni par le spin. La première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique a été la magnéto-résistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR) dans les multicouches par Peter Grünberg et Albert Fert en 1988 [8], qui ont reçu le prix Nobel 2007 en physique.

Dans cette thèse, nous déterminons les diagrammes de phases à l'état fondamental de quelques nano-systèmes. Nous utilisons la simulation de Monte Carlo afin d'étudier leurs propriétés magnétiques, à savoir l'aimantation, la susceptibilité magnétique, et le cycle d'hystérésis.

La thèse est structurée de la façon suivante :

Le chapitre I est une synthèse bibliographique sur les propriétés magnétiques, la classification des matériaux magnétiques et les paramètres caractérisant le comportement magnétique d'un matériau.

Le chapitre II expose la méthode Monte Carlo. Nous commençons par décrire quelques modèles de spin, puis nous présentons le formalisme théorique des méthodes et des approximations utilisées. Nous exposons à la fin du chapitre, les algorithmes d'échantillonnage les plus connus.

Le chapitre III traite un nano-système construit sur une structure cubique centrée avec des spins mixtes. Nous présentons les résultats correspondants en présence et en absence du champ magnétique externe et du champ cristallin. Nous discutons l'effet des interactions de couplage d'échange.

Le chapitre IV présente les résultats de l'étude des propriétés de transition de phases magnétiques d'un système sphérique « core-shell », ainsi que l'influence de la dilution des sites constituant la partie « shell ». Le couplage d'interface entre les spins du « core » et ceux du « shell » est supposé antiferromagnétique.

Le chapitre V concerne l'étude d'une structure de type bi-fullerène $X_{60}-Y_{60}$ contenant des surfaces sphériques non magnétiques. Cette étude utilise l'interaction de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida). L'influence des paramètres physiques sur les propriétés magnétiques du système et les cycles d'hystérésis sont discutés en fonction de l'épaisseur des surfaces non magnétiques.

Le chapitre VI se focalise sur les propriétés magnétiques de la structure MnBi. Nous analysons l'effet du nombre de couches MnBi sur les propriétés magnétiques de ce système. Nous déterminons aussi le coefficient « Binder cumulant » relatif à l'aimantation qui permet entre autre l'obtention de la température de Curie du système.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES
DES MATERIAUX

I.1. Introduction :

Jadis, on savait qu'un type de pierre qui se trouvait près d'un endroit appelé Magnesia dans le nord de la Grèce attirait le fer [9]. La première application connue du magnétisme est la boussole telle qu'elle était utilisée par les Chinois. La description la plus ancienne d'une boussole qui décrit non seulement l'aiguille de la boussole pour pointer vers la direction sud, mais aussi une légère déviation vers l'est signifiant la déclinaison de la boussole. Bien qu'elle ne soit décrite que pour la première fois, il semble probable que la boussole ait déjà été utilisée aux 7^{ème} et 8^{ème} siècles, car pendant ce temps-là, la pierre magnétique naturelle (magnétite Fe_3O_4) a déjà été remplacée par des aiguilles de fer [10]. Les Chinois utilisaient alors, la boussole principalement pour la navigation terrestre, mais à la fin du 12^{ème} siècle, elle a été également apparue sur les navires.

L'effet des courants électriques sur les aiguilles de la boussole a été découvert par Oersted en 1820 [11]. Faraday en 1830 [12] a formulé le principe d'induction qui a finalement donné lieu à une nouvelle discipline scientifique, à savoir l'électromagnétisme. Les premiers électro-aimants ont été construits par Sturgeon dont le travail a également démarré une nouvelle recherche d'amélioration des aimants [13]. Avec le développement des sciences exactes, la nécessité des champs magnétiques stables bien définis a également augmenté et a atteint son apogée avec le travail de F. Bitter dans les années 1930 [14-16].

Le développement des modèles microscopiques, les propriétés magnétiques des atomes libres, des molécules et des solides a commencé à la fin du 19^{ème} et au début du 20^{ème} siècle. Il nécessitait la formulation de l'électrodynamique de Maxwell et les idées de la thermodynamique statistique de Boltzmann pour traiter les propriétés des ensembles de supports électriques et magnétiques.

Les moments magnétiques dans les matériaux résultent de deux mécanismes :

- le premier résulte du mouvement de l'électron autour du noyau. Le moment magnétique de l'électron en orbite est :

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

où r est le rayon de l'orbite et v est la vitesse de l'électron.

Le moment magnétique de l'électron dans la première orbite (Bohr, $n = 1$) s'écrit :

$$M_{orbit} = -\frac{eh}{4\pi m_e} \quad (I.2)$$

où m_e est la masse d'un électron et h est la constante de Planck.

- le seconde est le spin électronique. L'électron tourne autour de son propre axe. Le spin de l'électron entraîne à la fois un moment angulaire et un moment magnétique (soit vers le haut ou vers le bas). La théorie et les expériences montrent que le moment de rotation est donné par :

$$M_{spin} = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad (I.3)$$

Cette quantité est appelée magnéton de Bohr. La combinaison des moments orbitaux et des spins pour chaque électron à travers un cristal définit ses propriétés magnétiques.

Chaque matériau se compose de nombreux atomes et chaque atome contient de nombreux électrons, chacun tournant autour de son axe et de son orbite. Le moment magnétique est une quantité de vecteur, parallèle à l'axe de rotation ou perpendiculaire au plan d'orbite. Le moment magnétique total d'un atome est la somme vectorielle de tous ses moments électroniques. Sur la base de ce fait, deux origines possibles se posent pour les propriétés magnétiques des matériaux :

- les moments magnétiques de tous les électrons à l'intérieur d'un atome sont orientés de telle sorte qu'ils s'annulent mutuellement, laissant l'atome sans moment magnétique.

Cette condition entraîne un diamagnétisme.

- l'annulation des moments magnétiques n'est que partielle et l'atome dans son ensemble possède un moment magnétique. Un tel atome est appelé atome magnétique.

Dans la section suivante, nous présentons des différents types de matériaux magnétiques et de leurs spécifications.

I.2. Classification des matériaux magnétiques :

En général, les matériaux sont classés en cinq classes distinctes en fonction de leurs propriétés magnétiques : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques [17-19]. Ces classes sont déterminées à partir des propriétés de l'atome et la séparation dans les catégories est définie par la réponse d'un matériau au champ magnétique externe.

I.2.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques ne sont pas magnétiques. Le diamagnétisme est non permanent et ne se produit qu'en présence d'un champ magnétique externe [20]. Même avec des champs magnétiques externes forts, le diamagnétisme est une forme faible de magnétisme. Les matériaux diamagnétiques possèdent une susceptibilité négative et faible. Lorsqu'un matériau diamagnétique est placé dans un champ magnétique externe, l'aimantation induite sera dans la direction opposée au champ appliqué, comme le montre la figure I.1. Le diamagnétique est le plus commun pour les atomes avec des orbitales totalement remplies.



Figure I.1 : Matériau diamagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. (b) en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.

I.2.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme se produit si les orbitales des atomes ne sont pas complètement remplies, conduisant à l'existence d'un petit moment magnétique total. En l'absence du

champ magnétique externe, les moments sont orientés au hasard [21]. L'interaction entre les moments atomiques ou moléculaires individuels est minimale dans les matériaux paramagnétiques par rapport à d'autres matériaux magnétiques. Dans un champ externe, les moments s'alignent avec le champ, comme le montre la figure I.2. L'aimantation diminue habituellement avec la température croissante, car l'augmentation de la température provoque une agitation moléculaire et des collisions qui tendent à désaligner les moments magnétiques atomiques ou moléculaires avec le champ.



Figure I.2 : Matériau paramagnétique : (a) en l'absence du champ (b) en présence du champ H externe

Puisque les matériaux magnétiques dépendent de l'alignement des spins, il existe une forte interaction avec la température car les interactions thermiques provoquent des désalignements des moments ; Curie a constaté que la susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques varie inversement avec la température [22] :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{I.4})$$

où C est la constante de Curie et T est la température absolue. Il a été démontré plus tard que la loi de Curie est un cas spécifique d'une loi plus générale, appelée la loi Curie-Weiss [23] :

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

où θ est une constante.

La loi de Curie est restée injustifiée pendant un certain nombre d'années. En 1905, Langevin a proposé un modèle de matériau paramagnétique composé de moments atomiques ou moléculaires sans interaction, qui dérive de la loi de Curie. Le résultat de la susceptibilité magnétique pour les matériaux paramagnétiques est similaire à un ensemble de nanoparticules magnétiques non interagissant. L'aimantation normalisée d'un matériau paramagnétique est :

$$\frac{M}{M_0} = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a) \quad (\text{I.6})$$

pour des champs magnétiques suffisamment petits :

$$M = \frac{nma}{3} = \frac{nm^2 H}{3kT} \quad (\text{I.7})$$

La susceptibilité d'un matériau paramagnétique est définie comme suit :

$$\chi = \frac{nm^2}{3kT} \quad (\text{I.8})$$

qui est un raffinement de la loi de Curie. D'autre part, pour les valeurs élevées du champ magnétique, la fonction de Langevin tend vers l'unité, ce qui entraîne une saturation magnétique du matériau paramagnétique. Dans de nombreuses études sur les nanomagnétiques, l'aimantation à saturation est la caractéristique la plus importante car des champs élevés sont appliqués.

Comme le modèle de Langevin ne prend pas en compte l'interaction entre les dipôles individuels, un certain nombre de matériaux paramagnétiques n'obéissent pas à la loi de Curie [24]. Ils obéissent plutôt à la loi Curie-Weiss plus générale. Le paramètre θ prend en compte l'effet de l'interaction dipôle-dipôle et peut être positif ou négatif, selon la substance.

I.2.3. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques peuvent constituer de grands aimants permanents, même en l'absence d'un champ magnétique externe [25]. La relation entre l'aimantation et le champ magnétique est non linéaire et, par suite, la susceptibilité dépend du champ appliqué. Tout comme les matériaux paramagnétiques, les matériaux ferromagnétiques

sont saturés dans des champs magnétiques élevés. L'aimantation maximale possible pour ces matériaux est l'aimantation à saturation.

Un matériau ferromagnétique se compose de nombreuses régions, appelées domaines magnétiques, dans lesquelles tous les moments magnétiques atomiques sont alignés, comme le montre la figure I.3. Ainsi, chaque région a un vecteur d'aimantation en raison de l'alignement de tous les atomes du matériau ferromagnétique dans cette région. En l'absence du champ magnétique externe, différents domaines ont des orientations aléatoires et donc un matériau ferromagnétique possède une aimantation négligeable. En présence du champ magnétique extérieur, l'aimantation de chaque domaine prend le sens du champ externe.

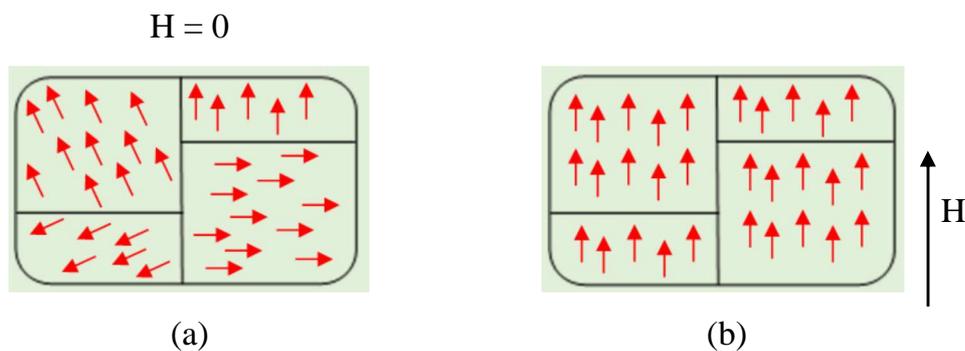


Figure I.3 : Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe (b) en présence de champ magnétique externe.

L'augmentation de la température dans les matériaux ferromagnétiques diminue l'aimantation de saturation. L'élévation de la température augmente les vibrations du réseau qui entraînent une perturbation de l'alignement des spins. Le comportement ferromagnétique disparaît à une température critique, appelée température de Curie (T_C). Au-delà de cette température, le cristal se comporte comme paramagnétique.

1.2.3.1 Interaction d'échange

Les matériaux ferromagnétiques sont constitués de domaines dans lesquels tous les moments magnétiques atomiques sont alignés. La raison de cet alignement ne provient

pas des forces magnétostatiques car l'énergie potentielle magnétique d'interaction est encore plus petite que l'énergie thermique.

L'origine physique du champ moléculaire responsable de l'alignement des moments atomiques dans les domaines magnétiques d'un matériau ferromagnétique est les forces d'échange quantique-mécanique, qu'est expliqué par Heisenberg. Les mêmes forces non classiques expliquent le problème de deux atomes d'hydrogène formant une molécule stable. Les forces électrostatiques telles qu'elles sont expliquées par la loi de Coulomb décrivent les interactions entre les électrons et les noyaux des deux atomes d'hydrogène. Nous nous intéressons ici à une autre force non classique, la force d'échange. Cette force dépend de l'orientation relative des spins des deux électrons. Si les spins sont antiparallèles, la somme de toutes les forces est attrayante. D'autre part, si les spins sont parallèles, les deux atomes se repoussent.

Heisenberg a montré que les forces d'échange ont non seulement un rôle décisif dans la formation de liaisons covalentes dans de nombreux matériaux [26], mais elles ont également un rôle crucial dans le ferromagnétisme. Si deux atomes i et j ont des moments angulaires de spin S_i et S_j , alors l'énergie d'échange est :

$$E_{ex} = -2J_{ex} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.9)$$

où J_{ex} s'appelle intégrale d'échange. D'après l'équation (1.9), si J_{ex} est positif, E_{ex} a un minimum lorsque les spins sont parallèles et un maximum lorsqu'ils sont antiparallèles. Si J_{ex} est négatif, l'état d'énergie le plus bas correspond au spin antiparallèle. Dans les matériaux ferromagnétiques, J_{ex} est positif et donc les moments de rotation sont alignés sur les atomes adjacents. En d'autres termes, les forces d'échange font que les spins sont parallèles dans les matériaux ferromagnétiques. Pour certains matériaux, tels que les matériaux antiferromagnétiques, J_{ex} est négatif et les spins sont antiparallèles. Les forces d'échange diminuent alors rapidement avec la distance entre les atomes.

1.2.3.2 Changement de l'aimantation à saturation avec la température

1.2.3.3 Domaines magnétiques et murs de domaine

Comme c'est mentionné précédemment, un matériau ferromagnétique consiste en un certain nombre de petites régions, appelées domaines magnétiques. Le domaine magnétique est la plus grande région dans laquelle tous les moments individuels sont alignés. Pour chaque domaine, l'énergie d'échange et l'énergie magnétostatique sont en équilibre. Chaque domaine est magnétisé spontanément à l'aimantation de la matière, mais les directions de l'aimantation de chaque domaine sont telles que le matériau dans son ensemble ne présente pas nécessairement une aimantation. Ainsi, dans chaque domaine, tous les atomes sont alignés sur l'aimantation de saturation, en raison des forces d'échange. L'amplitude de l'aimantation est constante dans chaque domaine indépendamment de la valeur du champ appliqué. Un champ magnétique appliqué à l'extérieur n'a que la possibilité de modifier la direction de l'aimantation dans chaque domaine.

Les forces d'échange favorisent fortement l'alignement des moments adjacents dans un matériau ferromagnétique. Considérons un cristal qui possède une aimantation permanente. Ce cristal agit comme un aimant à barres avec des lignes de champ magnétique qui l'entourent. De la théorie électromagnétique, nous savons qu'il existe une énergie potentielle dans les lignes du champ magnétique. Lorsque tout le cristal est un seul domaine avec tous ses moments magnétiques alignés, l'énergie potentielle est maximale. L'énergie magnétostatique stockée dans les lignes du champ magnétique est réduite lorsque le cristal est divisé en deux domaines magnétiques. Ainsi, cet état d'énergie est plus favorable du point de vue de l'équilibre. L'énergie potentielle est encore réduite en divisant le cristal en plusieurs domaines.

La frontière entre deux domaines adjacents s'appelle un mur de domaine ou mur de Bloch. La direction de l'aimantation change à travers le mur [27]. Il existe une énergie potentielle stockée dans un mur de domaine, car il nécessite de l'énergie pour faire pivoter les spires atomiques parce que les forces d'échange favorisent l'alignement des spins.

La paroi du domaine a une épaisseur finie (quelques μm). L'épaisseur d'une paroi de domaine est déterminée par l'interaction entre les forces d'échange entre les moments

adjacents et l'énergie d'anisotropie. Les forces d'échange favorisent une faible rotation relative et donc des transitions lentes entre les domaines voisins.

Les forces d'échange favorisent les parois épaisses du domaine. Cependant, d'autre part, chaque cristal magnétique possède un axe facile le long duquel l'énergie potentielle est minimisée et l'alignement de rotation est préféré. Ainsi, les moments magnétiques qui sont orientés loin de leurs axes faciles gagnent un excès d'énergie potentielle, appelée énergie d'anisotropie. Par conséquent, l'anisotropie magnétique favorise un mur de domaine plus fin tandis que les forces d'échange favorisent des parois plus épaisses. L'épaisseur de paroi d'équilibre est celle qui minimise l'énergie potentielle totale, équilibrant l'énergie d'échange, l'énergie potentielle magnétostatique et l'énergie d'anisotropie magnétique.

Bien que l'augmentation du nombre de domaines réduise l'énergie magnétostatique, l'énergie potentielle stockée dans les parois du domaine augmente. Par conséquent, le nombre de domaines magnétiques dépend de l'équilibre énergétique potentiel entre la création d'un autre domaine et la création d'un mur supplémentaire. Une fois que l'échantillon atteint son énergie potentielle minimale, il ne possède aucune aimantation. La taille et la forme des domaines dépendent d'un certain nombre de paramètres, y compris la taille et la forme de l'échantillon.

L'aimantation d'un échantillon ferromagnétique consiste à convertir l'échantillon multi-domaine en un seul domaine dans lequel l'échantillon entier est magnétisé dans le sens du champ magnétique appliqué. Pendant toute la procédure, l'amplitude de l'aimantation dans chaque domaine ne change pas ; seule la direction du vecteur d'aimantation change dans chaque domaine.

1.2.3.4 Anisotropie magnétique

Le terme anisotropie magnétique implique que les propriétés magnétiques des matériaux magnétiques dépendent de la direction dont elles sont mesurées. Ce sujet s'applique aux matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques. Le concept est important pour comprendre de nombreux principes du nano-magnétisme. Il existe plusieurs types d'anisotropies magnétiques : anisotropie magnéto-cristalline, anisotropie en forme, anisotropie de stress, anisotropie induite et échange d'anisotropie [28]. Seule

l'anisotropie magnéto-cristalline est intrinsèque au matériau et tous les autres types sont extrinsèques ou induites.

I.2.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques possèdent de petites valeurs de la susceptibilité. Ils ne présentent pas d'aimantation en l'absence d'un champ magnétique externe, contrairement aux matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux, le couplage du moment magnétique pour chaque atome individuel ne s'aligne pas de manière constructive comme pour le ferromagnétisme. L'alignement des moments de rotation des atomes adjacents est dans des directions opposées en raison de l'intégrale d'échange négatif. La figure I.4 montre un cas d'exemple de MnO où O^{2-} n'a pas de moment et Mn^{2+} a un moment magnétique linéaire. L'antiferromagnétisme se produit à des températures inférieures à la température de Néel (T_N) [29]. Au-dessus de cette température, ils deviennent paramagnétiques.

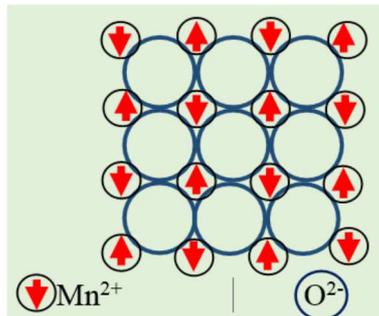


Figure I.4 : Structure anti-ferromagnétique

I.2.5. Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques, tels que les ferrites, présentent un comportement magnétique tout comme les matériaux ferromagnétiques [30]. Ils ont également une dépendance à la température caractérisée par la température de Curie (T_C). Typiquement, les matériaux ferrimagnétiques possèdent une aimantation importante à température ambiante. Les ferrimagnétiques, se composent de domaines magnétiquement saturés et présentent une saturation magnétique. En outre, ils deviennent paramagnétiques au-dessus de T_C . Ils sont donc des matériaux magnétiques

d'importance industrielle. La classe la plus importante de matériaux ferrimagnétiques est les ferrites, qui sont des doubles oxydes de fer et un autre métal.

L'origine du ferrimagnétisme repose sur la structure magnétique spécifique. La magnétite est schématiquement illustrée à la figure I.5. Cette figure suggère que tous les atomes A ont leurs spins alignés dans une direction et tous les atomes B ont leurs moments dans la direction opposée. L'échange entre un atome A et un atome B est négatif tandis que l'échange entre deux atomes A, ainsi qu'entre deux atomes B, est positif. Puisque le moment magnétique d'un atome A est plus grand que celui d'un atome B, les moments ne s'annulent pas complètement, et l'échantillon ferrimagnétique pourrait éventuellement avoir une aimantation.

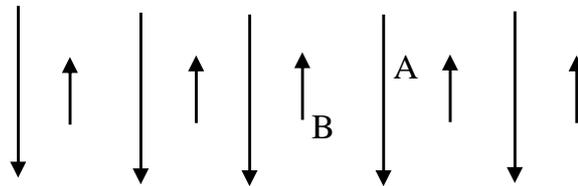


Figure I.5 : Distribution des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.

Les matériaux ferrimagnétiques ont un comportement semblable aux matériaux ferromagnétiques.

Par conséquent, tous les principes de base abordés jusqu'ici pour les ferromagnétiques comme l'interaction d'échange, l'anisotropie magnétique, les domaines magnétiques, et les murs de domaine, s'appliquent qualitativement aussi aux matériaux ferrimagnétiques. La variation de l'aimantation à saturation avec la température a une tendance un peu différente dans les matériaux ferrimagnétiques par rapport aux ferromagnétiques.

I.3. Interactions magnétiques :

Les matériaux magnétiques peuvent être considérés comme un ensemble de deux systèmes électroniques, un contenant des électrons délocalisés (bande de valence ou de

conduction) et l'autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé.

Les interactions magnétiques peuvent être décrites par plusieurs modèles : double échange, super échange et interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida).

I.3.1. Interaction de double échange

L'interaction de double échange a été proposée par Zener pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains composés [31]. Le double échange est une interaction ferromagnétique dans lequel il fait intervenir les ions pour assurer le transport des électrons entre les cations qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul.

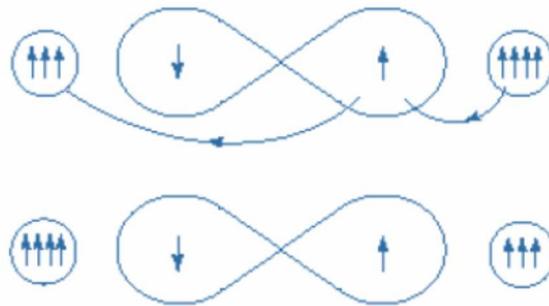


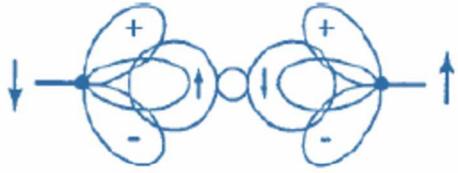
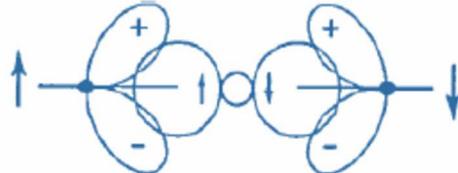
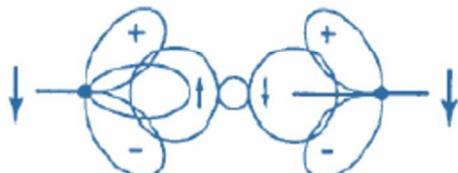
Figure I.6 : Interaction de double échange.

Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

L'interaction de double échange permet au système d'occuper deux états différents. Le système peut passer d'un état à l'autre si les spins des ions Mn sont alignés parallèlement car le saut peut se faire sans émission d'excitations magnétiques. L'état de plus basse énergie correspond à une hybridation résonante des deux états, l'état fondamental est donc un état ferromagnétique.

I.3.2 Interaction de super-échange

L'interaction de super-échange est une interaction qui peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique [32]. La figure I.7 donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1). Lorsque les deux orbitales e_g sont vides (cas 2) il donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. nous pouvons donc imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

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

Cation	Description
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e vide pointant dans la direction de l'anion.
Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure I.7 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants (l'angle entre deux cations est fixé à 180°) et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.

I.3.3. Interaction RKKY

Ce type d'échange a été proposé la première fois comme interaction indirecte par Ruderman et Kittel et plus tard développé par Kasuya et Yosida pour donner la théorie connue sous le nom d'interaction de RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [33].

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique

L'interaction de type RKKY est l'échange indirect entre deux spins locaux par l'intermédiaire de la polarisation de spin des électrons de conduction. C'est une interaction quantique de couplage entre des moments magnétiques nucléaires ou des spins d'électrons localisés de la couche interne d'un métal via les électrons de conduction. L'interaction est caractérisée par un coefficient de couplage J :

$$J(R_i - R_j) = 9\pi \left(\frac{j^2}{\mathcal{E}_F} \right) F(2K_F |R_i - R_j|) \quad (\text{I.10})$$

avec :

$$F(x) = \frac{x \cos(x) - \sin(x)}{x^4} \quad (\text{I.11})$$

K_F est le rayon de la surface de Fermi d'électron de conduction et \mathcal{E}_F est l'énergie de Fermi.

L'interaction RKKY favorise l'antiferromagnétisme à courtes distances. On peut aussi utiliser un coefficient qui favorise le ferromagnétisme à courtes distances J_{ij} .

$$j_{ij}(r) = \frac{\cos(r)}{r^3} \quad (\text{I.12})$$

Le coefficient d'échange J_{ij} , oscille du positif au négatif selon les distances entre les ions (figure I.8). Le couplage par conséquent oscille entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme.

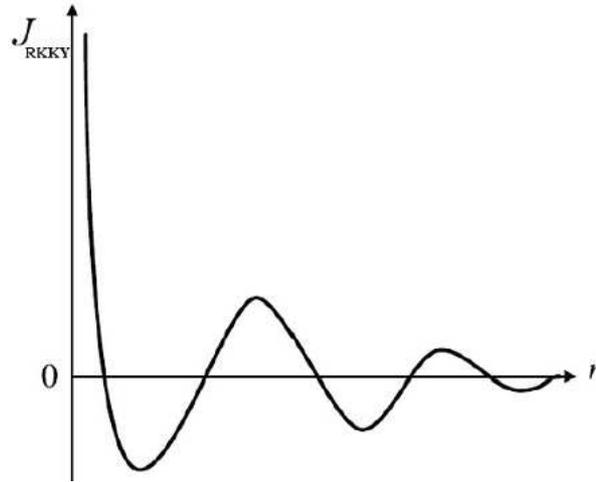


Figure I.8 : Variation de la constante de couplage J_{RKKY} en fonction de la distance r .

I.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités concernant les différents types de matériaux magnétiques, leurs propriétés et leurs comportements. Ces matériaux suscitent un grand intérêt de la part de la communauté scientifique du fait des applications possibles. Parmi les propriétés magnétiques, l'aimantation et la susceptibilité constituent des grandeurs d'une grande importance. Ces grandeurs sont influencées par la structure du matériau considéré et par des paramètres tels que la température, d'où la nécessité de l'étude des diagrammes de phases et des cycles d'hystérésis du matériau.

CHAPITRE II :
MODELES ET METHODE DE CALCUL

II.1. Introduction :

La méthode de Monte Carlo offre des solutions approximatives à des problèmes variés dans plusieurs domaines en générant des tirages statistiques. La méthode est utile pour obtenir des solutions numériques à des problèmes trop compliqués à résoudre analytiquement. Elle a été inventée par Nicholas Metropolis en 1947, et publiée pour la première fois dans un article coécrit avec Stanislaw Ulam en 1949 [34]. Le nom de Monte Carlo fait référence à la ville de Monaco célèbre par ses casinos, où la roulette et les machines à sous constituent des jeux de hasard présentant un comportement aléatoire [35].

La méthode MC est basée sur l'idée d'échantillonnage aléatoire et l'application de statistique pour calculer la grandeur recherchée [36]. La méthode a tendance à être utilisée lorsqu'il est impossible de calculer un résultat exact avec un algorithme déterministe. Le premier algorithme de Monte Carlo remonte à la moitié du 19^{ème} siècle. De nos jours, les techniques de Monte Carlo sont utilisées dans de nombreux domaines : biologie, statistiques, sciences des matériaux, finances, chimie et physique...

Il s'agit d'une méthode stochastique pour calculer toute quantité d'un système qui a plusieurs degrés de liberté [37-38]. Plusieurs modèles ont été réalisés pour étudier les comportements magnétiques et les propriétés dans les systèmes complexes ordonnés et désordonnés. Ces outils de modélisation peuvent dépasser la capacité expérimentale et la limite mathématique. Ces outils peuvent être utilisés pour prévoir de nouveaux matériaux difficiles à tester par l'expérience, et pour calculer leurs propriétés physiques et chimiques de base dans des conditions extrêmes difficiles à atteindre expérimentalement. La méthode MC permet de calculer plus facilement et plus rapidement les propriétés dans certains cas, tester les théories par rapport aux observations expérimentales et suggérer des expériences qui permettent de valider les théories.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode Monte Carlo. Nous commençons par décrire quelques modèles de spin, puis nous introduisons la base théorique des méthodes et des approximations utilisées. Nous exposons également les algorithmes d'échantillonnages les plus connus.

II.2. Simulation de Monte Carlo :

La Simulation de Monte Carlo est fondamentalement défini comme une technique de résolution de problèmes utilisée pour transmettre l'approximation de probabilité de certains résultats en exécutant plusieurs essais, appelés simulations, en s'appuyant sur des variables sélectionnées au hasard.

II.2.1. Introduction

En principe, les simulations MC permettent de résoudre des problèmes qui admettent une interprétation probabiliste [39]. Les simulations MC font partie d'un paquet d'algorithmes de calcul basés sur un échantillonnage aléatoire répété pour obtenir des résultats numériques à l'équilibre. La simulation MC a prouvé son utilité dans l'étude de systèmes avec de nombreux degrés de liberté couplés, tels que les solides fortement couplés, les structures cellulaires, les fluides et les matériaux désordonnés. Il est intéressant de noter que les simulations MC sont couramment utilisées dans d'autres domaines que la physique. Ainsi, en entreprise, les simulations MC sont utiles dans les phénomènes de modélisation avec un degré élevé d'incertitude sur les données initiales telles que le calcul du risque, en application des problèmes d'exploration spatiale et pétrolière. En mathématiques, La simulation MC est réalisée pour évaluer les intégrales définies multidimensionnelles dans le cas de conditions de limites compliquées. Les prévisions fournies par les simulations MC en terme d'échec, les dépassements de coûts et les dépassements de calendrier sont généralement plus précis que les intuitions humaines ou d'autres méthodes alternatives.

Dans le domaine de la physique statistique, de la physique atomique et de la matière condensée, le même principe est suivi pour effectuer des programmes Monte Carlo pour étudier le comportement de divers systèmes complexes [40]. La simulation MC est donc une technique de calcul largement utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport des systèmes physiques. Le processus clé dans les simulations MC est de suivre la dépendance temporelle d'un modèle. La dépendance temporelle est communément appelée étape Monte Carlo qui constitue la base du processus stochastique dans lequel le modèle change selon une séquence de nombres aléatoires générés lors de la simulation. La simulation MC est basée sur la résolution

numérique des systèmes en observant leur évolution dans le temps jusqu'à atteindre l'équilibre, et c'est donc la classe la plus importante de techniques numériques utilisées pour résoudre des problèmes dans le domaine de la physique statistique soit dans le cas de l'équilibre soit dans le cas hors d'équilibre. La simulation MC est généralement basée sur un algorithme d'échantillonnage. Parmi plusieurs algorithmes utilisés dans les processus MC, l'algorithme de Metropolis est le plus populaire et le plus simple, qui s'applique à une large gamme de problèmes. L'algorithme a été nommé d'après Nicholas Metropolis qui a d'abord proposé de résoudre le cas spécifique de l'ensemble canonique en utilisant cet algorithme. L'algorithme de Metropolis est une méthode de Monte Carlo de chaîne de Markov [41-43] qui utilise une distribution de probabilité pour créer des échantillons dans une séquence aléatoire [44,45]. Cette séquence sert donc d'approximation de la distribution. L'utilisation de la simulation MC en combinaison avec l'algorithme de Metropolis révèle sa grande efficacité dans l'étude des propriétés physiques des composés avec des structures complexes et des interactions et des comportements complexes entrelacés, mais son pouvoir est encore limité par le temps de calcul et la mémoire dont il a besoin.

Les systèmes de matière condensée sont bien connus pour être traités dans le contexte de la mécanique statistique qui a été conçue essentiellement pour calculer leurs propriétés. Cette branche de la physique est basée sur un concept qui considère que dans un système, les quantités microscopiques reflètent de près les phénomènes macroscopiques observés dans ce système. La principale contrainte est le grand nombre de particules dans un système de matière condensée qui implique de nombreux problèmes difficiles liés à la structure et le type d'interactions qui se produisent dans le système, ce qui rend difficile la recherche de réponses concrètes de toutes les questions en considération. Ainsi, il est évident que les réponses fournies par les méthodes analytiques ne sont que des réponses approximatives. Par conséquent, les techniques de simulation comme MC sont des techniques informatiques numériques qui sont maintenant largement utilisées comme une méthode complémentaire importante pour développer la compréhension des systèmes et des phénomènes physiques complexes. Les transitions de phase et les phénomènes critiques, le repliement des protéines dans le

contexte biologique, etc. sont certains de ces systèmes et phénomènes qui sont étudiés à l'aide de simulations MC.

Au cours des dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour les phénomènes critiques et les transitions de phase magnétique par les physiciens théoriques et expérimentaux de la matière condensée [46]. Afin de développer des matériaux magnétiques à haute performance à utiliser dans des applications technologiques telles que la spintronique, de nombreuses recherches ont été mises en évidence sur les propriétés magnétiques et les transitions de phase des modèles magnétiques décrivant ces matériaux magnétiques.

Les techniques d'approximation dans ce domaine de recherche sont des outils basés sur des théories pratiquement réalisées pour décrire les transitions de phase théorique difficiles dans leur traitement par les outils mathématiques habituels pour la réalisation de solutions analytiques exactes.

Des paramètres comme la symétrie du système, et la nature d'interaction d'échange entre les particules à l'intérieur du système sont quelques-uns des paramètres les plus importants qui déterminent si le système présente une transition de phase ou non, ce qui signifie que les transitions de phase ne pourraient pas être nécessairement détectées dans tous les systèmes magnétiques. La façon dont une transition de phase est déterminée dans un système magnétique est de définir un paramètre d'ordre qui reflète la symétrie magnétique du système. Cette technique consiste à prendre dans la phase un paramètre d'ordre (l'aimantation par exemple) non nul qui devient égal à zéro au-delà du point critique. Pour les systèmes magnétiques qui présentent une transition de phase.

II.2.2. Concepts de la simulation Monte Carlo

II.2.2.1 Estimation

L'estimation de toute quantité observable, telle que l'aimantation ou l'énergie interne, est idéalement calculée en faisant la moyenne de la quantité dans l'espace de phases sur tous les états de spin du système, qui est dans l'ensemble canonique :

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_a Q_a e^{-\beta E_a}}{\sum_a e^{-\beta E_a}} \quad (\text{II.1})$$

où β représente l'inverse de la température du système et E est l'énergie interne qui comprend habituellement les interactions qui régissent le comportement du système, où la somme s'exécute sur tous les états de spin du système. Le nombre d'états est discret dans le cas particulier de spin, mais dans d'autres cas, il peut être continu.

Dans les grands systèmes, le meilleur que nous pouvons faire est la moyenne sur un sous-ensemble d'états, mais cela introduit nécessairement une certaine inexactitude dans le calcul. Les techniques de Monte Carlo fonctionnent en choisissant au hasard un sous-ensemble d'états $\{a_1 \dots a_M\}$ d'une distribution de probabilité p_a que nous spécifions. La meilleure estimation de la quantité Q sera alors donnée par :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{a_i} p_{a_i}^{-1} e^{-\beta E_{a_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{a_j}^{-1} e^{-\beta E_{a_j}}} \quad (\text{II.2})$$

Q_M s'appelle l'estimation de Q . Si le nombre M des états d'échantillonnes augmente, Q_M devient une estimation plus précise de $\langle Q \rangle$, et lorsque $M \rightarrow \infty$, nous avons $Q_M = \langle Q \rangle$. La question à laquelle nous souhaitons répondre maintenant est de savoir comment choisir les états M pour que Q_M soit une estimation précise de $\langle Q \rangle$. En d'autres termes, comment choisir la distribution de probabilité p_a . Le choix le plus simple est de choisir tous les états avec une probabilité égale; en d'autres termes, rendre tous les p_a égaux. En remplaçant ce choix en équation (II.2), il vient :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{a_i} e^{-\beta E_{a_i}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\beta E_{a_j}}} \quad (\text{II.3})$$

Il s'avère cependant que c'est généralement un choix assez médiocre à faire. Dans la plupart des calculs numériques, il est seulement possible d'échantillonner une très petite fraction du nombre total d'états.

Pratiquement, si l'on considère un système réduit dans le modèle d'Ising présenté comme un réseau qui comprend des sites dans lesquels se situent les spins, avec deux états de spin, l'estimation devrait être exécutée sur toutes les configurations. Le nombre de configuration est donc très important, ce qui rend très difficile de calculer les valeurs

moyennes par l'utilisation de techniques standard. Une autre technique basée sur l'échantillonnage aléatoire simple des configurations de spin, donnent en fait une estimation très peu fiable des moyennes requises. C'est parce que la région importante dans le nombre d'état à haute dimension est relativement restreinte de telle sorte qu'elle devient trop rarement touchée par l'échantillonnage aléatoire. La détermination des moyennes requises est étroitement liée aux configurations de spin dans cette région pertinente. Afin de résoudre cette difficulté, une idée est de faire un échantillonnage restreint uniquement à ces configurations importantes. Cette procédure d'échantillonnage est bien connue comme l'échantillon important.

En plus de l'échantillon important, La simulation MC est également basée sur d'autres idées telles que l'ergodicité, la balance détaillée et la probabilité d'acceptation.

II.2.2.2 Échantillon important

Les valeurs moyennes des quantités récupérées par la simulation MC sont calculées sur la base des états que le système suppose au cours du temps. Le système n'assume pas nécessairement tous les états possibles pendant les mesures. Les systèmes réels se comportent comme une sorte de simulation MC pendant leur évolution pour définir leurs propriétés. Les états d'échantillonnage ne sont pas équiprobables, mais sont répartis selon la distribution de Boltzmann. Cette distribution est principalement utilisée pour améliorer l'estimation de la valeur moyenne. Par conséquent, le concept d'échantillon important est de créer une chaîne de Markov appropriée dans laquelle les configurations sont choisies en fonction de leur poids, suivant la probabilité de Boltzmann [47].

Généralement, la simulation MC utilise la chaîne de Markov pour générer au hasard les configurations du système. La transition à une configuration notée b dépend uniquement de la configuration précédente notée a , mais pas de l'ensemble des configurations dans l'espace des états. Cela signifie que la transition, que peut suivre la probabilité $w(a \rightarrow b)$, dans une chaîne de Markov est presque locale dans le temps.

Une chaîne de Markov est construite par une succession d'états qui satisfont la probabilité de Boltzmann. Ce processus de construction de succession, également connu sous le nom de processus de Markov, menant à la distribution de Boltzmann, s'appelle équilibre. L'ergodicité et la balance détaillée sont des idées supplémentaires nécessaires pour réaliser le processus de Markov.

II.2.2.3 Processus de Markov

La partie délicate de l'exécution d'une simulation de Monte Carlo est la génération d'un ensemble aléatoire approprié selon la distribution de probabilité de Boltzmann. Pour commencer, nous ne pouvons pas simplement choisir les états au hasard et les accepter ou les rejeter avec une probabilité proportionnelle à $e^{-\beta E_a}$. Ce ne serait pas mieux que notre schéma original des états d'échantillonnage au hasard; nous finirons par rejeter pratiquement tous les états, car les probabilités pour leur acceptation seraient extrêmement faibles. Au lieu de cela, presque tous les systèmes de Monte Carlo s'appuient sur les processus de Markov comme moteur de génération pour l'ensemble des états utilisés.

Pour nos besoins, un processus de Markov est un mécanisme qui, compte tenu d'un système dans un seul état a , génère un nouvel état de ce système b . Il le fait de façon aléatoire; il ne génère pas le même nouvel état à chaque fois qu'il reçoit l'état initial a . La probabilité de générer l'état b donné à partir de l'état a est appelée probabilité de transition $P(a \rightarrow b)$ de a vers b , et pour une vraie procédure de Markov, toutes les probabilités de transition doivent satisfaire à deux conditions: elle ne doit pas varier au cours du temps, et elle ne doit dépendre que des propriétés des états actuels a et b , et non d'autre état que le système a traversé. Les probabilités de transition $P(a \rightarrow b)$ doivent également satisfaire la contrainte puisque le processus de Markov doit générer un état b lorsqu'il est remis un système dans l'état a . La probabilité de transition $P(a \rightarrow a)$, qui est la probabilité que le nouvel état généré soit identique à l'ancien, ne doit pas être nulle. Cela équivaut à dire qu'il peut y avoir une probabilité limitée, que le processus de Markov restera juste dans l'état a .

Dans une simulation de Monte Carlo, nous utilisons un processus de Markov à plusieurs reprises pour générer une chaîne d'états de Markov. En commençant par un état a , nous utilisons le processus pour générer un nouvel état b , puis nous alimentons cet état dans le processus pour générer un autre c , et ainsi de suite. Le processus de Markov est choisi spécialement car, lorsqu'il fonctionne assez longtemps à partir de n'importe quel état du système, il produira éventuellement une succession d'états qui apparaissent avec des probabilités données par la distribution de Boltzmann. Pour ce faire, nous mettons deux

autres conditions sur notre processus de Markov, en plus de celles spécifiées ci-dessus, les conditions de l'ergodicité et la balance détaillée.

II.2.2.4 Ergodicité

La condition d'ergodicité est que le système peut, à partir d'un état donné, assumer tout état possible après un temps suffisamment long pendant le processus de Markov [48]. La condition d'ergodicité n'est pas satisfaite si toutes les probabilités de transition d'un état donné sont nulles.

II.2.2.5 Balance détaillée

La condition de la balance détaillée garantit que l'équilibre à venir n'est qu'une distribution de Boltzmann et non une autre distribution [49]. Si le système est en équilibre, les probabilités de transition d'un état vers le même état sont égales :

$$\sum_a P_\beta^a W(a \rightarrow b) = \sum_b P_\beta^b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.4})$$

A partir de $W(a \rightarrow b) = 1$, il vient :

$$P_\beta^a = \sum_b P_\beta^b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.5})$$

Pour tout ensemble de probabilités de transition, qui satisfait l'équation II.5 la répartition sera la distribution d'équilibre impliquée par la dynamique des processus de Markov. Cette équation ne garantit pas la distribution de l'état du système. Pour démontrer cela, considérons que les probabilités de transition $W(a \rightarrow b)$ sont les éléments de la matrice de Markov :

$$q_b(t+1) = \sum_a W(a \rightarrow b) q_a(t) \quad (\text{II.6})$$

En notation matricielle, l'équation II.6 est donnée comme suit :

$$Q(t+1) = W.Q(t) \quad (\text{II.7})$$

Si le processus de Markov atteint l'équilibre :

$$Q(\infty) = W.Q(\infty) \quad (\text{II.8})$$

Si le processus de Markov atteint le cycle limite :

$$Q(\infty) = W^n.Q(\infty) \quad (\text{II.9})$$

où n est la taille du cycle.

L'équation II.5 ne garantit donc pas l'équilibre défini par la distribution. Pour surmonter cette difficulté, on impose la condition de balance détaillée donnée par :

$$P_{\beta}^a W(a \rightarrow b) = P_{\beta}^b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.10})$$

Cette condition permet d'éliminer le cycle limite. Lorsque le temps approche à l'infini, $Q(t)$ tend exponentielle vers le vecteur propre correspondant à la plus grande valeur propre. L'équation II.5 peut être écrite comme suit :

$$P = W \cdot P \quad (\text{II.11})$$

À l'équilibre, $Q(t)$ tend vers P alors que le temps s'approche de l'infini. Les systèmes réels satisfont à la condition de la balance détaillée.

Pour que la distribution de Boltzmann soit équilibrée, une condition supplémentaire est donnée par :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{P_{\beta}^b}{P_{\beta}^a} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.12})$$

Les équations II.5 et II.11 sont des conditions nécessaires pour le choix de la transition de probabilité $W(a \rightarrow b)$. L'objectif principal est donc de créer un programme qui construit la chaîne de Markov en fonction des probabilités de transition. Le programme doit fonctionner assez longtemps pour s'assurer que $q_a(t)$ tend à la distribution de Boltzmann P_{β}^a à l'équilibre.

II.2.2.6 Probabilité d'acceptation

Les méthodes standards ne s'appliquent pas aux nouveaux problèmes. De nouveaux algorithmes sont conçus pour des besoins spécifiques et plusieurs processus de Markov peuvent être proposés. L'ensemble exact des probabilités de transition n'est pas nécessairement défini par un algorithme donné. Par conséquent, la probabilité d'acceptation permet de trouver les bonnes probabilités de transition de n'importe quel processus de Markov [50]. Dans ce cas, la condition $W(a \rightarrow a) \neq 0$ est autorisée et répond toujours à la balance détaillée. Ainsi, la probabilité de transition peut être donnée par :

$$W(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b) A(a \rightarrow b) \quad (\text{II.13})$$

où $g(a \rightarrow b)$ est la probabilité de sélection. C'est la probabilité d'obtenir un nouvel état b à partir de l'ancien état a par l'algorithme. $A(a \rightarrow b)$ est la probabilité d'acceptation. C'est la probabilité d'accepter la transition de l'ancien état a vers le nouvel état b . La valeur de probabilité d'acceptation (ou acceptation), est aléatoire entre 0 et 1. Si $A(a \rightarrow b) = 0$, alors $W(a \rightarrow a) = 1$ pour toute transition.

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b) A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a) A(b \rightarrow a)} \quad (\text{II.14})$$

Afin d'éviter la lenteur de l'algorithme, nous admettons généralement l'acceptation près de 1. Le meilleur algorithme est donc celui qui ajoute la probabilité de sélection $g(a \rightarrow b)$ et prend $A(a \rightarrow b) \simeq 1$.

II.3. Modèle d'Ising :

L'étude des propriétés magnétiques est basée sur la réduction des systèmes étudiés en modèles simples constitués de variables discrètes qui représentent les moments dipolaires magnétiques des atomes qui ne peuvent prendre que deux directions, direction ascendante (spin up \uparrow) ou descendante (spin down \downarrow). Par conséquent, les modèles les plus appropriés qui peuvent décrire les propriétés magnétiques en considération sont ceux basés sur des spins discrets tels que le modèle Ising [51-53]. Ce modèle, nommé d'après le physicien Ernst Ising [53]. La différence entre le modèle Ising et le modèle Heisenberg, est que le premier décrit les spins comme dipôles qui ne peuvent avoir que deux directions possibles, en haut ou en bas, tandis que le second permet aux vecteurs de spin de repérer toutes les directions. Le modèle Ising a été utilisé efficacement pour étudier les transitions de phase du réseau carré bidimensionnel qui est le modèle le plus simple pour montrer la transition magnétique. Ce modèle a d'abord été proposé comme un problème par Wilhelm Lenz à son étudiant Ernst Ising pour étudier un réseau magnétique unidimensionnel qui n'a pas de transition de phase [54].

L'aimantation dans le cas d'un composé réel est écrite comme : $m = \langle S \rangle$ est donc unidimensionnel.

Pour un réseau de spin bidimensionnel, l'Hamiltonien d'Ising est donné par :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (\text{II.15})$$

L'Hamiltonien se compose de deux sommes. La première concerne les interactions entre les spins adjacents notés $\langle i, j \rangle$, ce qui signifie que les sites i et j sont les voisins les plus proches. La deuxième somme se réfère à l'énergie résultant d'un champ magnétique externe. D'une manière conventionnelle, la fonction Hamiltonien ne contient que des signes (-) sur ses termes. Cette convention a permis le classement du modèle d'Ising selon le signe du couplage d'échange. Par conséquent, pour:

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

Par conséquent, le modèle d'Ising est ferromagnétique si la configuration pour laquelle les spins voisins les plus proches ont la même direction de polarisation a une probabilité plus élevée. Contrairement, le modèle est antiferromagnétique si la majorité des spins voisins les plus proches est dans une configuration antiparallèle.

Sinon, la convention dans le deuxième terme de l'Hamiltonien fournit la manière dont un spin interagit avec le champ magnétique externe. Par conséquent, pour :

- $H > 0$, le spin S_i a la direction du champ magnétique externe.
- $H < 0$, le spin S_i a la direction opposée du champ magnétique externe.
- $H = 0$, le spin S_i n'est pas influencé par le champ magnétique externe.

Suivant cette classification conventionnelle, il semble que la probabilité de configuration soit le paramètre principal pour décrire le comportement magnétique d'un système dans le cadre du modèle d'Ising. Ainsi, la probabilité de configuration est donnée par la distribution de Boltzmann. Pour un champ magnétique externe égal à zéro ($H=0$), il y a une symétrie dans le système en basculant les spins dans les deux directions (haut \uparrow et bas \downarrow). Cette symétrie est perdue par l'influence du champ externe. Cette brise de la symétrie est habituellement déterminée par le cycle d'hystérésis.

En l'absence d'un champ magnétique externe et en supposant que tous les voisins les plus proches $\langle ij \rangle$ ont la même force de couplage d'échange, le modèle d'Ising peut être simplifié :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j \quad (\text{II.16})$$

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

II.3.1. Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est connu pour sa capacité à être appliqué dans pratiquement tous les cas. Cet algorithme est étroitement lié au choix de l'acceptation $A(a \rightarrow b)$. Il convient de noter qu'il existe deux types de dynamique de simulations MC, dans le premier, un seul spin présente une tentative de retournement à chaque étape MC et, dans le second, tous les spins dans le système présentent une tentative de retournement à chaque étape MC. La deuxième dynamique est encore limitée par la grande taille du système et le temps de calcul qui pourrait être long dans ce cas, bien qu'il donne des résultats plus précis que le premier. La dynamique adoptée, dans le cas de l'application de cet algorithme sur le modèle d'Ising, consiste à faire une seule tentative de retournement à chaque étape MC [55]. Dans ce cas, toutes les probabilités de sélection sont égales, et sont données par :

$$g(a \rightarrow b) = \frac{1}{N} \quad (\text{II.17})$$

où N est le nombre de spins dans le système.

L'équation de la balance détaillée peut donc être écrite de la manière suivante :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b) A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a) A(b \rightarrow a)} = \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.18})$$

$$A(a \rightarrow b) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.19})$$

A_0 déterminé au hasard. L'algorithme est plus efficace pour les grandes valeurs de l'acceptance $A(a \rightarrow b)$.

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

$$A(a \rightarrow b) = \begin{cases} e^{-\beta(E_b - E_a)} & \text{pour } E_b - E_a > 0 \\ 1 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

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

À chaque étape MC, le retournement d'un spin est toujours accepté s'il provoque une perte d'énergie. D'autre part, lorsque le flip est effectué et, par conséquent, le système suppose une nouvelle configuration qui a une énergie plus élevée, la mise à jour doit encore être acceptée avec une certaine probabilité [56]. Par conséquent, un nombre aléatoire uniformément distribué $r : 0 < r < 1$, et si $W \leq r$, la nouvelle configuration est acceptée, sinon, la tentative de retournement est rejetée. Le système conserve son ancienne configuration et une nouvelle tentative de retournement est effectuée pour le prochain retournement. L'algorithme de Metropolis est pratiquement mis en œuvre suite à quelques étapes qui sont présentées.

Pour le modèle d'Ising, dans le cas d'un champ magnétique externe, le nouvel état b est généré à partir de l'ancien état a , les deux états ne diffèrent que par un simple retournement. Certains détails pratiques devraient être respectés lors de la mise en œuvre pratique de l'algorithme de Metropolis :

i) Configuration initiale

En principe, comme on l'a noté précédemment lors de la discussion de la transition d'un état a vers un nouvel état b , l'état initial ne devrait, en aucun cas, influencer le nouvel état. Toutefois, pour atteindre l'équilibre plus rapidement, la configuration initiale doit être choisie correctement.

ii) Sélectionnons les degrés de liberté

Les degrés de liberté, qui peuvent présenter une mise à jour, peuvent être choisis de façon aléatoire ou sur la base d'une permutation aléatoire. Cependant, ils peuvent suivre un certain ordre ; par exemple, ils peuvent être sélectionnés en imposant un simple ordre

séquentiel fixe. Dans certains cas particuliers, les degrés de liberté sont habituellement traités de telle sorte que tous les sites pairs sont mis à jour en premier et ensuite tous les sites impairs. Le choix du programme de mise à jour influence de près la performance quantitative, alors que le même schéma n'affecte pas le comportement qualitatif.

iii) Conditions aux limites

Généralement, on peut distinguer deux types de conditions aux limites : périodiques et libres. Les conditions limites périodiques sont généralement utilisées pour des systèmes infinis de telle sorte que le système se répète régulièrement dans toutes les directions. Bien que des conditions de limites libres soient utilisées pour décrire des systèmes finis tels que des nanoparticules. Dans le cas de systèmes semi-finis comme, les systèmes multicouches, les systèmes de surface et les systèmes à nanomatériaux, les deux conditions aux limites peuvent être utilisées.

iv) Effets de taille finie

Dans les simulations MC, le réseau d'un système est considéré comme un outil numérique encore limité par la capacité de l'ordinateur. Par conséquent, la taille du réseau doit être définie correctement et soigneusement pour imiter les propriétés macroscopiques du système infini. Ainsi, au-dessus de laquelle les grandeurs physiques ne changent pas, est connue sous le nom de limite thermodynamique. Afin de définir cette limite, habituellement, on calcule une moyenne pour plusieurs tailles différentes.

v) Erreurs statistiques

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

L'algorithme de Metropolis sera utilisé dans les chapitres III à VI pour la détermination des propriétés magnétiques de quelques nano-systèmes. Les étapes de calcul sont les suivantes (Figure II.1) :

- 1) On choisit une configuration initiale, par exemple :
 - tous les spins alignés,
 - ou spins aléatoirement distribués
- 2) On choisit un spin, au hasard.
- 3) On envisage comme tentative de mouvement le retournement de ce spin.
- 4) On calcule la différence d'énergie ΔE d'interaction des spins entre la nouvelle configuration avec un spin retourné et la configuration de départ.
- 5) Si $\Delta E \leq 0$ c'est-à-dire que le retournement du spin diminue l'énergie, ou la laisse invariante, on accepte donc la nouvelle configuration.
- 6) Si $\Delta E > 0$:

On tire un nombre η , au hasard, suivant une loi uniforme sur le segment $[0,1[$.

Si $\eta < \exp(-\Delta E/k_B T)$, on accepte la configuration avec spin retourné comme nouvelle configuration. Sinon on la rejette et la configuration à l'étape suivante est identique à la configuration précédente.
- 7) On calcule les grandeurs suivantes : aimantation par spin, susceptibilité par spin, coefficient <Binder cumulant>...
- 8) On réitère.

Organigramme de l'algorithme de Metropolis

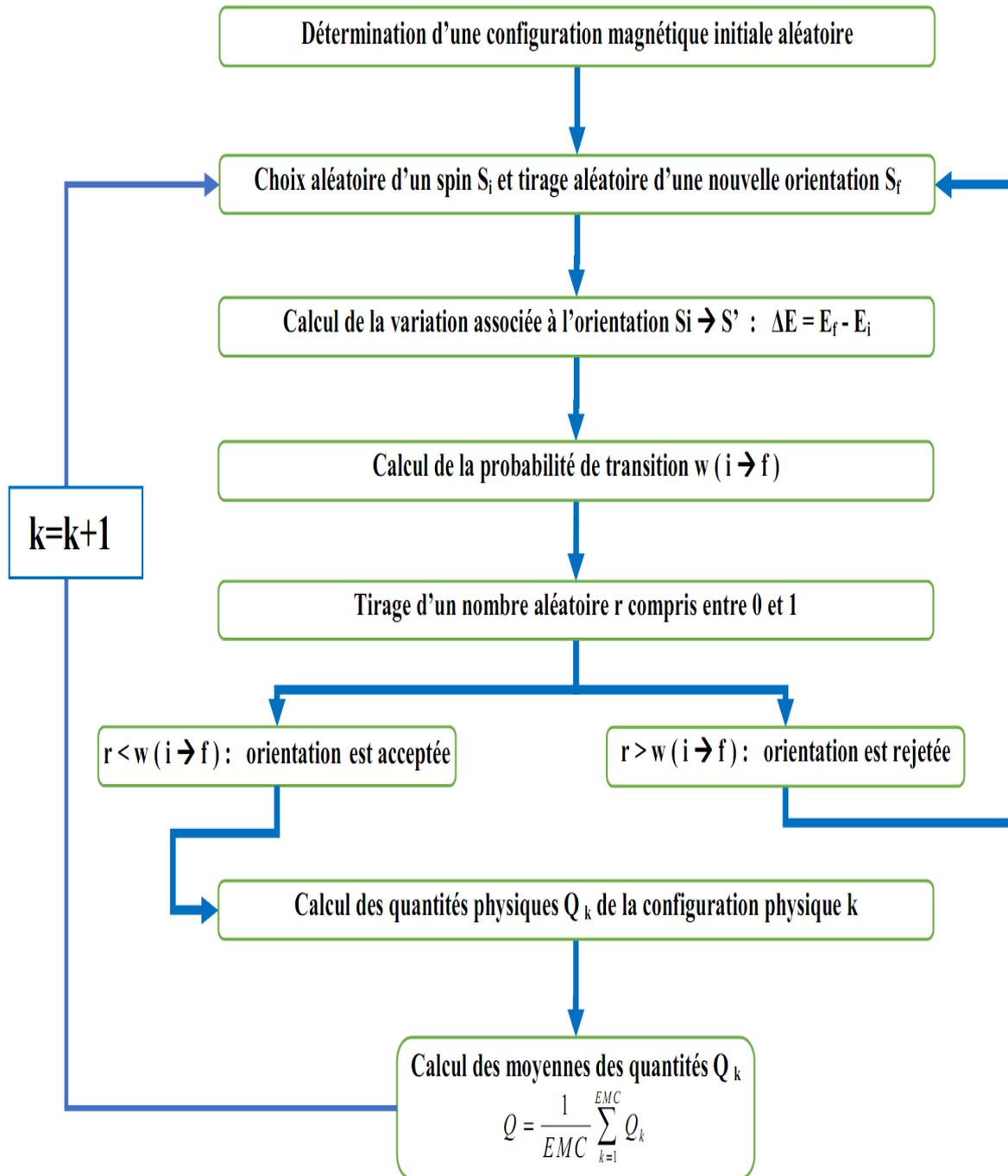


Figure II.1 : Organigramme d'un programme Monte Carlo.

II.3.2. Algorithme de Wolff

Nous présentons ici un algorithme, introduit par U. Wolff en 1989 et qui résout essentiellement le problème du ralentissement critique [57]. Contrairement au cas de Metropolis vu ci-dessus, l'algorithme de Wolff est un algorithme de cluster (où algorithme d'amas), c'est-à-dire qu'un ensemble de spin est retourné dans chaque étape au lieu d'un seul.

Dans l'algorithme de Wolff, un cluster est construit comme suit : on sélectionne un spin de départ initial au hasard et on regarde ses spins voisins. Ceux qui ont le même signe que le spin sélectionné sont ajoutés au cluster avec une probabilité P_{add} , alors qu'ils sont exclus du cluster avec la probabilité $1-P_{add}$ (les spins opposés aux spins sélectionnés sont ignorés). Notre principale préoccupation est l'accomplissement de la condition de la balance détaillée. Considérons deux états a et b qui diffèrent du flip d'un cluster unique. En dehors des amas communs, nous avons pour les probabilités de sélection $g(a \rightarrow b) \propto (1-P_{add})^m$ et $g(b \rightarrow a) \propto (1 - P_{add})^n$, où m et n comptent le nombre de liaisons entre un spin dans le cluster et le même spin à l'extérieur du cluster.

La condition de la balance détaillée s'écrit comme :

$$\frac{p(a \rightarrow b)}{p(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b) A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a) A(b \rightarrow a)} = (1 - p_{add})^{n-m} \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.21})$$

On peut réécrire l'état de la balance détaillée :

$$\frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = \left[(1 - p_{add}) e^{-\beta j} \right]^{n-m} \quad (\text{II.22})$$

Maintenant, si nous choisissons P_{add} comme suit :

$$p_{add} = 1 - e^{-2\beta j} \quad (\text{II.23})$$

Dans ce cas, nous pouvons choisir les rapports d'acceptation toujours égaux à 1 pour toute transition $A(a \rightarrow b) = 1$, c'est-à-dire que le retournement est toujours accepté. Notons que l'équation II.23 implique que les spins sont ajoutés au cluster avec une probabilité dépendante de la température. A des températures élevées, les clusters sont très petits, comprenant typiquement uniquement le spin de départ. Dans la limite de très basses températures, les clusters deviennent aussi grands que le réseau entier. À chaque

pas de temps, le système retourne presque tous les spins entre les états avec des aimantations positives et négatives. Dans les phases de basse et haute température, l'algorithme de Wolff n'est pas très efficace et l'algorithme de Metropolis fonctionne mieux.

II.3.3. Algorithme de Swendsen-Wang

Après les algorithmes de Metropolis et Wolff, l'algorithme le plus important est celui de Swendsen et Wang (1987) [58]. Cet algorithme est très similaire à l'algorithme de Wolff. Swendsen et Wang ont eu l'idée à partir des travaux de Fortuin et Kasteleyn (1972) [59] et de Coniglio et Klein (1980) [60]. L'algorithme de Swendsen-Wang divise tout le réseau en cluster exactement de la même manière que l'algorithme de Wolff, avec la même probabilité P_{add} . Mais alors, au lieu de basculer juste un cluster, tous les clusters sont retournés. L'algorithme de Swendsen-Wang satisfait à la condition d'ergodicité. Ainsi, il est possible de passer d'un état à l'autre d'une seule étape. L'algorithme vérifie également la condition de la balance détaillée, il met à jour l'ensemble du réseau dans chaque étape. En mesurant les temps de corrélation pour cet algorithme, il faut donc les mesurer simplement en nombre d'étapes de Monte Carlo. L'algorithme de Swendsen-Wang est essentiellement le même que celui de Wolff pour les basses températures. Bien au-dessous de T_c , comme pour l'algorithme de Wolff, nous pouvons nous attendre à ce que la performance de l'algorithme de Swendsen-Wang soit similaire à celle de l'algorithme de Metropolis à faible température. À des températures élevées, l'algorithme de Swendsen-Wang tend à répartir le réseau en très petits clusters car P_{add} devient petit. Les clusters seront simplement un spin chacun, et l'algorithme changera tous les spins vers de nouvelles valeurs aléatoires dans chaque étape. C'est aussi ce que l'algorithme de Metropolis fait à haute température, bien que l'algorithme de Metropolis soit encore un peu plus efficace dans ce régime, car il s'agit d'un algorithme plus simple qui nécessite peu d'opérations sur l'ordinateur.

La combinaison des deux derniers points ici implique que le seul régime dans lequel l'algorithme Swendsen-Wang peut s'attendre à surpasser celui de Metropolis est celui proche de la température critique. Ainsi, l'algorithme de Swendsen-Wang est un très bon algorithme pour étudier le modèle d'Ising bidimensionnel proche de son point critique.

Cependant, l'algorithme de Wolff est toujours au moins deux fois plus rapide, car dans l'algorithme de Wolff, chaque spin dans chaque cluster généré est renversé, tandis que les spins dans seulement la moitié des clusters générés sont renversés dans l'algorithme de Swendsen-Wang. En outre, pour les dimensions plus élevées, l'algorithme de Swendsen-Wang a un exposant dynamique significativement plus élevé que l'algorithme de Wolff, ce qui le rend plus lent près de T_c . La raison en est que près de T_c , les propriétés du modèle d'Ising sont dominées par les fluctuations de grands clusters. L'algorithme de Swendsen-Wang, d'autre part, traite tous les clusters de manière égale, quelle que soit leur taille, et donc gaspille beaucoup d'effort sur de petits clusters qui apportent une faible contribution aux propriétés macroscopiques du système pour les grandes tailles de système. Ceci, couplé au fait que l'algorithme de Swendsen-Wang est légèrement compliqué à programmer que l'algorithme de Wolff, rend l'algorithme de Wolff un algorithme de choix.

II.3.4. Algorithme de Niedermayer

Un autre algorithme de cluster a été proposé par Ferenc Niedermayer en 1988 [61]. Sa suggestion est une extension des idées utilisées dans les algorithmes de Wolff et de Swendsen-Wang. Les méthodes de Niedermayer sont très générales et peuvent être appliquées à toutes sortes de modèles. Nous allons simplement considérer leur application dans le modèle d'Ising. Niedermayer a souligné qu'il n'est pas nécessaire de faire les liens avec lesquels nous faisons des clusters uniquement entre les spins qui sont dans la même direction. En général, nous pouvons définir deux probabilités différentes pour mettre des liens entre les sites, l'un pour les spins parallèles et l'autre pour les spins antiparallèles. Niedermayer l'a exprimé d'une façon considérant l'apport énergétique E_{ij} qu'une paire de spins i et j fait à l'Hamiltonien. Dans le cas du modèle d'Ising, par exemple,

$$E_{ij} = -J_{s_i s_j} \quad (\text{II.24})$$

Il a alors écrit la probabilité de créer un lien entre deux spins voisins en fonction de cette énergie $P_{\text{add}}(E_{ij})$. Dans le modèle d'Ising, E_{ij} ne peut prendre que deux valeurs $\pm J$, donc la fonction $P_{\text{add}}(E_{ij})$ ne doit être définie qu'à ces points, mais pour certains des modèles plus généraux, Niedermayer a jugé qu'il doit être défini ailleurs. Tout d'abord, il est clair

que pour tout choix de P_{add} , l'algorithme satisfera à la condition d'ergodicité. Le renversement d'une succession de ces clusters nous permettra clairement de passer d'un état à l'autre dans un nombre fini de transitions, et d'appliquer la condition de la balance détaillée à l'algorithme. Considérons, comme nous l'avons fait dans le cas de l'algorithme de Wolff, deux états de notre système qui diffèrent par le renversement d'un cluster unique. Aux frontières, il existe des paires de spins parallèles et certains antiparallèles. Supposons qu'il y ait m paires de spins parallèles aux liaisons de bord qui seront brisées lors du renversement des paires de clusters et n qui sont des liaisons antiparallèles qui seront renversés. Aucun lien n'est établi entre les spins de l'une de ces paires de bord, et la probabilité que cela se produise soit $[1 - P_{add}(-J)]^m [1 - P_{add}(J)]^n$. Dans le sens inverse, la probabilité correspondante est $[1 - P_{add}(-J)]^n [1 - P_{add}(J)]^m$. De même que dans l'algorithme de Wolff, le coût énergétique de renverser le cluster de l'état a à l'état b est :

$$E_a - E_b = 2J(m - n) \quad (\text{II.25})$$

Ainsi, la généralisation appropriée de la relation du rapport d'acceptation est :

$$\frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = \left[\frac{1 - p_{add}(-J)}{1 - p_{add}(J)} e^{2\beta J} \right]^{n-m} \quad (\text{II.26})$$

Tout choix du rapport d'acceptation $A(a \rightarrow b)$ et $A(b \rightarrow a)$ qui satisfait cette relation satisfera la balance détaillée. Pour le choix de Wolff de P_{add} , nous obtenons des rapports d'acceptation qui sont toujours l'unité, mais Niedermayer a souligné qu'il existe d'autres façons d'y parvenir. En fait, tout ce qu'il faut faire est de choisir P_{add} pour satisfaire $\frac{1 - p_{add}(-E)}{1 - p_{add}(E)} = e^{-2\beta E}$ et nous obtiendrons des rapports d'acceptation qui sont toujours

égaux à 1. La solution de Niedermayer à cette équation est $p_{add}(E) = 1 - e^{\beta(E - E_0)}$ où E_0 est un paramètre libre dont nous pouvons choisir la valeur. Notons cependant que, puisque $P_{add}(E)$ est censé être une probabilité, il n'est pas permis d'être inférieure à zéro. Ainsi, la meilleure expression que nous pouvons écrire pour la probabilité $P_{add}(E_{ij})$ d'ajouter un lien entre les sites i et j est :

$$p_{add}(E_{ij}) = \begin{cases} 1 - e^{\beta(E_{ij} - E_0)} & \text{pour } E_{ij} - E_0 \leq 0 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

En faisant varier le paramètre E_0 , l'algorithme de cluster de Niedermayer inclut comme cas particuliers l'algorithme de Metropolis et l'algorithme de Wolff, et interpole doucement de l'un à l'autre. Le problème avec l'algorithme est que personne ne sait vraiment la valeur que l'on devrait choisir pour E_0 . Niedermayer lui-même a supposé que le choix de Wolff ($E_0 = J$) pourrait ne pas donner les temps de corrélation optimale et que ceux-ci pourraient être obtenus en faisant d'autres choix. Il a donné des preuves préliminaires dans son document de 1988 selon lequel, dans certains cas au moins, une valeur inférieure à E_0 donne un temps de corrélation plus court.

II.3.5. Equilibre et mesures

Le programme de simulation doit fonctionner suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre. Le temps dans ce cas est défini par les étapes MC. Après l'équilibre, on calcule sur une nouvelle période l'estimation des grandeurs physiques. Afin de déterminer l'étape MC à l'équilibre, l'évolution d'une quantité est suivie, par exemple, l'aimantation ou l'énergie interne, ce qui montre que la quantité change d'abord, puis se stabilise à l'équilibre pour afficher uniquement les fluctuations. Dans certains cas, le système reste piégé dans un minimum d'énergie local. Pour éviter cela, recommencer à partir de différentes configurations initiales.

Pour le modèle d'Ising, on peut calculer certaines quantités intéressantes telles que l'aimantation, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique qui sont données par:

- l'aimantation :

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \quad (\text{II.28})$$

- la susceptibilité magnétique :

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

- la chaleur spécifique :

$$C_v = \frac{\beta^2}{N} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (\text{II.30})$$

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

Pour les matériaux réels, il convient de noter que, dans l'Hamiltonien, les couplages d'interaction d'échange et d'autres termes tels que les champs cristallins sont généralement déterminés soit par des moyens expérimentaux ou théoriques. Mais dans la plupart des cas, le matériel en considération est tellement nouveau que les paramètres tels que les couplages et les champs cristallins ne sont toujours pas déterminés ni expérimentalement ni théoriquement. Par conséquent, les propriétés magnétiques sont étudiées selon des paramètres réduits au lieu des paramètres réels. Cette technique fournit des résultats qui décrivent le comportement qualitatif du système étudié sans utiliser les paramètres réels et permettent de prédire les effets de certains paramètres, sur les différentes propriétés telles que la stabilité du magnétisme, et les transitions de phases. En outre, des exposants critiques, qui sont indépendants du système, peuvent également être étudiés selon cette méthode et comparés à la classe d'universalité correspondante.

II.4. Modèle De Potts :

Le modèle de Potts est une classe de modèles similaires au modèle d'Ising, sauf que les spins sur chaque site en réseau peuvent prendre plus de deux valeurs discrètes différentes [62]. Généralement, ces valeurs sont représentées par des nombres entiers positifs commençant à 1, et un modèle de Potts de type q est celui dans lequel chaque spin peut avoir des valeurs entières 1, 2, ... , q . Deux spins adjacents apportent une quantité $-J$ à l'Hamiltonien s'ils ont la même valeur, ou zéro, sinon. l'Hamiltonien peut donc être écrit:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{S_i S_j} \quad (\text{II.31})$$

Ainsi, un lien est formé entre les voisins les plus proches s'ils sont dans le même état. Du point de vue des simulations, ce modèle est également assez simple à simuler. La seule complication est que maintenant, il existe de multiples choix pour la nouvelle orientation à laquelle le spin peut retourner. La manière la plus simple de procéder à une simulation de Monte Carlo consiste à choisir de manière aléatoire $q-1$ les autres états à l'aide d'un générateur de nombres aléatoires, puis de continuer tout comme on l'a fait pour le modèle d'Ising. Encore une fois, on peut construire une table de probabilités de retournement, de sorte que l'algorithme peut être rendu assez efficace. On sait que les

modèles simples de Potts de type q sur les réseaux périodiques ont des transitions de premier ordre pour $q > 4$ en deux dimensions et pour $q > 2$ en trois dimensions. Pour q proches des valeurs critiques, les transitions deviennent très faiblement de premier ordre et il devient assez difficile de distinguer l'ordre de la transition sans avoir préalablement connaissance du résultat correct [63,64]. Ces difficultés sont typiques de celles qui surviennent à d'autres transitions de faible ordre.

II.5. Modèle de Blume-Capel :

Le modèle Blume-Capel correspondant au modèle d'Ising à l'état ferromagnétique à spin 1, avec un couplage d'échange entre les voisins les plus proches sous l'influence du champ cristallin. Il est parmi les modèles en physique statistique les plus étudiés [65,66]. Il a été introduit au départ par Blume pour expliquer la transition de phase magnétique de premier ordre observée dans le dioxyde d'uranium UO_2 , et indépendamment, par Capel en tant que modèle théorique pouvant présenter des transitions de phases magnétiques de premier ordre.

L'Hamiltonien du modèle de Blume Capel est donné par :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \Delta \sum_i S_i^2 \quad (\text{II.32})$$

où Δ est le champ cristallin

Les trois cas particuliers de cet Hamiltonien sont :

- $\Delta = -\infty$: le système est réduit au modèle d'Ising de spin 1/2 qui présente un ordre magnétique $\langle S \rangle \neq 0$ à basses températures.
- $\Delta = 0$: c'est le modèle simple d'Ising avec $S=1$ qui présente aussi un ordre magnétique à basses températures.
- $\Delta = +\infty$: le système est réduit dans le cas où $S=0$ sans ordre magnétique $\langle S \rangle = 0$.

II.6. Modèle de Blume-Emery-Griffiths :

Le modèle de Blume-Emery-Griffiths (1971) est un modèle de spin qui présente une grande variété de phénomènes critiques et multi-critiques [67]. Ce modèle a été introduit au début pour décrire la séparation de phase et la superfluidité dans les mélanges. Par la suite, il a été utilisé pour décrire les systèmes caractérisés par trois états de spin. Il est l'un des rares modèles simples qui donne à la fois la transition de phase du premier ordre et du second ordre. Le modèle Blume-Emery-Griffiths (BEG) est décrit par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 + \Delta \sum_i S_i^2 - H \sum_i S_i \quad (\text{II.33})$$

$\langle ij \rangle$ indique que la somme est restreinte aux sites des voisins les plus proches, Δ et H sont respectivement le champ cristallin et le champ magnétique externe.

II.7. Modèle de Baxter-Wu :

Une autre classe de modèles en réseau simples avec des états discrets sur chaque site implique des couplages multi-spin entre voisins. L'un des exemples les plus simples est le modèle Baxter (1972) [68] qui implique des spins d'Ising sur deux sous-réseaux inter-pénétrants (proche voisin le plus proche) sur un réseau carré; les deux sous-réseaux sont couplés par une interaction de quatre spins (proche plus proche) de sorte que l'Hamiltonien total est :

$$\mathcal{H} = -J_{nnn} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{nn} \sum_{\langle k,l \rangle} \sigma_k \sigma_l - J_{nnn} \sum_{\langle i,j,k,l \rangle} \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l \quad (\text{II.34})$$

où les deux premières sommes sont supérieures à nnn-paires et la dernière somme est supérieure à nnn- paires. Encore une fois, il n'y a qu'un nombre discret d'états possibles impliquant chaque site, c'est-à-dire le nombre de paires de voisins les plus proches et le nombre de quatre paires de spin, de sorte que des tables de probabilités de renversement peuvent être construites. Il existe évidemment des états dégénérés multiples en raison des différentes orientations possibles de chacun des sous-réseaux, de sorte que le paramètre de commande doit être soigneusement construit. Le comportement critique du modèle Baxter est non universel, c'est-à-dire qu'il dépend explicitement des valeurs des constantes de couplage.

II.8. Conclusion :

Nous avons exposé dans ce chapitre, l'essentiel sur le concept et les étapes de la méthode de Monte Carlo, le modèle d'Ising et les algorithmes associés. Le modèle d'Ising permet la détermination des propriétés magnétiques des matériaux telles que l'aimantation et la susceptibilité. L'étude de l'effet du champ cristallin et/ou du champ magnétique externe sur ces grandeurs est aussi possible. La méthode de Monte Carlo qui sera utilisée dans les chapitres suivants, constitue un moyen informatique adéquat dans la compréhension de phénomènes physiques complexes tels ceux rencontrés dans le cas des matériaux ou systèmes magnétiques.

CHAPITRE III :
SIMULATIONS MONTE CARLO D'UNE STRUCTURE
CUBIQUE CENTREE AVEC DES SPINS MIXTES

III.1. Introduction :

Au cours des dernières années, les nanomatériaux magnétiques ont attiré beaucoup d'attention, en raison de leurs excellentes propriétés magnétiques avec leur petite taille [69-71]. Leurs propriétés magnétiques sur des structures cubiques centrées ont été étudiées de manière approfondie et ont reçu une attention particulière [72]. Différentes méthodes de calcul ont été utilisées pour étudier ces matériaux [73,74]. Une propriété intéressante dans ces systèmes magnétiques est la présence d'une température de compensation pour laquelle l'aimantation totale est nulle à une température inférieure à la température critique [75,76].

Dans ce chapitre, notre objectif est d'étudier un nano-système, basé sur une structure cubique centrée, formée de deux spins différents à savoir $S = 7/2$ et $\sigma = 3/2$, par la méthode Monte Carlo avec l'algorithme de Metropolis. Nous nous intéressons dans ce travail aux propriétés magnétiques de ce nano-système en l'absence et en présence d'un champ magnétique externe et d'un champ cristallin. De même l'influence des interactions de couplage sur l'aimantation et la susceptibilité de ce nanomatériau est établie. La température de compensation ainsi que la température critique sont obtenues et discutées. Enfin, le comportement des cycles d'hystérésis d'un tel système est étudié.

III.2. Présentation du système étudié :

Le but de ce travail est d'étudier un nano-système de structure cubique centrée, comme l'illustre la figure III.1.

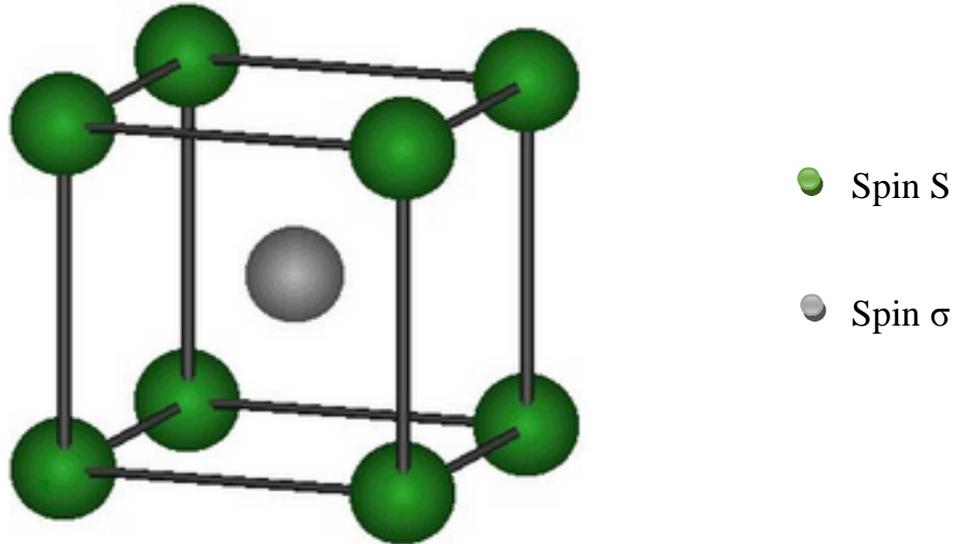


Figure III.1 : Représentation du système étudié.

Nous considérons deux sous réseaux de spins $S = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ et $\sigma = \pm 3/2, \pm 1/2$ dans le modèle de Blume-Capel. L'Hamiltonien qui régit ce système est donné par :

$$\mathcal{H} = -J_{\sigma\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{SS} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{\sigma S} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i S_j - H \sum_j (\sigma_j + S_j) - \Delta \sum_j (\sigma_j^2 + S_j^2) \quad (\text{III.1})$$

où H représente le champ magnétique externe, Δ est le champ cristallin supposé le même subi par tous les spins du système. $J_{\sigma\sigma}$, J_{SS} et $J_{\sigma S}$ sont les paramètres d'interaction d'échange entre les spins σ - σ , S-S et σ -S, respectivement.

Pour réduire le nombre de paramètres utilisés dans notre étude, nous avons divisé l'équation III.1 par le coefficient d'échange $J_{\sigma\sigma}$. Tous nos résultats sont alors divisés par $J_{\sigma\sigma}$.

L'interaction entre deux atomes voisins identiques σ - σ et S-S est ferromagnétique alors que l'interaction entre deux atomes de spins différents σ -S est supposée antiferromagnétique.

Nous utilisons la technique standard de Monte Carlo pour simuler l'Hamiltonien décrit par l'équation III.1. Les conditions aux frontières périodiques sont imposées au système de $N_\sigma=1000$ atomes de spin σ et $N_S=1000$ atomes de spin S . Des configurations sont générées en essayant les deux sous réseaux de manières séquentielles et en flippant les spins. Les flips sont acceptés ou rejetés suivant les exigences de notre algorithme. Nos données sont générées avec $5 \cdot 10^5$ pas Monte Carlo par spin après avoir écarté les 10^5 premières itérations. Nous définissons $\beta=1/k_B T$ et nous supposons que la constante de Boltzmann $k_B=1$.

Les grandeurs considérées sont :

-les aimantations partielles :

$$m_\sigma = \frac{1}{N_\sigma} \sum_i \sigma_i \quad (\text{III.2})$$

$$m_S = \frac{1}{N_S} \sum_j S_j \quad (\text{III.3})$$

-l'aimantation totale :

$$m_{tot} = \frac{1}{2} (m_\sigma + m_S) \quad (\text{III.4})$$

-les susceptibilités partielles :

$$\chi_\sigma = \beta \left(\langle m_\sigma^2 \rangle - \langle m_\sigma \rangle^2 \right) \quad (\text{III.5})$$

$$\chi_S = \beta \left(\langle m_S^2 \rangle - \langle m_S \rangle^2 \right) \quad (\text{III.6})$$

-la susceptibilité totale :

$$\chi_{tot} = \frac{1}{2} (\chi_\sigma + \chi_S) \quad (\text{III.7})$$

III.3. Résultats et discussion :

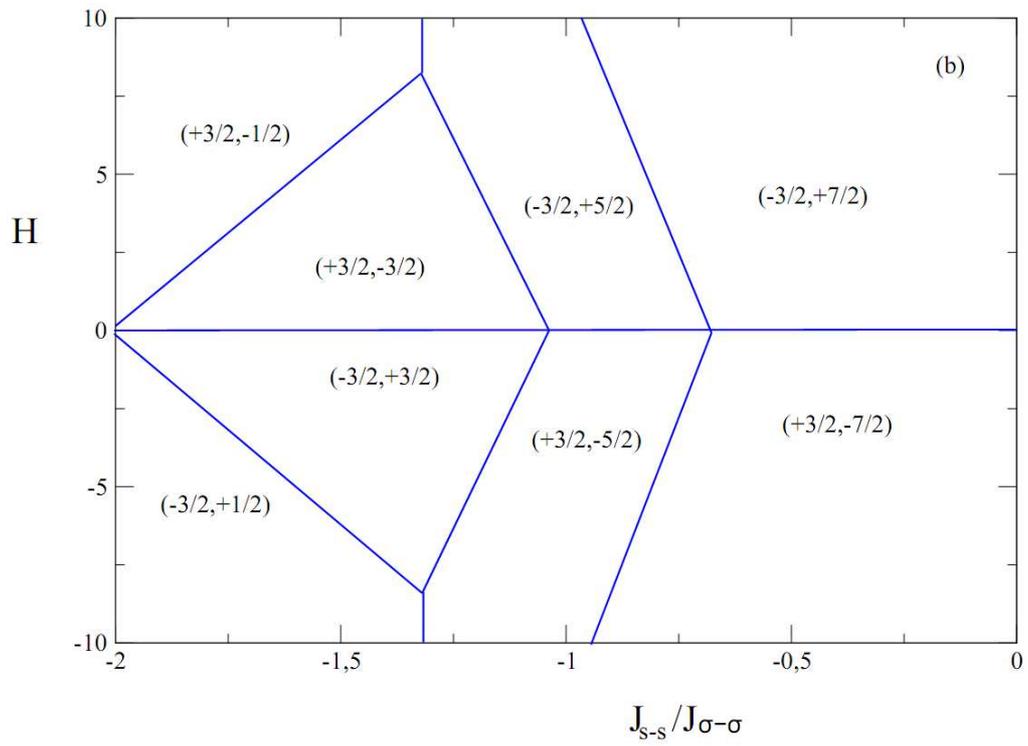
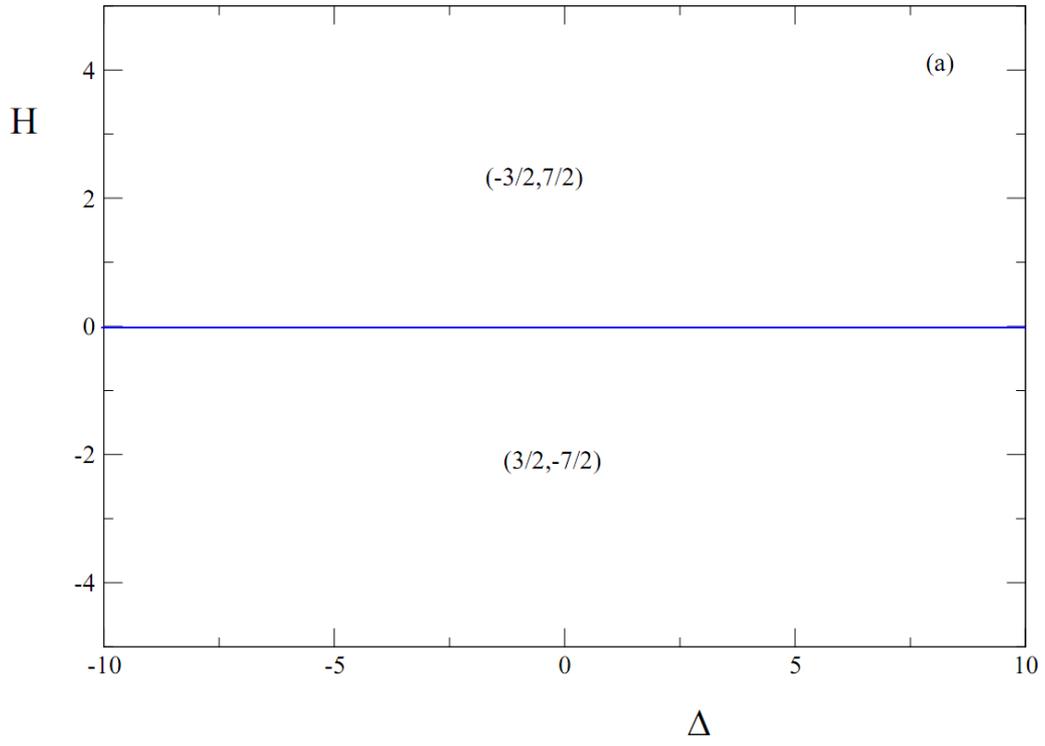
III.3.1. Diagrammes de phases à l'état fondamental :

Nous commençons d'abord par étudier les diagrammes de phases de notre système à l'état fondamental, c'est-à-dire pour une température nulle. En effet, nous discutons ces diagrammes de phases en variant différentes configurations. Les diagrammes correspondants sont présentés sur les figures III.2(a)-(d). Dans un premier temps, nous évaluons l'effet des champs cristallin et magnétique externe. Pour cela, nous présentons le plan (H, Δ) pour les coefficients d'échange $J_{SS}/J_{\sigma\sigma} = 0.1$ et $J_{\sigma S}/J_{\sigma\sigma} = 1.0$. A partir de cette figure, nous déduisons que les seules phases stables sont $(-3/2, +7/2)$ et $(+3/2, -7/2)$.

Pour examiner l'effet des couplage $J_{SS}/J_{\sigma\sigma}$ et $J_{\sigma S}/J_{\sigma\sigma}$ sur les phases stables, en absence du champ cristallin, nous présentons dans le plan $(H, J_{SS}/J_{\sigma\sigma})$ et $(H, J_{\sigma S}/J_{\sigma\sigma})$ les diagrammes de phase correspondant. Ces diagrammes de phases sont illustrés sur les figures III.2b pour $J_{\sigma S}/J_{\sigma\sigma} = 1$ et III.2c pour $J_{SS}/J_{\sigma\sigma} = 0.1$, respectivement. Concernant le premier diagramme, nous en déduisons que huit configurations sont stables à savoir : $(-3/2, +1/2)$; $(+3/2, -1/2)$; $(-3/2, +3/2)$; $(+3/2, -3/2)$; $(+3/2, -5/2)$; $(-3/2, +5/2)$; $(-3/2, +7/2)$ et $(+3/2, -7/2)$. Pour le second diagramme de phase, seulement quatre phases sont stables. Ces phases sont : $(+3/2, -7/2)$; $(-3/2, +7/2)$; $(-3/2, -7/2)$ et $(+3/2, +7/2)$. Nous signalons que ces deux diagrammes de phases présentent une symétrie parfaite de part et d'autre de l'axe $H=0$.

Dans le but de montrer l'effet des coefficients de couplage sur les états stables, en l'absence des champs magnétique externe et cristallin, nous présentons le diagramme de phase dans le plan $(J_{\sigma S}/J_{\sigma\sigma}, J_{SS}/J_{\sigma\sigma})$, comme le montre la figure III.2d. Ce diagramme de phase montre un comportement symétrique par rapport à l'axe $J_{\sigma S}/J_{\sigma\sigma} = 0$.

Dans ce cas, seize configurations sont stables, à savoir : $(+3/2, -1/2)$; $(-3/2, +1/2)$; $(+3/2, -3/2)$; $(-3/2, +3/2)$; $(+3/2, -5/2)$; $(-3/2, +5/2)$; $(+3/2, -7/2)$; $(-3/2, +7/2)$; $(+3/2, +1/2)$; $(-3/2, -1/2)$; $(+3/2, +3/2)$; $(-3/2, -3/2)$; $(+3/2, +5/2)$; $(-3/2, -5/2)$; $(+3/2, +7/2)$ et $(-3/2, -7/2)$.



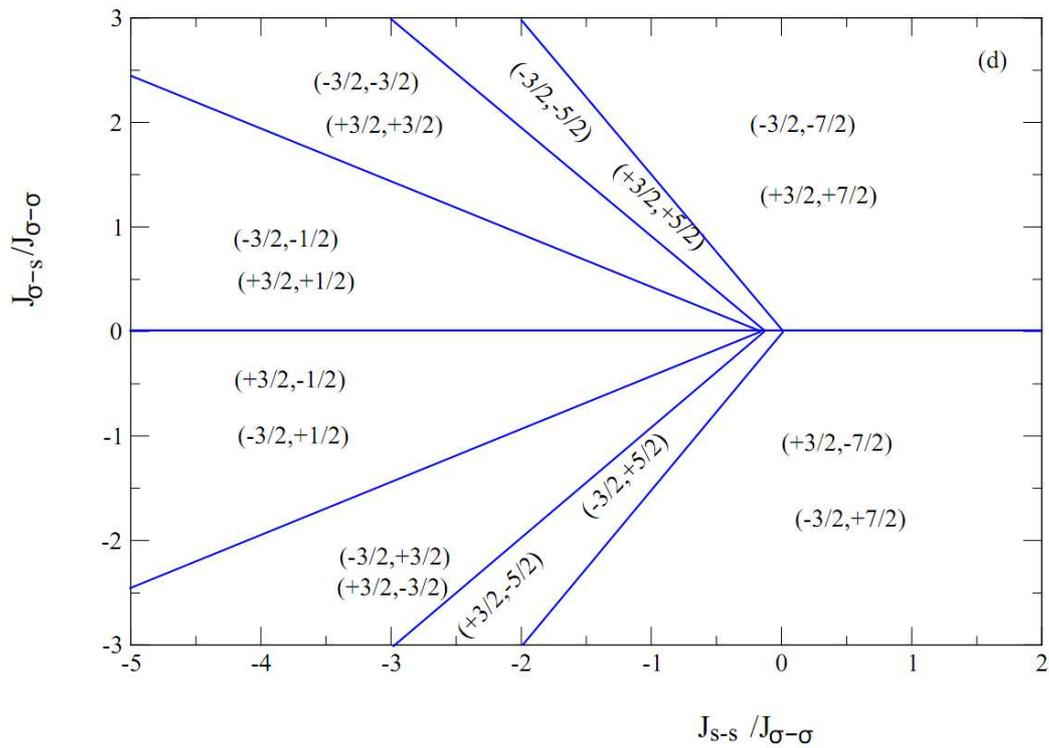
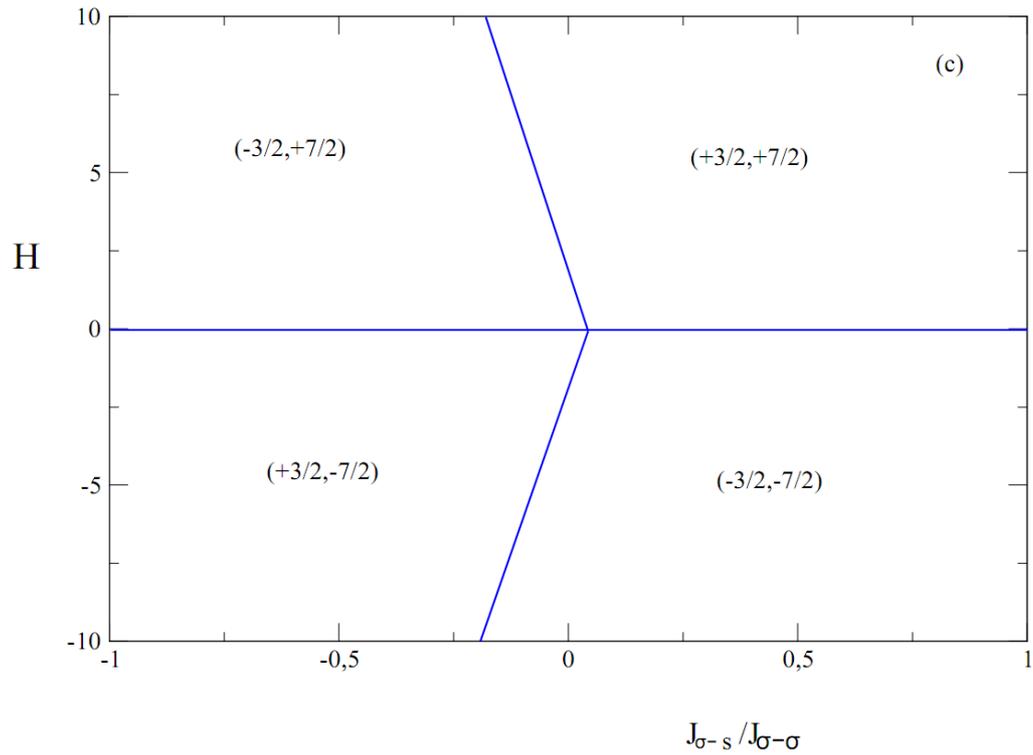


Figure III.2 : Diagrammes de phase de l'état fondamental **(a)** dans le plan (H, Δ) ($J_{SS} = 0,1, J_{\sigma S} = 1,0$). **(b)** dans le plan (H, J_{SS}) ($J_{\sigma S} = 1,0$ et $\Delta = 0$). **(c)** dans le plan $(H, J_{\sigma S})$ ($J_{SS} = 0,1$ et $\Delta = 0$). **(d)** dans le plan $(J_{\sigma S}, J_{SS})$ pour $H=0$ et $\Delta=0$.

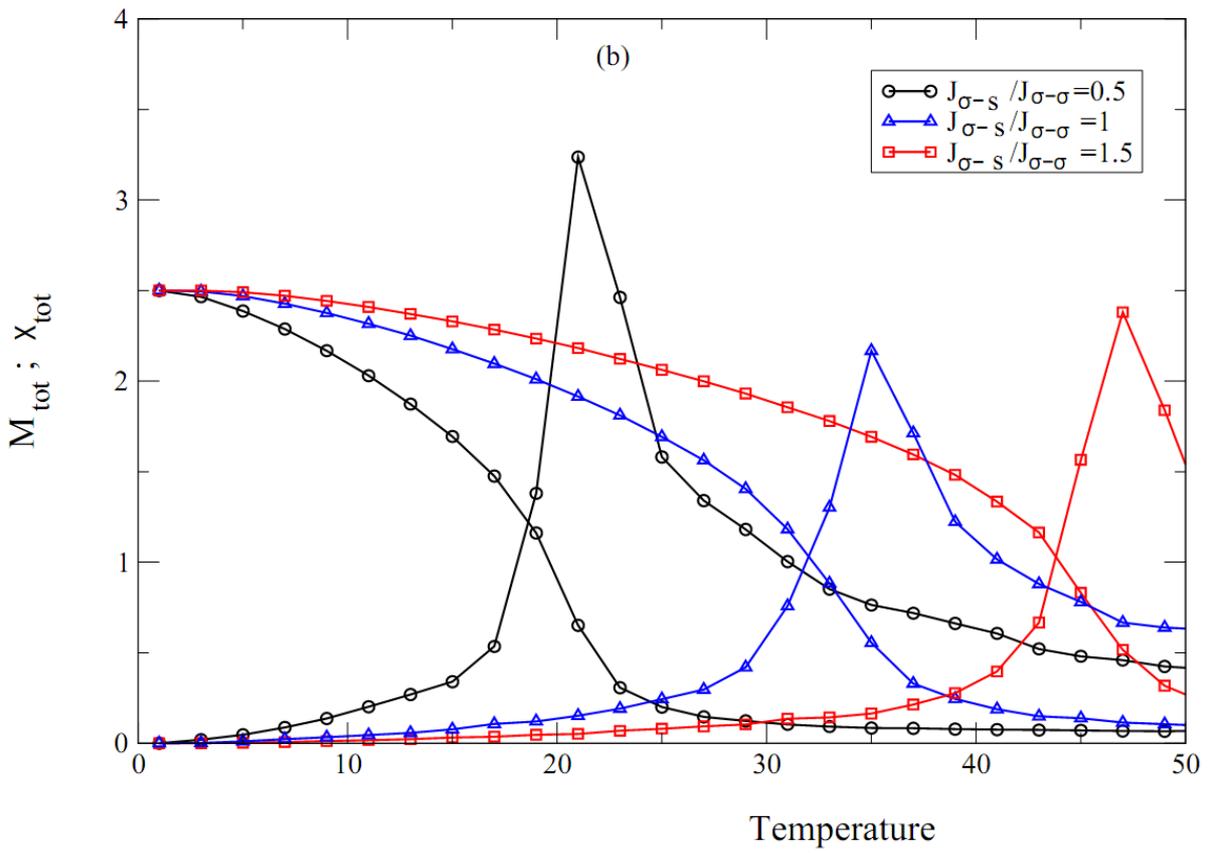
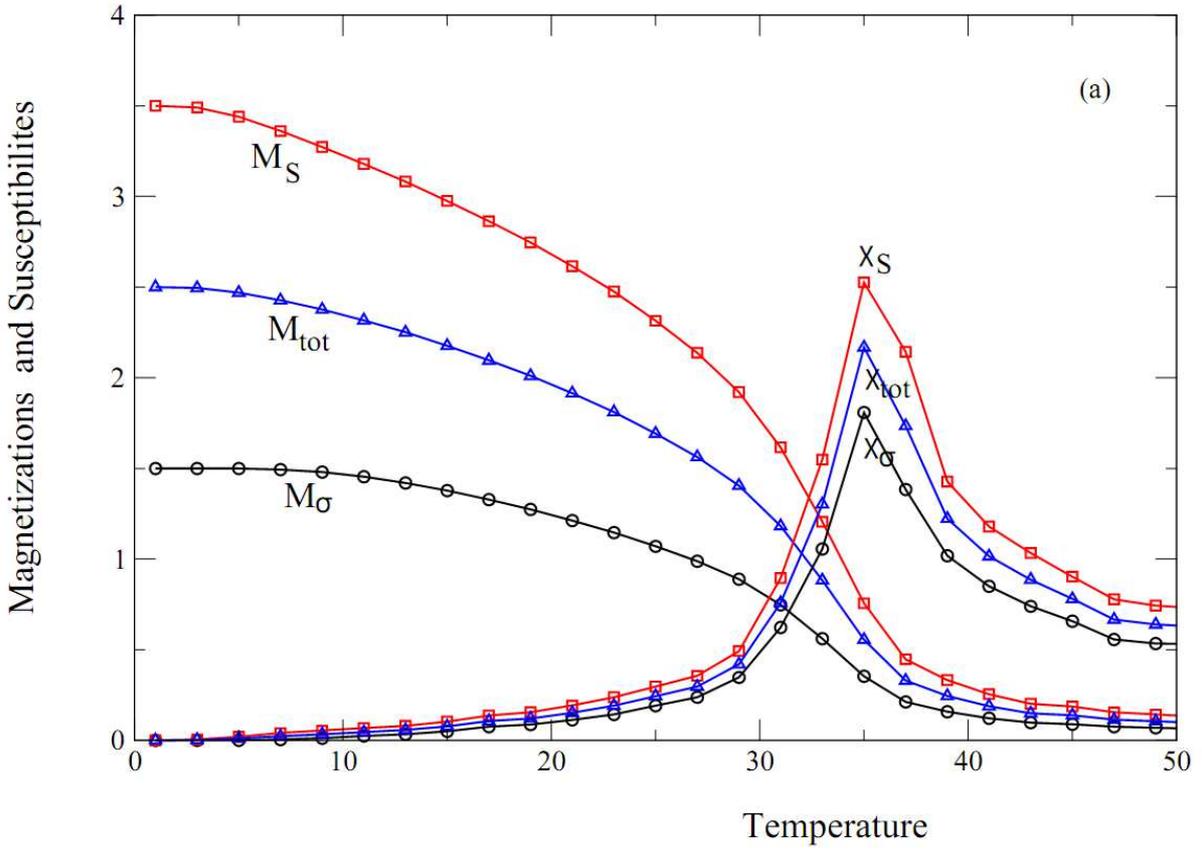
III.3.2. Etude par la méthode Monte Carlo :

Etude de l'aimantation et de la susceptibilité du système cubique centré

Dans cette partie, nous étudions la variation des aimantations et des susceptibilités totales et partielles de la structure cubique centrée en fonction de la température, pour les coefficients d'échange $J_{ss} / J_{\sigma\sigma} = 0.1$ et $J_{\sigma s} / J_{\sigma\sigma} = 1.0$ et en absence du champ cristallin et du champ magnétique externe. Les profils de ces aimantations et de ces susceptibilités sont illustrés sur la figure III.3a correspondant à une taille spécifique de $N_{\text{tot}}=N_S+N_\sigma=2000$ spins, avec $N_S=1000$ et $N_\sigma=1000$ spins. Il est intéressant de noter que les susceptibilités des deux sous réseaux considérés présentent des pics pour les mêmes températures critiques.

Par ailleurs, la figure III.3b montre l'effet du couplage d'échange réduit sur les comportements des aimantations et les susceptibilités en fonction de la température. Nous observons que l'état ferromagnétique et la température critique augmentent avec l'augmentation du paramètre de couplage des spins $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}$ pour $H = 0$, $\Delta = 0$ et $J_{ss} / J_{\sigma\sigma} = 0,1$.

D'autre part, à partir de la figure III.3c, nous décelons l'effet du couplage $J_{ss}/J_{\sigma\sigma}$ sur les aimantations et les susceptibilités totale dans le cas où $H = 0$, $\Delta = 0$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = 1$. Nous notons que la température critique T_C augmente lorsque le couplage $J_{ss}/J_{\sigma\sigma}$ augmente.



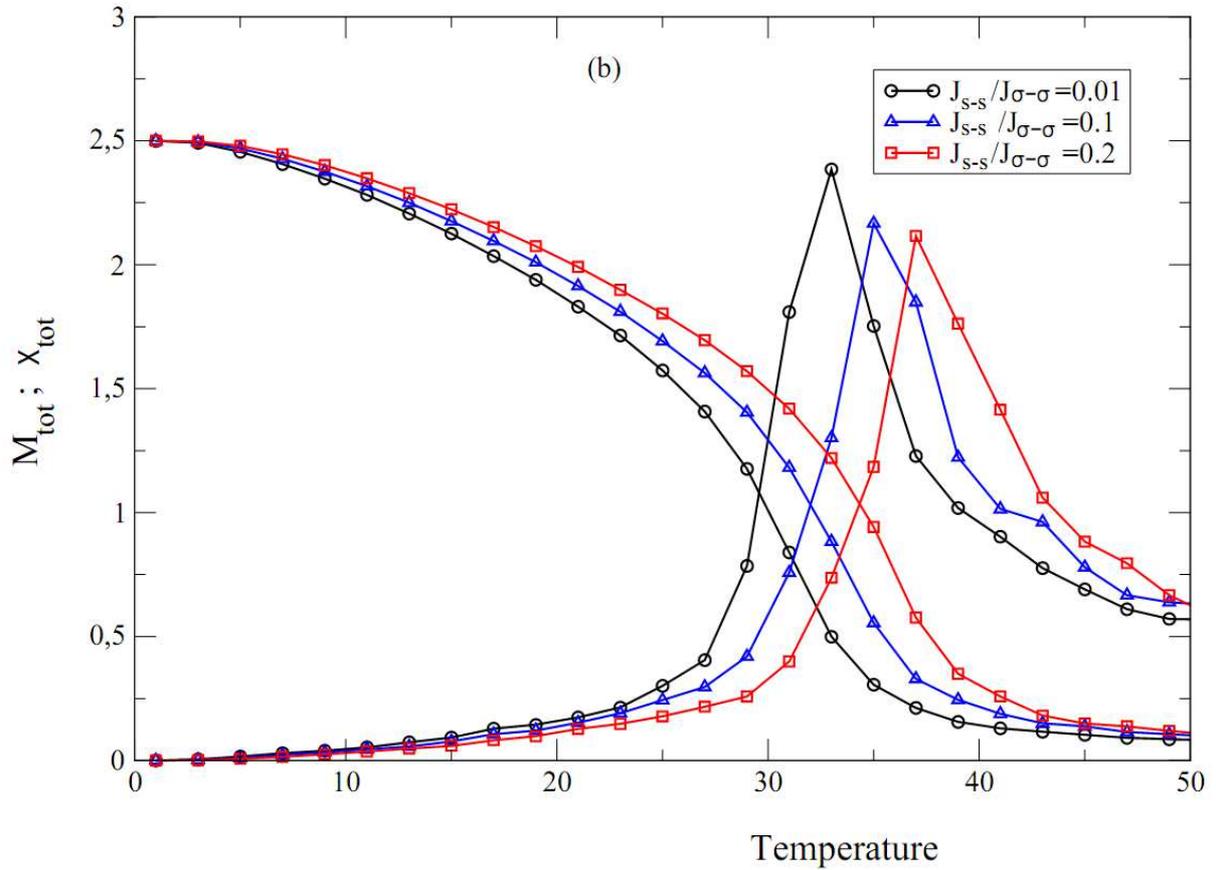
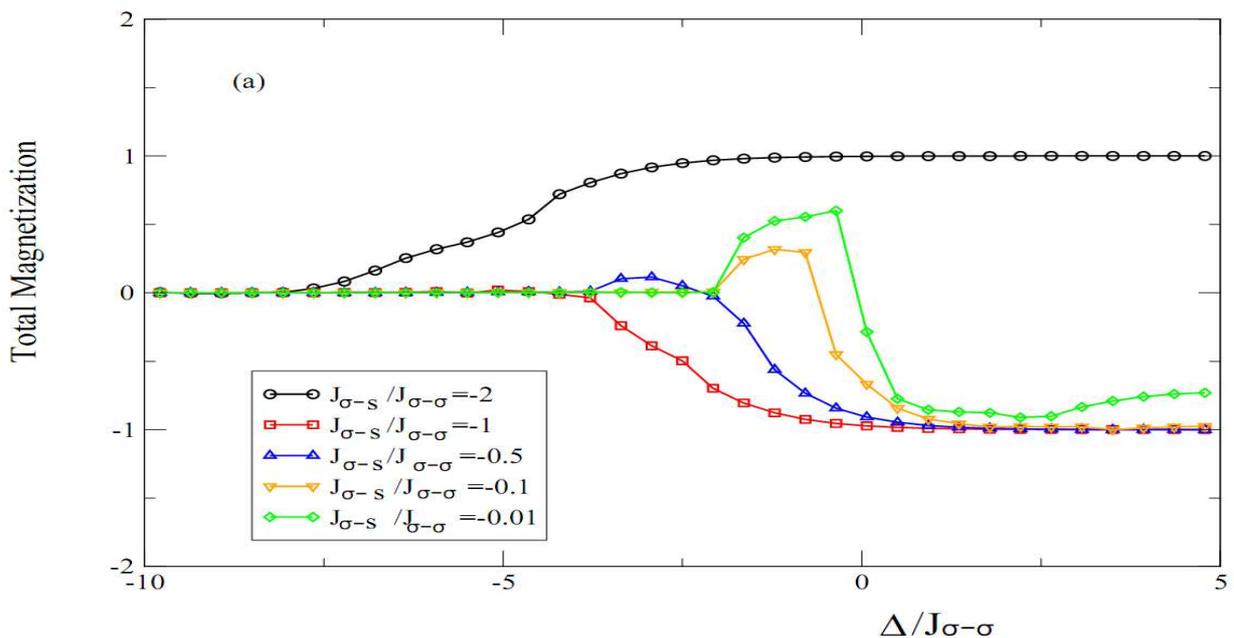


Figure III.3 : **(a)** aimantation totale et partielle en fonction de la température $T/J_{\sigma\sigma}$ pour $J_{ss}/J_{\sigma\sigma}=0,1$, $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = 1,0$. **(b)** aimantation totale pour différentes températures $T/J_{\sigma\sigma}$ ($H = 0$, $\Delta = 0$ et $J_{ss} / J_{\sigma\sigma} = 0,1$). **(c)** aimantation totale par rapport à la température $T/J_{\sigma\sigma}$ pour $H = 0$, $\Delta = 0$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = 1$.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude du cas antiferromagnétique du système en supposant que le couplage réduit entre les spins de nature différente est négatif ($J_{\sigma s} / J_{\sigma\sigma} < 0$). En effet, sur la figure III.4a nous avons mis en évidence l'effet du champ cristallin réduit $\Delta/J_{\sigma\sigma}$ sur l'aimantation totale du système, pour différentes valeurs négatives de la constante de couplage d'échange réduit $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}$, à une température réduite fixe $T/J_{\sigma\sigma} = 5$. Cette figure a été obtenue en absence des champs magnétique externe et cristallin ($H / J_{\sigma\sigma} = 0$ et $\Delta / J_{\sigma\sigma} = 0$). En effet, pour une valeur du couplage réduit $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}$ inférieure ou égale à -2 , l'aimantation totale augmente pour des valeurs de $\Delta/J_{\sigma\sigma}$ comprises entre -7.5 et -1 pour atteindre sa saturation pour une valeur d'environ 1 pour $\Delta/J_{\sigma\sigma} > -1$. Par contre, pour des valeurs

de $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}$ supérieurs à -2, l'aimantation totale décroît pour des valeurs de $\Delta/J_{\sigma\sigma}$ comprises environ entre -4.5 et 0 pour atteindre une valeur de saturation d'environ -1 pour $\Delta/J_{\sigma\sigma}>0$.

Sur la figure III.4b, nous avons représenté le comportement de l'aimantation totale du système en fonction du champ cristallin réduit $\Delta/J_{\sigma\sigma}$ pour différentes valeurs du champ magnétique externe réduit $H/J_{\sigma\sigma}$, pour $J_{ss}/J_{\sigma\sigma} = 0,1$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = -1$. Cette figure montre que pour des valeurs négatives du champ cristallin réduit $\Delta/J_{\sigma\sigma}$, l'aimantation totale augmente avec l'augmentation du champ magnétique externe. Celui-ci n'a donc pas d'effet sur l'aimantation du système dans le cas où $\Delta/J_{\sigma\sigma}>0$. Par contre, la figure III.4c qui donne la variation de l'aimantation totale en fonction de $\Delta/J_{\sigma\sigma}$ pour les différentes valeurs de la température réduite $T/J_{\sigma\sigma}$ pour $H/J_{\sigma\sigma} = 0$, $J_{ss}/J_{\sigma\sigma} = 0.1$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = -0.1$, montre que l'effet de la température n'est ressenti que quand $\Delta/J_{\sigma\sigma}>0$. En effet, pour des valeurs positives de $\Delta/J_{\sigma\sigma}$, l'aimantation totale diminue pour les faibles températures ($T/J_{\sigma\sigma}$ inférieure ou égale à 5) et augmente pour des températures réduites $T/J_{\sigma\sigma}$ supérieures à 5. La saturation de l'aimantation globale est atteinte pour des valeurs du champ cristallin réduit voisines de 2.



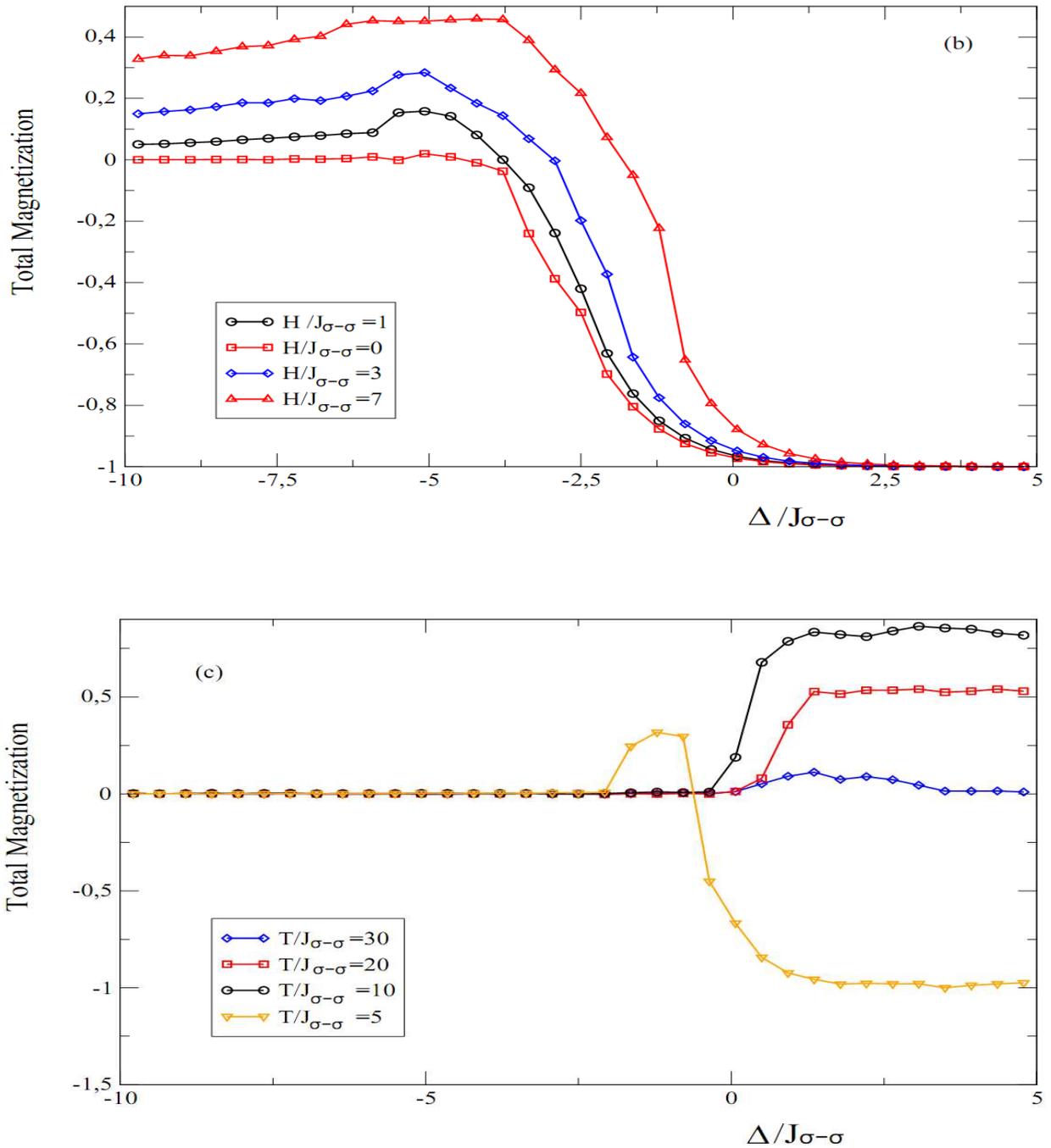


Figure III.4 : Aimantation totale pour différentes valeurs du champ cristallin réduit $\Delta/J_{\sigma\sigma}$ (a) pour différentes valeurs de la constante de couplage d'échange réduit $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}$ pour $T/J_{\sigma\sigma} = 5$, $H/J_{\sigma\sigma} = 0$ et $\Delta/J_{\sigma\sigma} = 0$. (b) pour différentes valeurs du champ magnétique externe réduit $H/J_{\sigma\sigma}$ ($J_{ss}/J_{\sigma\sigma} = 0,1$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = -1$). (c) pour différentes valeurs de la température réduite $T/J_{\sigma\sigma}$ pour $H/J_{\sigma\sigma} = 0$, $J_{ss}/J_{\sigma\sigma} = 0,1$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = -0,1$.

Détermination des cycles d'hystérésis :

Nous présentons sur la figure III.5 les cycles d'hystérésis du système étudié pour différentes valeurs de la température réduite et pour $\Delta/J_{\sigma\sigma}=0$, $J_{ss}/J_{\sigma\sigma}=0.1$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}=1$. D'après la topologie de la figure III.5, nous remarquons l'existence de trois boucles d'hystérésis pour les faibles températures et trois paliers correspondants à trois configurations du système dépendants de la valeur du champ magnétique externe. Ces boucles disparaissent quand la température atteint sa valeur critique.

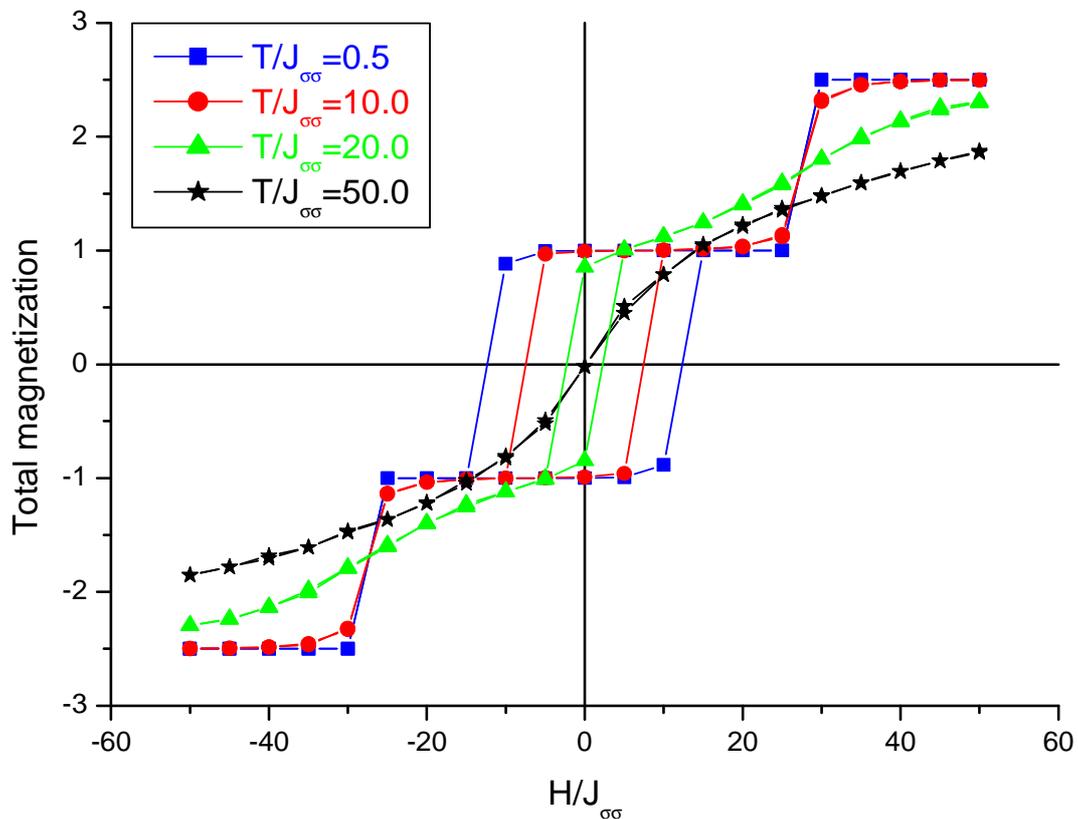
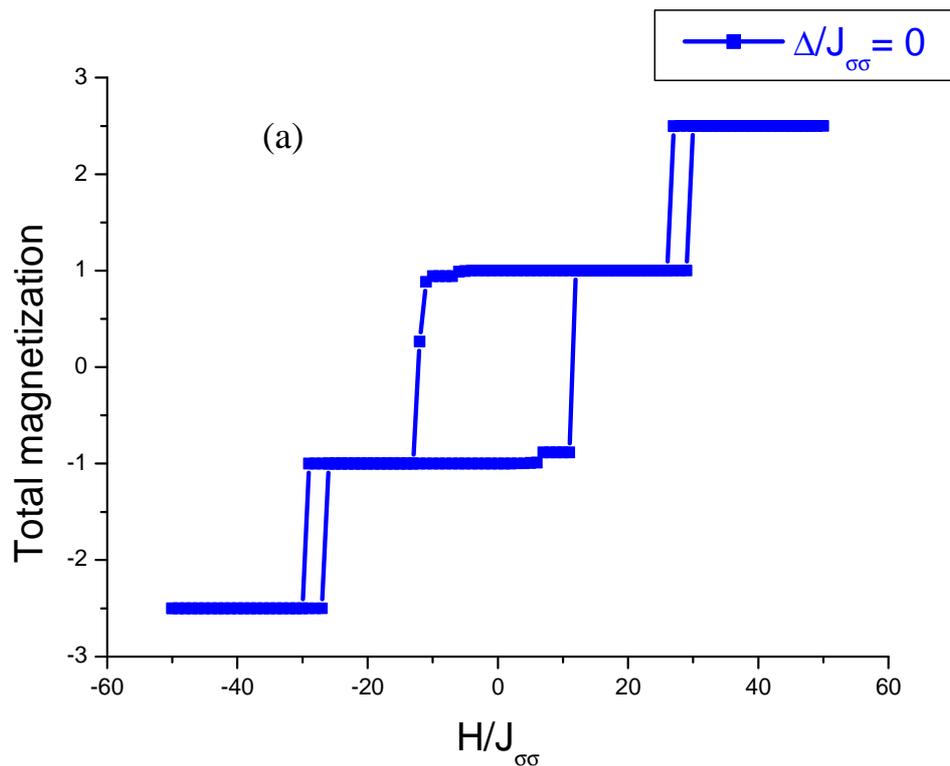
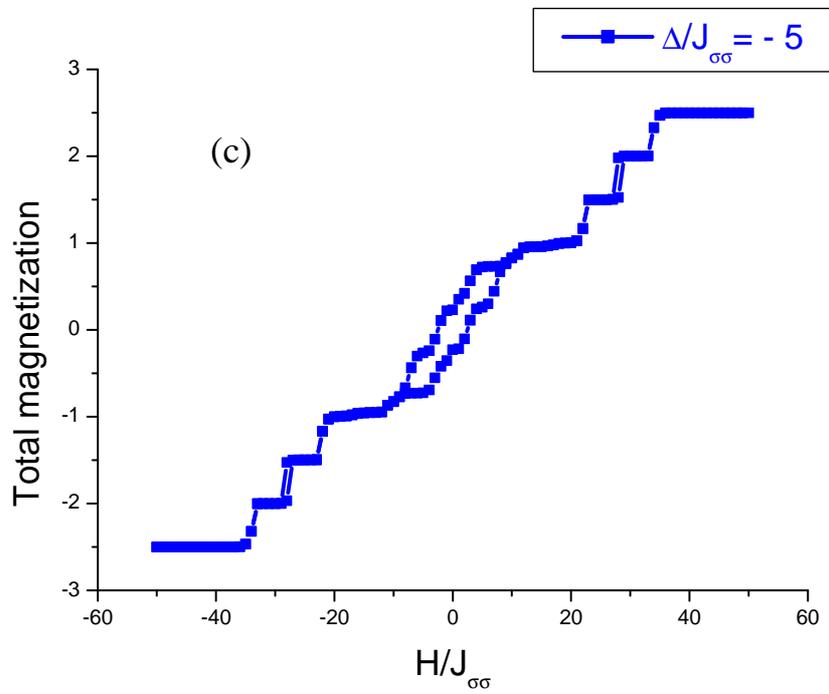
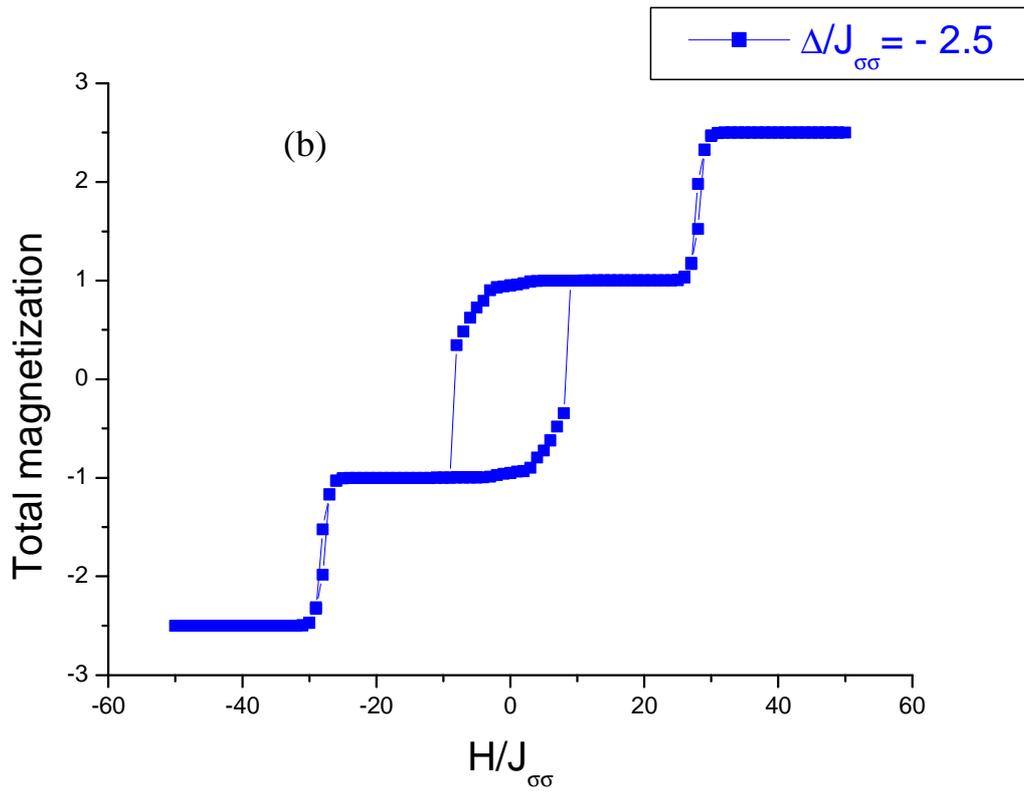


Figure III.5 : Cycle d'hystérésis pour différentes valeurs de température réduite $T/J_{\sigma\sigma}$ pour $\Delta/J_{\sigma\sigma} = 0$, $J_{ss} / J_{\sigma\sigma} = 0.1$ et $J_{\sigma s} / J_{\sigma\sigma} = 1.0$.

Enfin, les figures III.6a à III.6d illustrent l'effet du champ cristallin sur le comportement des aimantations totales en fonction du champ magnétique externe pour $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma} = 0.5$, $J_{ss}/J_{\sigma\sigma} = 0.1$ et $J_{\sigma s} / J_{\sigma\sigma} = 1$. Il est évident que la présence d'un champ cristallin important ($\Delta/J_{\sigma\sigma} < 0$) donne naissance à de nouveaux paliers qui correspondent à de nouvelles configurations du système.





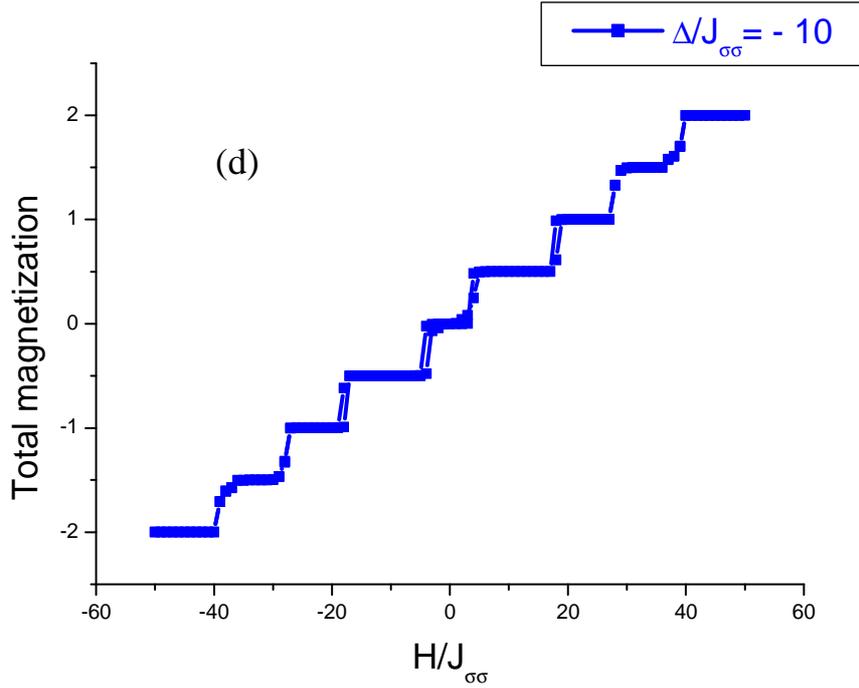


Figure III.6 : Cycle d'hystérésis pour différentes valeurs du champ cristallin réduit $\Delta/J_{\sigma\sigma}$: **(a)** $\Delta/J_{\sigma\sigma}=0$, **(b)** $\Delta/J_{\sigma\sigma}=-2.5$, **(c)** $\Delta/J_{\sigma\sigma}=-5$ et **(d)** $\Delta/J_{\sigma\sigma}=-10$ pour $J_{ss}/J_{\sigma\sigma} = 0.1$ et $J_{\sigma s} / J_{\sigma\sigma} = 1$.

III.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié un système basé sur une structure cubique centrée, pour deux sous réseaux de spins respectifs $S = 7/2$ et $\sigma = 3/2$. A l'état fondamental, les diagrammes de phases ont montré que dans le plan (H, Δ) le système présente uniquement deux phases stables, dans le plan $(H, J_{ss}/J_{\sigma\sigma})$ le nombre de phases stables est huit, dans le plan $(H, J_{ss}/J_{\sigma\sigma})$ quatre phases sont stables, alors que dans le plan $(J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}, J_{ss}/J_{\sigma\sigma})$ le nombre de phases stables devient important et atteint seize. Par ailleurs, l'étude par la méthode de Monte Carlo a montré que les aimantations et les susceptibilités de chaque sous réseau de la structure cubique centrée présentent les mêmes températures critiques pour des valeurs données des coefficients de couplage $J_{ss}/J_{\sigma\sigma}$ et $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}$, en absence des

champs cristallin et magnétiques externes. Par contre, une augmentation des coefficients de couplage $J_{ss}/J_{\sigma\sigma}$ et/ou $J_{\sigma s}/J_{\sigma\sigma}$ conduit à une augmentation de la température critique du matériau. Nous avons aussi montré que l'aimantation totale du système atteint sa saturation pour des valeurs importantes du champ cristallin en absence du champ magnétique externe. D'autre part, le nombre de boucles dans les cycles d'hystérésis augmente pour des faibles températures et quand le champ cristallin augmente.

CHAPITRE IV :
ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES D'UN
NANOMATERIAU SPHERIQUE DILUE

IV.1. Introduction :

Les nanomatériaux sphériques ont attiré beaucoup d'attention au cours des dernières décennies en raison de leurs excellentes propriétés magnétiques et de leur petite taille [77,78]. En effet, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux se sont intéressés aux caractéristiques magnétiques des systèmes tels que les nanosphères, les nanotubes et les nano-cubes en utilisant différentes méthodes [78]. Vasilakaki et al. [79-82] ont étudié en détail les propriétés de transition magnétique des nanomatériaux antiferromagnétiques-ferrimagnétiques de type core-shell par simulation Monte Carlo (MC) en utilisant l'algorithme de Metropolis. Une propriété importante dans ces systèmes magnétiques est l'existence d'une température de compensation pour laquelle l'aimantation totale devient nulle à une température inférieure à la température critique (cas de superparamagnétisme) [83-85]. Wang et al. [86] ont déterminé le diagramme de phases des nanomatériaux avec des structures cubiques.

Ce chapitre, présente les propriétés magnétiques d'un nano-système sphérique de type core-shell par la simulation MC en utilisant l'algorithme de Metropolis, la partie shell étant diluée. Ces propriétés magnétiques sont déterminées en fonction de la probabilité de présence d'atomes non magnétiques dans la partie shell (impuretés) et des paramètres de couplage entre spins.

IV.2. Modèle et présentation du nano-système étudié :

Nous nous intéressons au modèle sphérique de Blume-Capel ferrimagnétique de type core-shell. Ce nano-système est localisé sur la structure cubique simple et se compose de deux sphères concentriques de rayons R_C et R_S ($R_C < R_S$) comme le montre la figure IV.1. Dans la partie core ($r \leq R_C$), le spin est $\sigma = \pm 3/2, \pm 1/2$ et

pour la partie shell ($R_C < r \leq R_S$), le spin est $S = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$. Le couplage entre les spins de même nature est ferromagnétique alors que celui d'interface est antiferromagnétique. Dans la partie shell, la probabilité d'occupation des sites par les atomes magnétiques est p , tandis que celle des sites remplis par les atomes non magnétiques est $q=1-p$ [87].

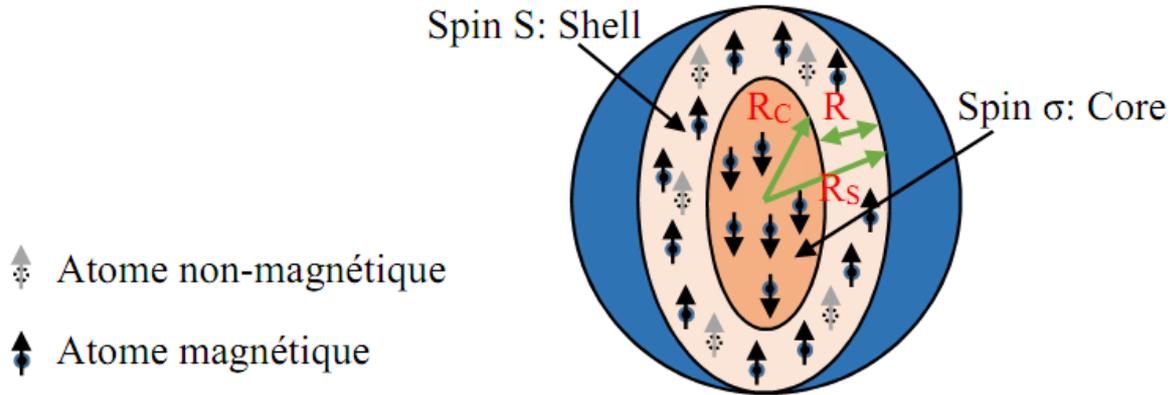


Figure IV.1 : Représentation d'un nano-système de type core-shell.

L'Hamiltonien qui décrit le système est donné par :

$$\mathcal{H} = -J_C \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_S \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_i \varepsilon_j S_i S_j - J_{\text{int}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \varepsilon_j S_j - H \sum_j (\sigma_j + \varepsilon_j S_j) - \Delta \sum_j (\sigma_j^2 + \varepsilon_j S_j^2) \quad (\text{IV.1})$$

J_C , J_S et J_{int} sont respectivement les coefficients de couplage entre les spins σ - σ , S - S et σ - S . La notation $\langle i,j \rangle$ désigne les proches voisins entre les spins σ et S .

Le coefficient ε_j prend la valeur 1 si le site j est magnétique et 0 si ce site est non magnétique.

Le nano-système considéré a un rayon de la partie core $R_C = 6$ qui correspond à un nombre de spins $N_C = 925$. L'épaisseur de la partie shell $R_S - R_C = 2$ correspondant à un nombre de spins égal à $N_S = [p \times 1184]$. Le nombre total de spins dans le nano-système est donc : $N = N_C + N_S$.

Nos données ont été générées avec 10^5 étapes de Monte Carlo par spin. Les conditions aux frontières libres sont appliquées dans toutes les directions.

Nous considérons les grandeurs suivantes :

-les aimantations partielles :

$$m_c = \frac{1}{N_c} \sum_i \sigma_i \quad (\text{IV.2})$$

$$m_s = \frac{1}{N_s} \sum_j \varepsilon_j S_j \quad (\text{IV.3})$$

-l'aimantation totale :

$$m_{tot} = \frac{1}{2} (m_c + pm_s) \quad (\text{IV.4})$$

IV.3. Résultats et discussion :

IV.3.1. Diagrammes de phases à l'état fondamental

Le point de départ de notre travail réside dans la détermination des diagrammes de phase du nano-système étudié à l'état fondamental ($T=0$), par calcul et comparaison des $8 \times 4 = 32$ configurations d'énergie possibles. Ces diagrammes de phases sont établis dans différents plans et sont illustrés sur les figures Les figures IV.2(a)-(c)

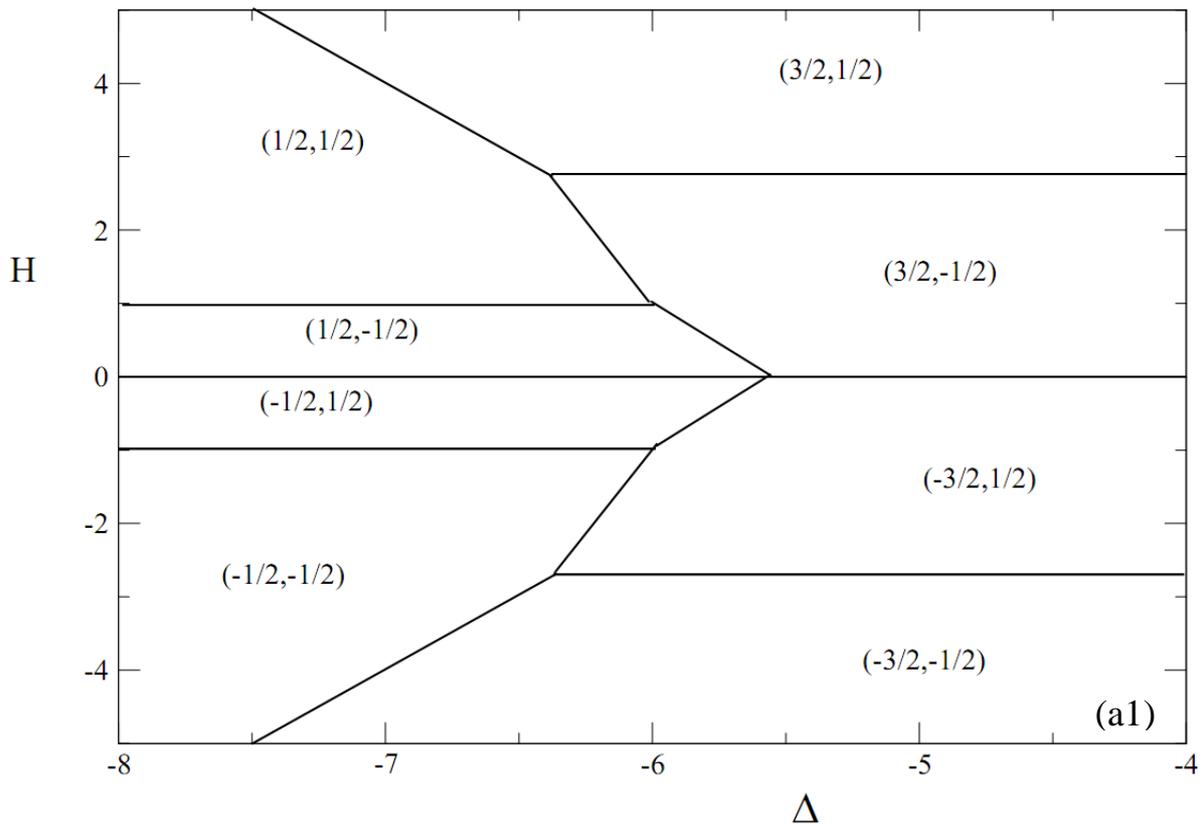
Dans un premiers temps, nous nous sommes intéressés au diagramme de phases dans le plan (H, Δ) , dans le cas où $J_c=1$, $J_s = 0.1$ et $J_{int} = -1.0$, comme le montrent les figures IV.2a1 et IV.2a2. Ce diagramme de phase montre que vingt-quatre configurations d'énergie sont stables, à savoir : $(-1/2, -1/2)$; $(-3/2, -1/2)$ $(-1/2, 1/2)$; $(-3/2, 1/2)$; $(1/2, -1/2)$; $(3/2, -1/2)$; $(1/2, 1/2)$; $(3/2, 1/2)$; $(-3/2, 1/2)$; $(-3/2, -1/2)$; $(-3/2, -3/2)$; $(-3/2, -5/2)$; $(-3/2, -7/2)$; $(-3/2, 3/2)$; $(-3/2, 5/2)$; $(3/2, -7/2)$; $(3/2, 1/2)$; $(3/2, -1/2)$; $(3/2, 3/2)$; $(3/2, 5/2)$; $(3/2, 7/2)$; $(3/2, -3/2)$; $(3/2, -5/2)$; $(-3/2, 7/2)$.

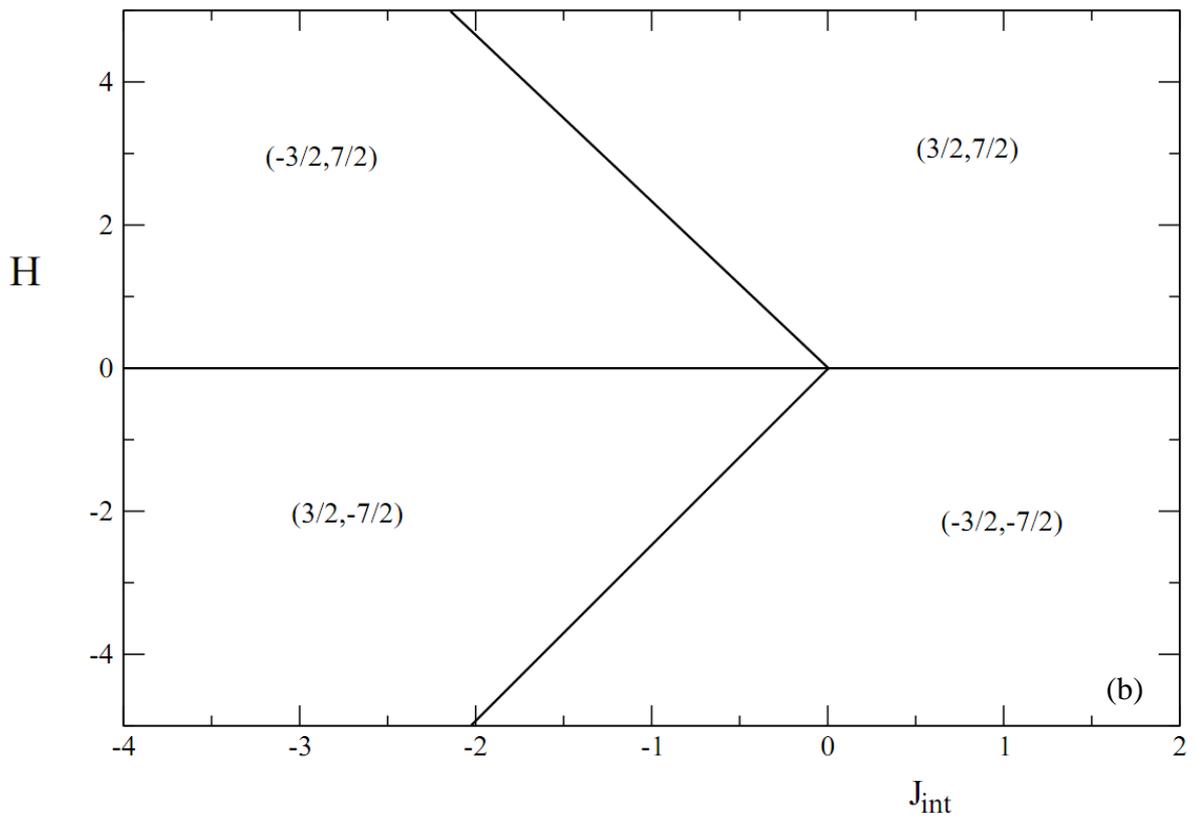
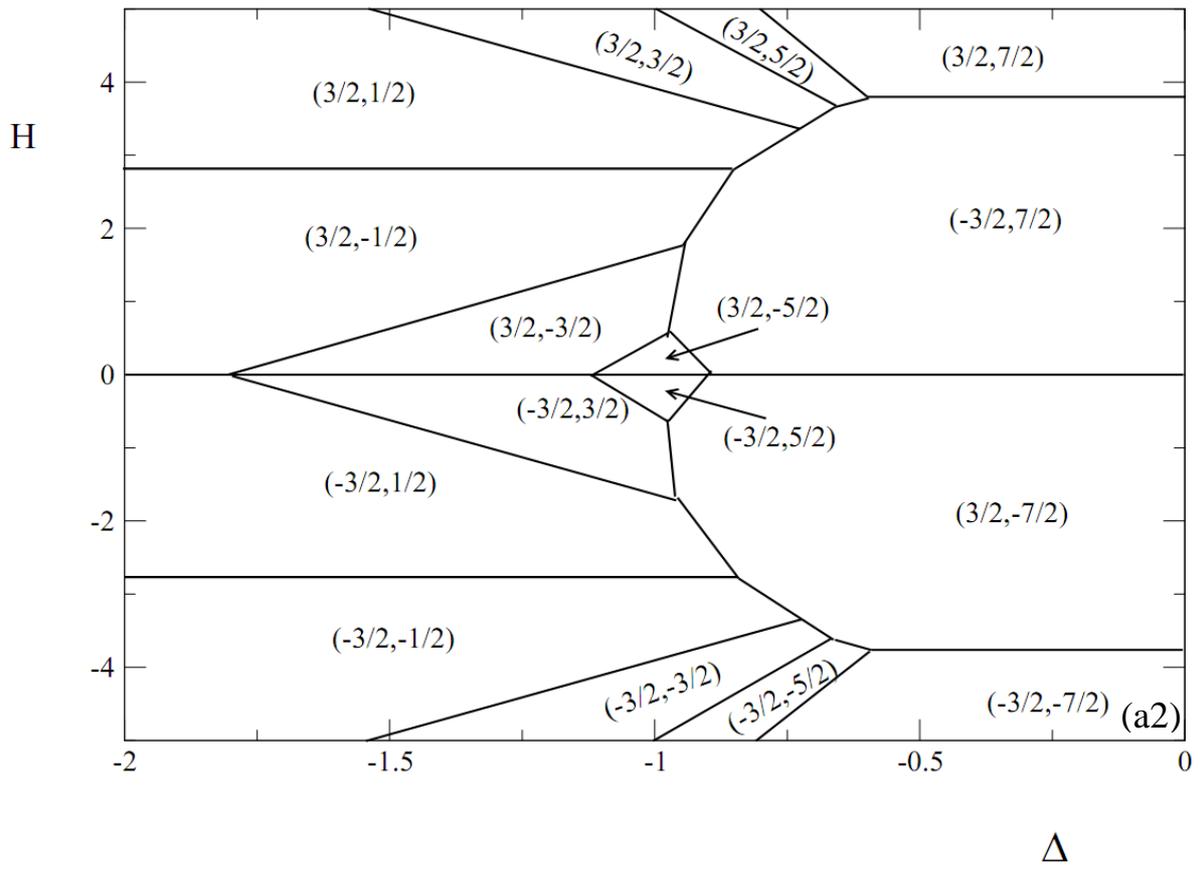
Dans le but d'étudier l'effet du coefficient de couplage à l'interface core-shell J_{int} en absence du champ cristallin et pour $J_c=1$ et $J_s=0.1$, nous présentons le diagramme de phases correspondant sur la figure IV.b. Dans ce cas, le système

révèle l'existence de quatre phases stables. Ces phases sont : $((-3 / 2, 7 / 2)$; $((3 / 2, 7 / 2)$; $((3/2, -7 / 2)$; $((-3 / 2, -7 / 2))$.

Finalement, pour étudier l'effet du coefficient de couplage entre spins dans la partie shell, nous avons illustré, sur la figure IV.2c, le diagramme de phase du système à l'état fondamental dans le plan (H, J_s) , en absence du champ cristallin, pour $J_C=1$ et pour $J_{int}=-1$. Cette figure montre la présence de seize phases stables, à savoir : $((-3 / 2, -1 / 2)$; $((-3 / 2, 1 / 2)$; $((3/2, -1/2)$; $((3 / 2, 1 / 2)$; $((-3/2, -3/2)$; $((-3/2, -5/2)$; $((-3/2, -7/2)$; $((-3/2, 3/2)$; $((-3/2, 5/2)$; $((3/2, -7 / 2))$; $((3/2, 3/2)$; $((3/2, 5/2)$; $((3/2, 7/2)$; $((3/2, -3/2)$; $((3/2, -5/2)$; $((-3/2, 7/2))$).

Nous signalons que tous les diagrammes de phases étudiés présentent une parfaite symétrie par rapport à l'axe $H=0$.





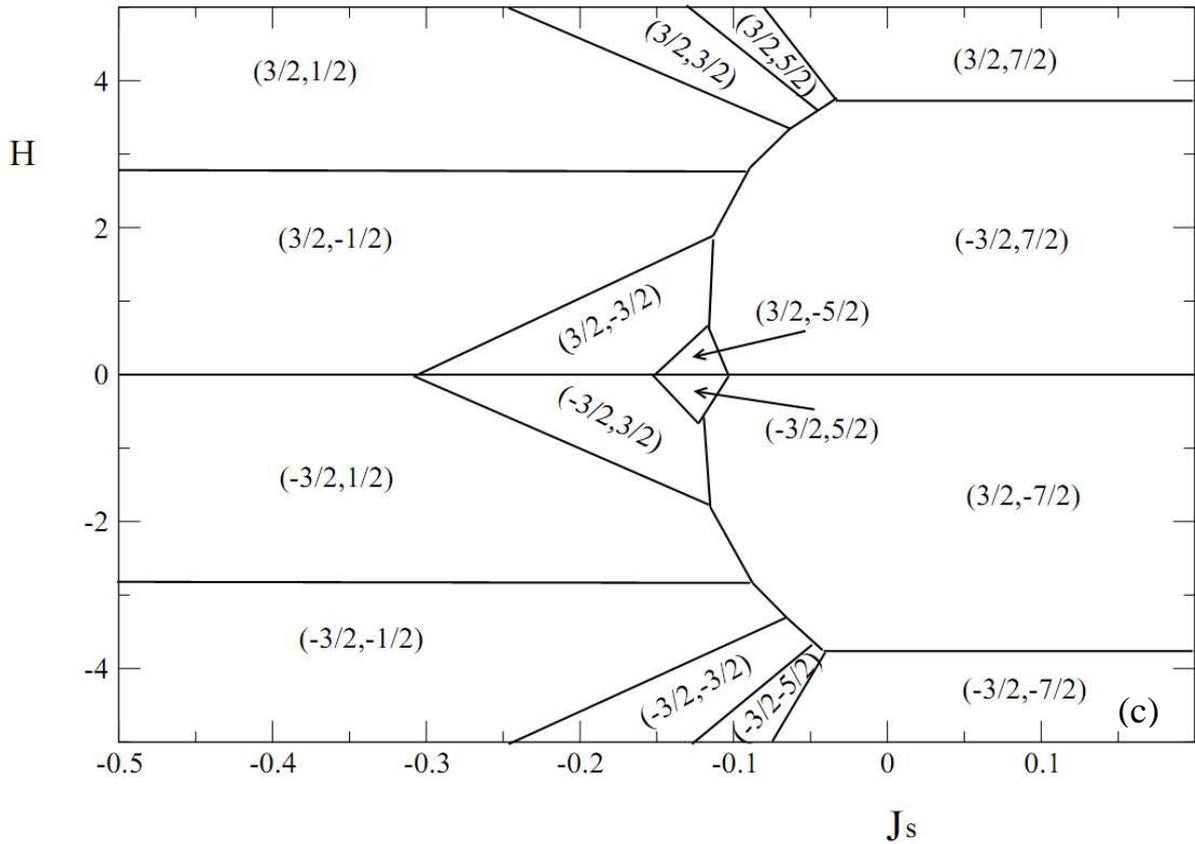


Figure IV.2 : Diagrammes de phases à l'état fondamental dans le cas où $J_C=1.0$:**(a)** dans le plan (H, Δ) pour $J_S = 0.1$ et $J_{int} = -1.0$. **(b)** dans le plan (H, J_{int}) pour $J_S=0.1$ et $\Delta=0$. **(c)** dans le plan (H, J_S) pour $J_{int} = -1$ et $\Delta=0$.

IV.3.2. Etude par la méthode Monte Carlo :

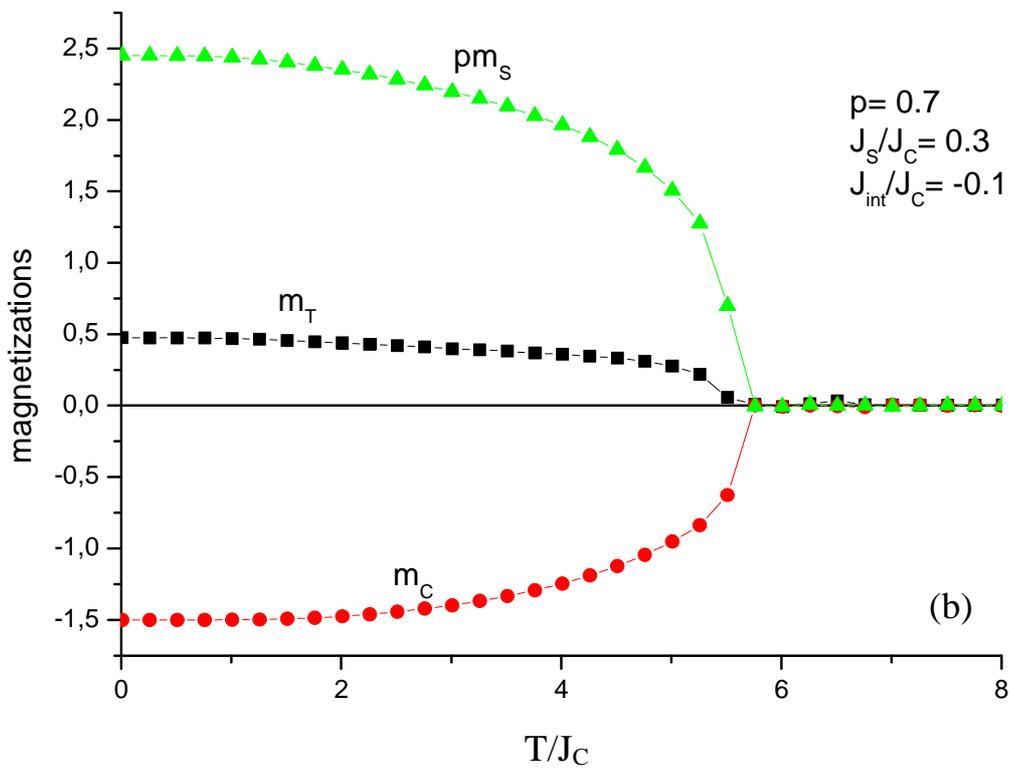
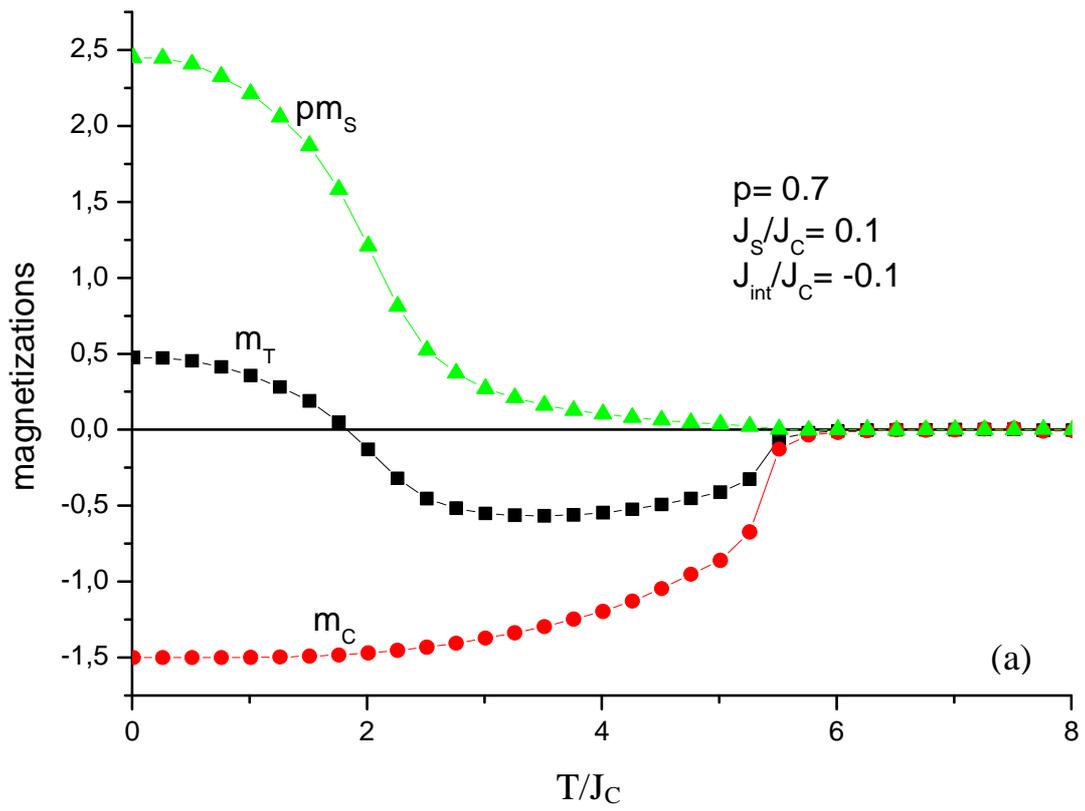
Etude de l'aimantation du système core-shell

Dans cette partie, nous étudions d'abord l'influence du coefficient de couplage J_S/J_C et de la probabilité p d'occupation des sites dans la partie shell sur le profil des aimantations partielles, des parties core (m_C) et shell (m_S), et totale (m_T) (voir Figures IV.3a-d). En effet, la figure IV.3a présente l'évolution des aimantations totale et partielles en fonction de la température réduite T/J_C dans le cas où $p=0.7$, $J_S/J_C=0.1$ et $J_{int}/J_C=-0.1$. A partir de cette figure, nous déduisons que le système présente une température de compensation qui vaut $T_{comp}/J_C=1.9$ alors que la température critique est $T_C/J_C=4.7$. Il est intéressant de souligner que la

température de compensation correspond au cas où les aimantations partielles se compensent ($|m_S|=|m_C|$) pour donner une aimantation totale nulle. Une telle situation correspond au cas super-paramagnétique.

Dans le but de connaître l'effet du coefficient de couplage entre spins S sur le comportement des aimantations totale et partielles, nous avons tracé sur la figure IV.3b ces aimantations en fonction de la température pour $p=0.7$, $J_S/J_C=0.3$ et $J_{int}/J_C=-0.1$. Une augmentation du paramètre J_S/J_C conduit à la disparition de la température de compensation alors que la température de curie reste invariable.

Par ailleurs, pour mettre en évidence l'effet de la probabilité p d'occupation des sites dans la partie shell sur les aimantations du système, nous présentons l'allure de ces aimantations sur la figure IV.3c pour $p=0.42$, $J_S/J_C=0.1$ et $J_{int}/J_C=-0.1$. Il est évident qu'une diminution de p réduit l'aimantation m_S de manière significative. En effet, l'aimantation est proportionnelle au nombre d'atomes magnétiques présents dans la partie shell. Pour bien comprendre cet effet de la probabilité, nous avons tracé sur la figure IV.3.d l'aimantation totale du système en fonction de la température pour différentes valeurs de p , pour $J_S/J_C=0.1$, $J_{int}/J_C=-0.1$ et en absence des champs cristallins et magnétique externe. Cette figure montre clairement que l'aimantation totale augmente avec la probabilité p . Ceci conduit à une augmentation de la température de compensation. Nous signalons que la température critique n'est pas sensible au changement de la probabilité de dilution de la partie shell.



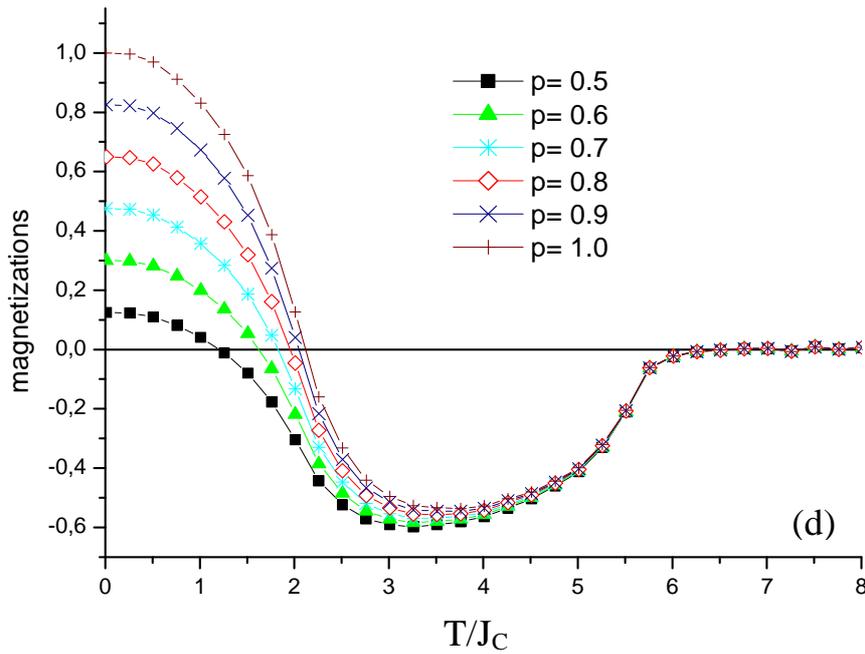
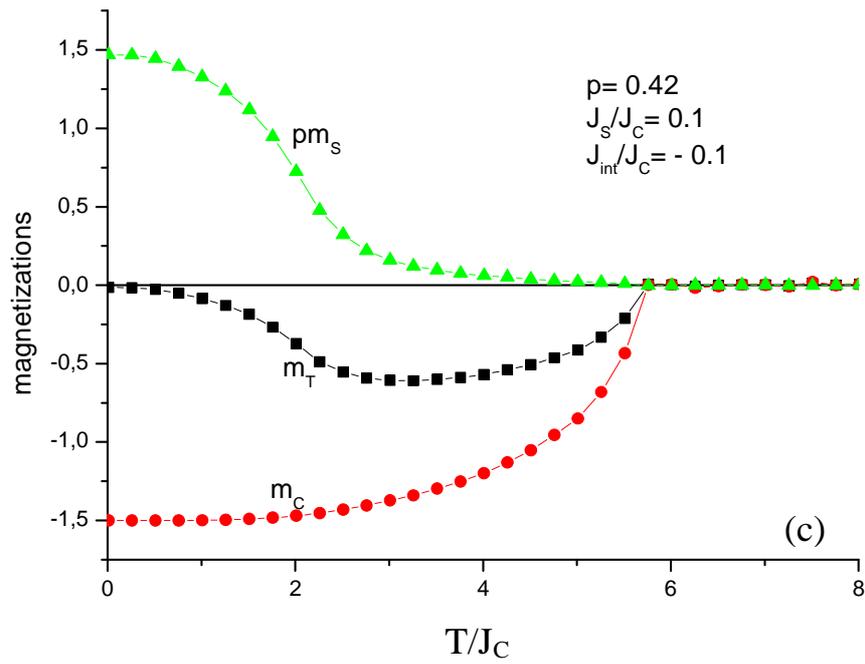


Figure IV.3 : Aimantations partielles, des parties core (m_c) et shell (m_s) en fonction de la température T/J_C en absence des champs cristallin et magnétique externe dans le cas où $J_{int}/J_C=0.1$: (a) pour $p = 0.7$, $J_s/J_C=0.1$, (b) pour $p=0.7$, $J_s/J_C = 0.3$, (c) pour $p=0.42$, $J_s/J_C=0.1$. (d) Aimantations totales (m_T) en fonction de la température pour $J_s/J_C=0.1$ et pour différentes valeurs de p .

Pour bien illustrer l'effet du coefficient de couplage entre spins S sur les températures critiques et de compensation, nous avons représenté sur la figure IV.4 le diagramme de phase dans le plan $(T/J_C, J_S/J_C)$. Nous avons une ligne de transition de phase du second ordre qui sépare la phase ferrimagnétique à basse température de la phase paramagnétique à haute température. Il est clair que la température critique reste insensible au changement de J_S/J_C . Par contre, la température de compensation augmente linéairement quand J_S/J_C augmente pour saturer pour des valeurs de J_S/J_C supérieures à 0.3.

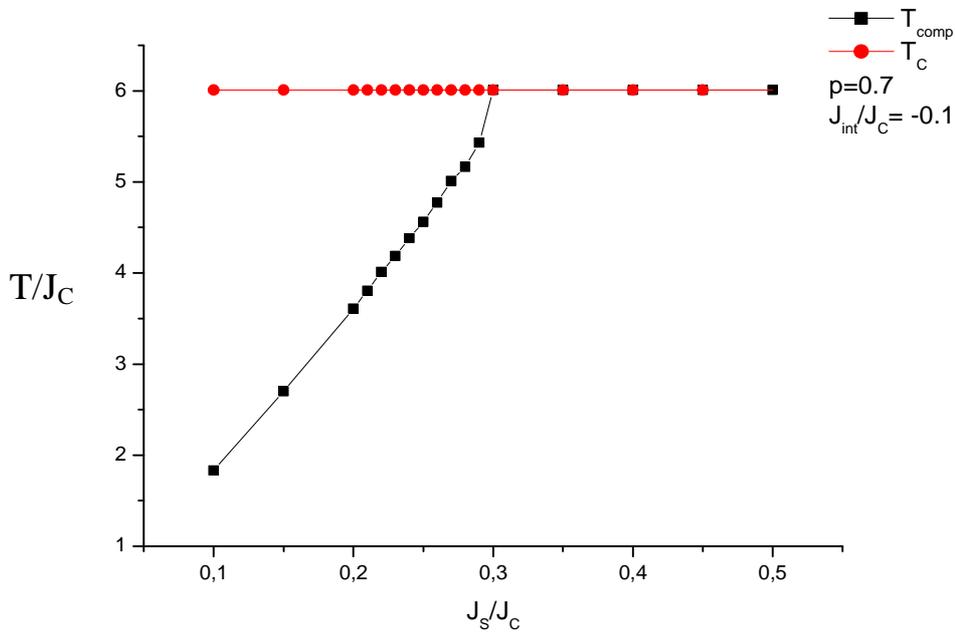


Figure IV.4 : Variation des températures critique T_C/J_C et de compensation T_{comp}/J_C en fonction de J_S/J_C pour pour $p=0.7$ et $J_{int}/J_C = -0.1$

Pour discuter l'effet du couplage d'interface antiferromagnétique, nous présentons sur la figure IV.5 le diagramme de phase dans le plan $(T/J_C, J_{int}/J_C)$ avec $p=0.3$, $J_S/J_C=0.4$, $R_C=6$ et $R_S=8$ et en absence des champ cristallins et magnétiques externe. Les températures critique et de compensation décroissent quand J_{int}/J_C

augmente. Pour des valeurs de J_{int}/J_C inférieures à -2.6, T_{comp}/J_C et T_C/J_C sont confondues.

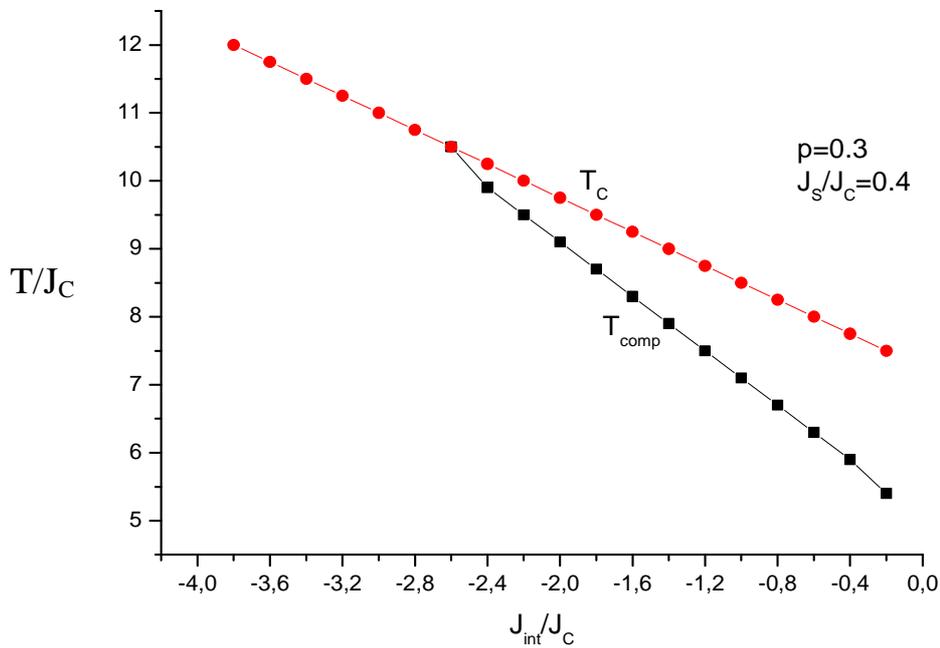


Figure IV.5 : Variation des températures critique T_C/J_C et de compensation T_{comp}/J_C en fonction de J_{int}/J_C pour $p=0.3$ et $J_s/J_C=0.4$.

Dans le but de bien illustrer l'effet de la probabilité de dilution de la partie shell sur les températures de compensation et critique, nous avons tracé le diagramme de phase dans le plan $(T/J_C, p)$ sur la figure IV.6. Ce diagramme de phases confirme les résultats trouvés sur la figure IV.3d. En effet, la température de compensation augmente avec la probabilité p , alors que la température critique reste constante.

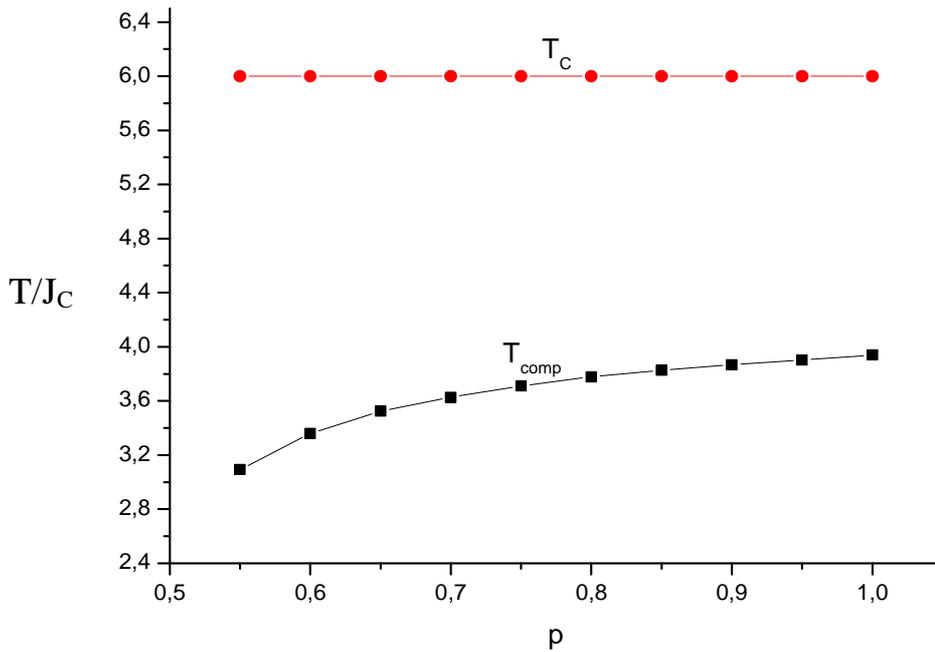


Figure IV.6: Variation des températures critique T_C/J_C et de compensation T_{comp}/J_C en fonction de la probabilité p pour $J_{int}/J_C = -0.1$ et $J_S/J_C = 0.2$

Cycles d'hystérésis

Dans cette section, nous étudions les effets de la température et du champ cristallin sur les boucles d'hystérésis de la structure sphérique de type core-shell avec un couplage d'interface antiferromagnétique. Sur la figure IV.5a, nous présentons la dépendance des boucles d'hystérésis de la température pour une probabilité de dilution $p = 0.7$, un coefficient de couplage entre spins $J_S/J_C = 0.1$ et un paramètre d'échange antiferromagnétique à l'interface $J_{int}/J_C = -0.1$, en absence du champ cristallin. Il est clair que l'augmentation de la température change la topologie des boucles d'hystérésis. En effet, les boucles d'hystérésis deviennent de plus en plus petites en augmentant la température pour qu'elles disparaissent complètement à la température critique. Par ailleurs, pour mettre en évidence l'effet du champ cristallin, nous traçons sur la figure IV.5b le comportement des boucles d'hystérésis pour $p = 0.7$, $J_S/J_C = 0.1$, $J_{int}/J_C = -0.1$ et $\Delta = -1$. Nous en déduisons

que l'effet du champ cristallin sur les boucles d'hystérésis n'existe que pour des très basses températures.

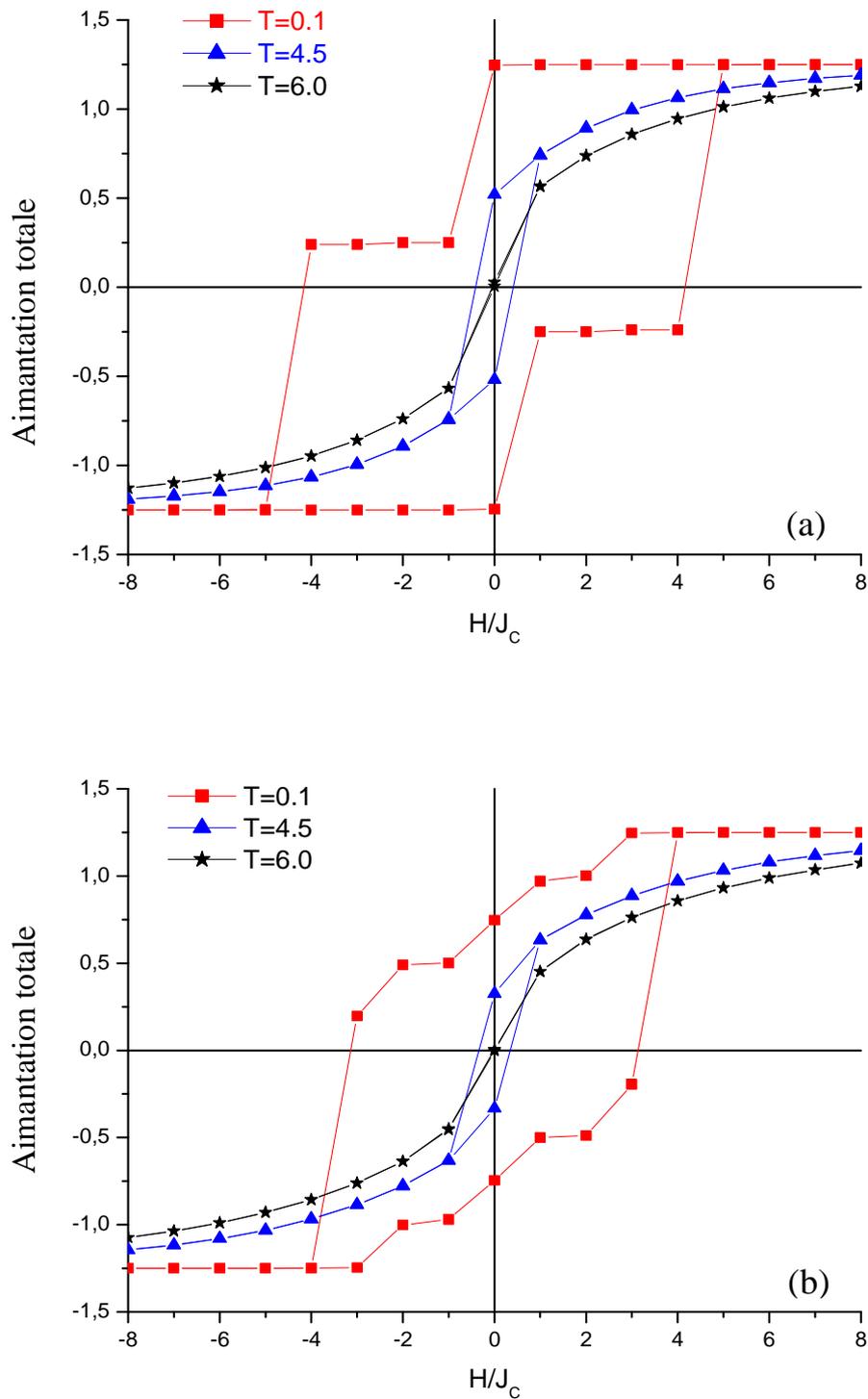


Figure IV.5 : Cycle d'hystérésis pour différentes valeurs de la température dans les cas où $p = 0.7$, $J_s/J_C = 0.1$, $J_{int}/J_C = -0.1$. (a) $\Delta = 0$ et (b) $\Delta = -1$.

IV.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des coefficients de couplage (J_s/J_C) entre les spins S et (J_{int}/J_C) à l'interface entre les spins S et σ ainsi que la probabilité p de dilution sur les aimantations du système core-shell et sur les températures de compensation et critique. Nous avons montré qu'une augmentation de J_s/J_C ou la probabilité p de dilution, augmente la température de compensation et laisse la température critique invariable. Tandis que les deux températures de compensation et critique décroissent quand J_{int}/J_C augmente. Par ailleurs, l'étude a montré que la topologie des boucles d'hystérésis change de manière significative quand la température augmente. Ces boucles disparaissent quand la température atteint sa valeur critique. L'effet du champ cristallin sur les boucles d'hystérésis n'apparaît que pour des basses températures.

CHAPITRE V :
PROPRIETES MAGNETIQUES D'UNE STRUCTURE
BI-FULLERENE AVEC DES INTERACTIONS RKKY

V.1. Introduction :

Dans le domaine de la physique et de la chimie, la structure de type fullerène X_{60} a toujours attiré une attention particulière en raison de son intérêt majeur [88,89]. Ce fullerène est composé de douze pentagones et vingt hexagones dont le groupe de symétrie ponctuelle est I_h (tous les atomes occupent des sites équivalents) [90]. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une structure bi-fullerène dont les sites sont occupés par des atomes magnétiques. En effet, la structure étudiée est constituée de deux fullerènes X_{60} et Y_{60} séparés par des surfaces non magnétiques. Le fullerène X_{60} est occupé par des atomes de spin σ alors que les atomes du fullerène Y_{60} ont un spin S . Le couplage entre X_{60} et Y_{60} est de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida). Nous examinons l'effet des coefficients de couplages des champs cristallin et magnétique externe et de la température sur l'aimantation et la susceptibilité du système. Nous étudions également l'influence du nombre des couches non magnétiques sur les propriétés physiques de la structure.

V.2. Présentation du système :

Dans ce chapitre, nous étudions le système qui est de type bi-fullerène X_{60} - Y_{60} représenté sur la figure V.1.

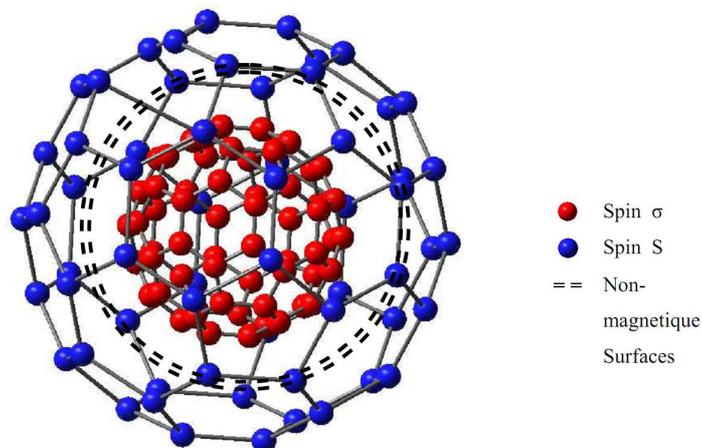


Figure V.1 : Représentation de la structure bi-fullerène X_{60} - Y_{60} [91].

L'Hamiltonien du système est donné par :

$$\mathcal{H} = -J_C \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_S \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{RKKY} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i S_j - H \sum_j (\sigma_j + S_j) - \Delta \sum_j (\sigma_j^2 + S_j^2) \quad (\text{V.1})$$

où les spins $\sigma = \pm 3/2, \pm 1/2$ et $S = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$.

L'interaction magnétique entre deux atomes voisins de même type (σ - σ et S - S) est ferromagnétique tandis que l'interaction entre atomes de type différent (σ - S) est de nature RKKY. Les coefficients de couplages J_C , J_S et J_{RKKY} sont respectivement les paramètres d'interaction d'échange entre les spins σ - σ , S - S et σ - S .

Pour réduire le nombre de variables, nous divisons toute l'équation V.1 par le facteur J_C . Par conséquent, tous nos paramètres sont réduits. Nous prenons $\beta=1/k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann égale à l'unité.

Le coefficient de couplage J_{RKKY} est donné par [92] :

$$J_{RKKY} = \frac{a^2 J_0}{NMS^2} \cos(k_f \cdot NMS) \quad (\text{V.2})$$

où a est la constante du réseau prise égale à 1, J_0 est une constante de couplage magnétique ($J_0=1$), NMS est le nombre de surfaces non magnétiques et k_f est le niveau de Fermi (supposé constant $k_f = 0.5$).

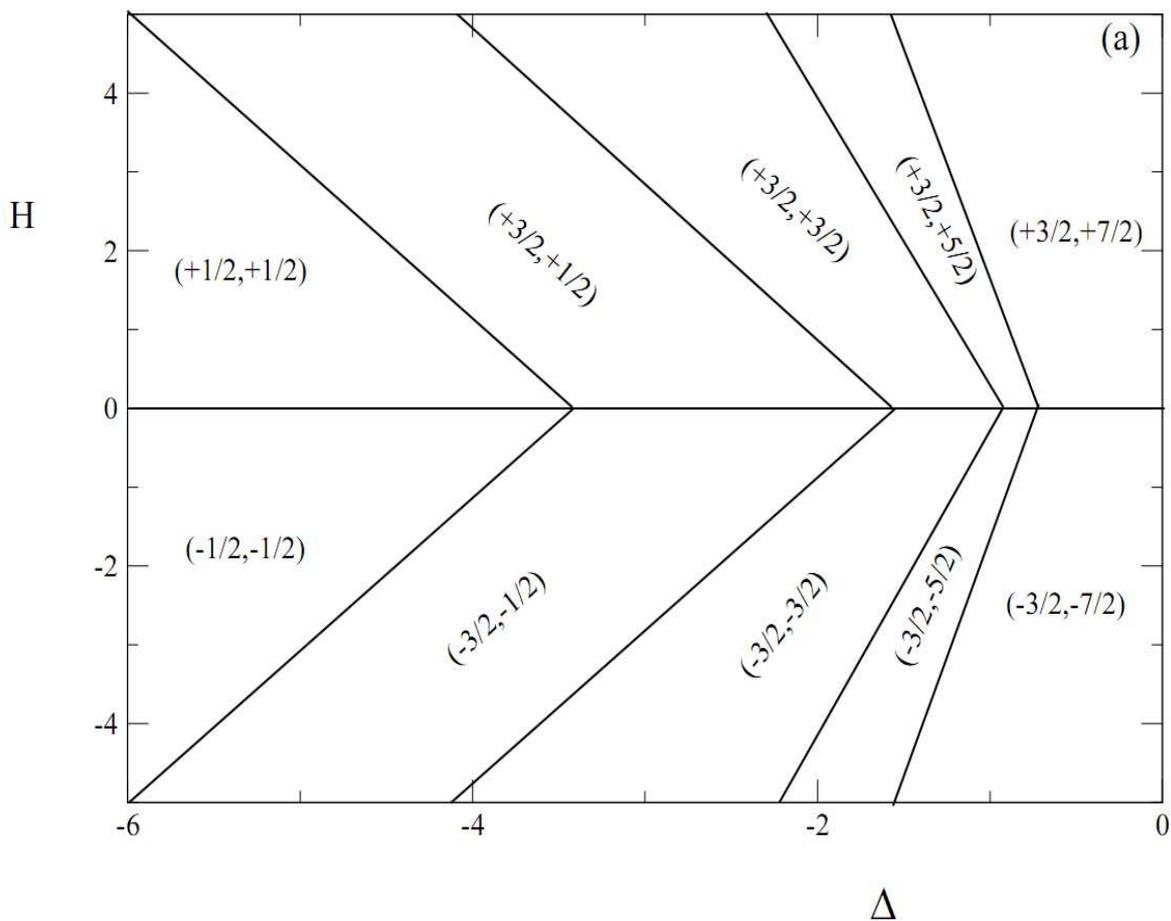
Nos données sont générées avec $5 \cdot 10^5$ étapes Monte Carlo par spin après avoir éliminé les $4 \cdot 10^5$ premières itérations.

V.3. Résultats et discussion :

Diagrammes de phases à l'état fondamental

Dans un premier temps, nous étudions les diagrammes de phases de la structure bi-fullerène à l'état fondamental pour connaître les configurations pour lesquelles stabilise le système à la température zéro absolu (0K). Pour déterminer les phases stables, nous calculons les énergies du système et nous les comparons pour différentes configurations. Les phases les plus stables sont reportées sur les figures V.2. Sur la figure V.2a, nous traçons le diagramme de phases dans le plan (H, Δ) pour $J_C=1$, $J_S=0.1$ et pour une seule couche non magnétique ($NMS=1$). Ce

diagramme de phases montre la stabilité de dix configurations ferromagnétiques, à savoir : $(-1/2,-1/2)$; $(-3/2,-1/2)$; $(-3/2,-3/2)$; $(-3/2,-5/2)$; $(-3/2,-7/2)$; $(+1/2,+1/2)$; $(+3/2,+1/2)$; $(+3/2,+3/2)$; $(+3/2,+5/2)$; $(+3/2,+7/2)$. La figure V.2b établie dans le plan (H,NMS) révèle l'existence de huit configurations stables : $(-3/2,-7/2)$; $(-3/2,-5/2)$; $(-3/2,-3/2)$; $(-3/2,-1/2)$; $(+3/2,+7/2)$; $(+3/2,+5/2)$; $(+3/2,+3/2)$; $(+3/2,+1/2)$. Finalement, la figure V.2c montre la stabilité de huit configurations sur le diagramme de phases tracé dans le plan (H,J_S) : $(-3/2,-7/2)$; $(-3/2,-5/2)$; $(-3/2,-3/2)$; $(-3/2,-1/2)$; $(+3/2,+1/2)$; $(+3/2,+3/2)$; $(+3/2,+5/2)$; $(+3/2,+7/2)$. Nous signalons que tous les diagrammes de phases obtenus présentent une symétrie par rapport à l'axe $H=0$.



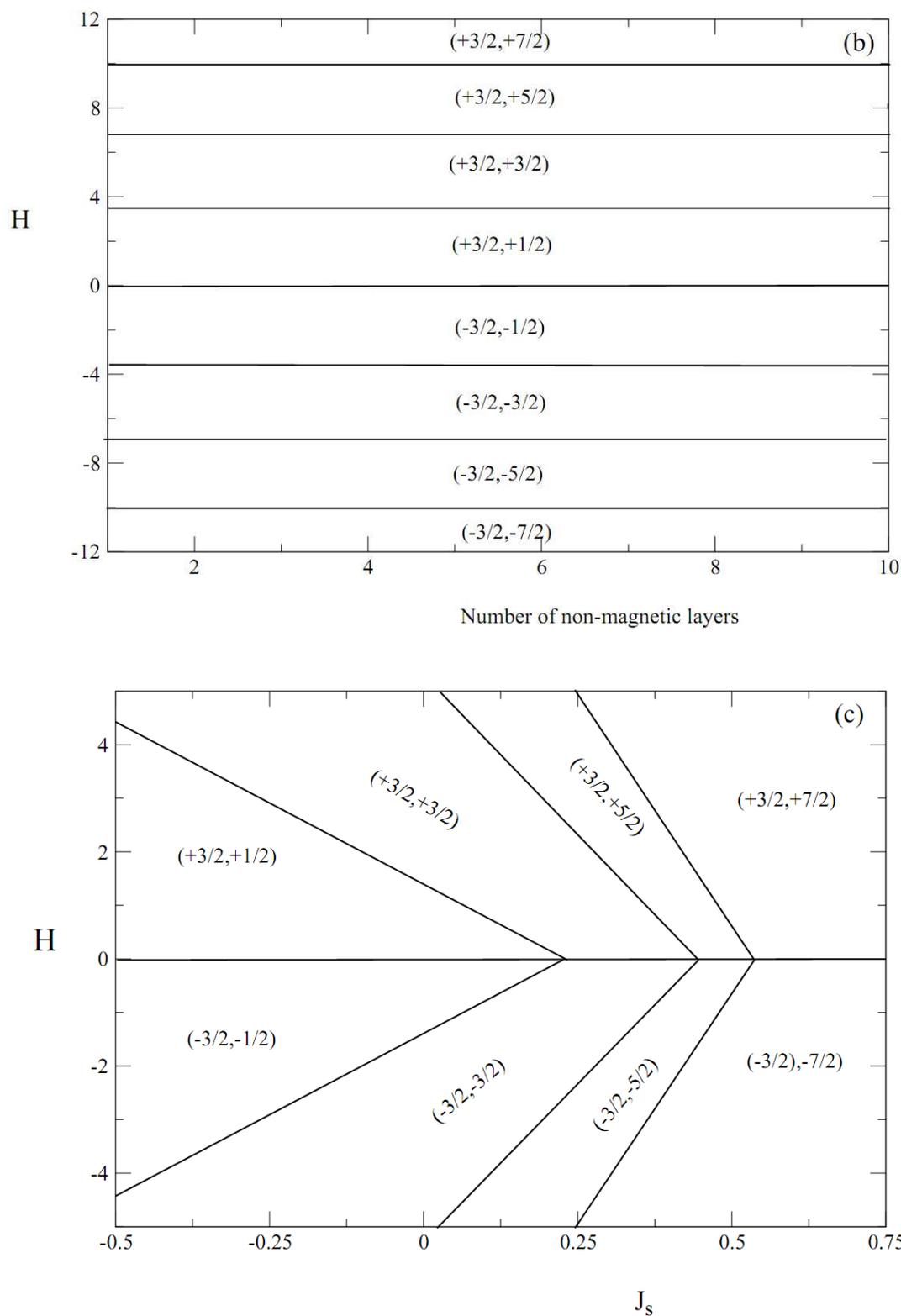
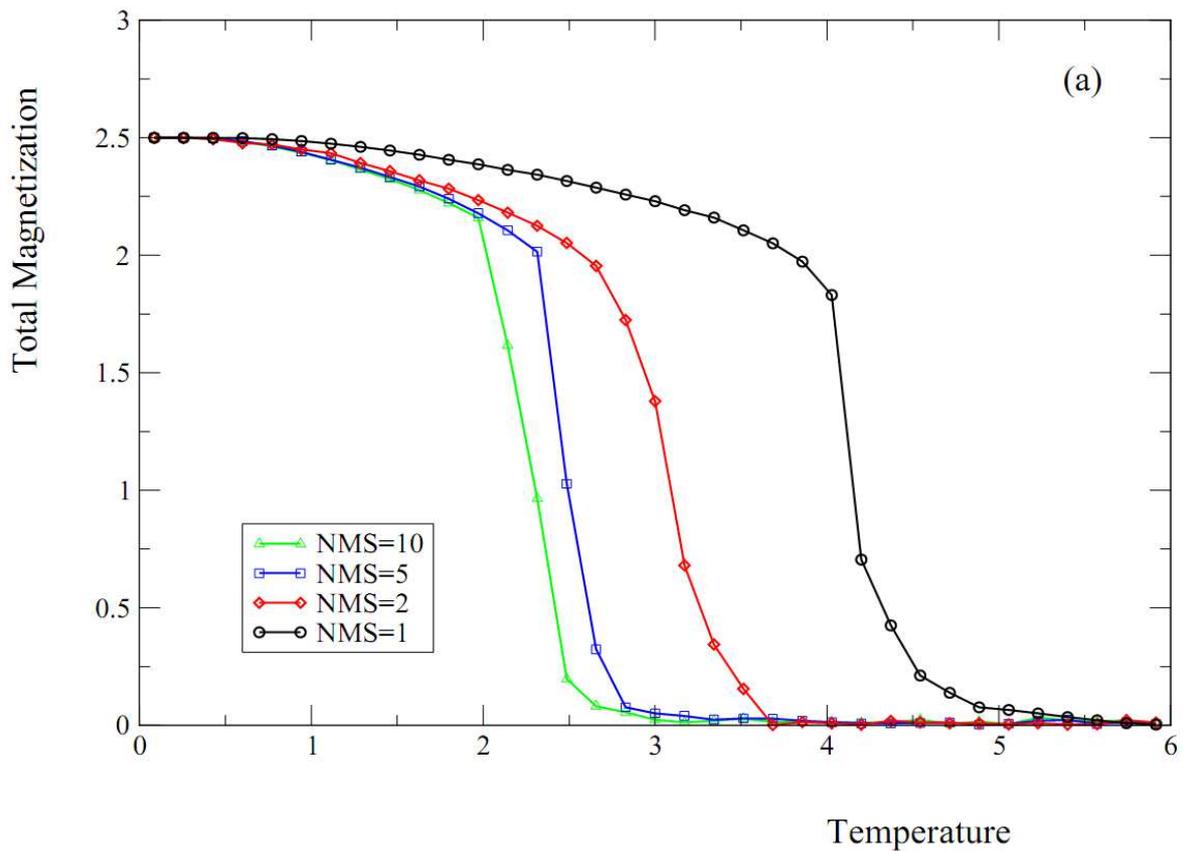


Figure V.2 : Diagramme de phases à l'état fondamental pour $J_C = 1$: **(a)** dans le plan (H, Δ) pour $J_S = 0.1$ et $\text{NMS} = 1$. **(b)** dans le plan (H, NMS) pour $J_S = 0.1$ et $\Delta = -2$. **(c)** dans le plan (H, J_S) pour $\text{NMS} = 1$ et $\Delta = -2$.

Etude de l'aimantation et de la susceptibilité de la structure bi-fullerène $X_{60}-Y_{60}$ par la méthode Monte Carlo

La figure V.3a présente l'aimantation totale en fonction de la température réduite T/J_C pour différents nombres (NMS) de surfaces non magnétiques, en absence des champs cristallin et magnétique externe ($H=0$, $\Delta=0$). Cette figure montre que l'augmentation du nombre de couches non magnétiques conduit à la diminution de la température critique du système qui correspond au passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Un tel résultat est confirmé par le comportement de la susceptibilité en fonction de NMS (figure V.3b). En effet, les pics se déplacent vers les faibles températures suite à l'augmentation de NMS.



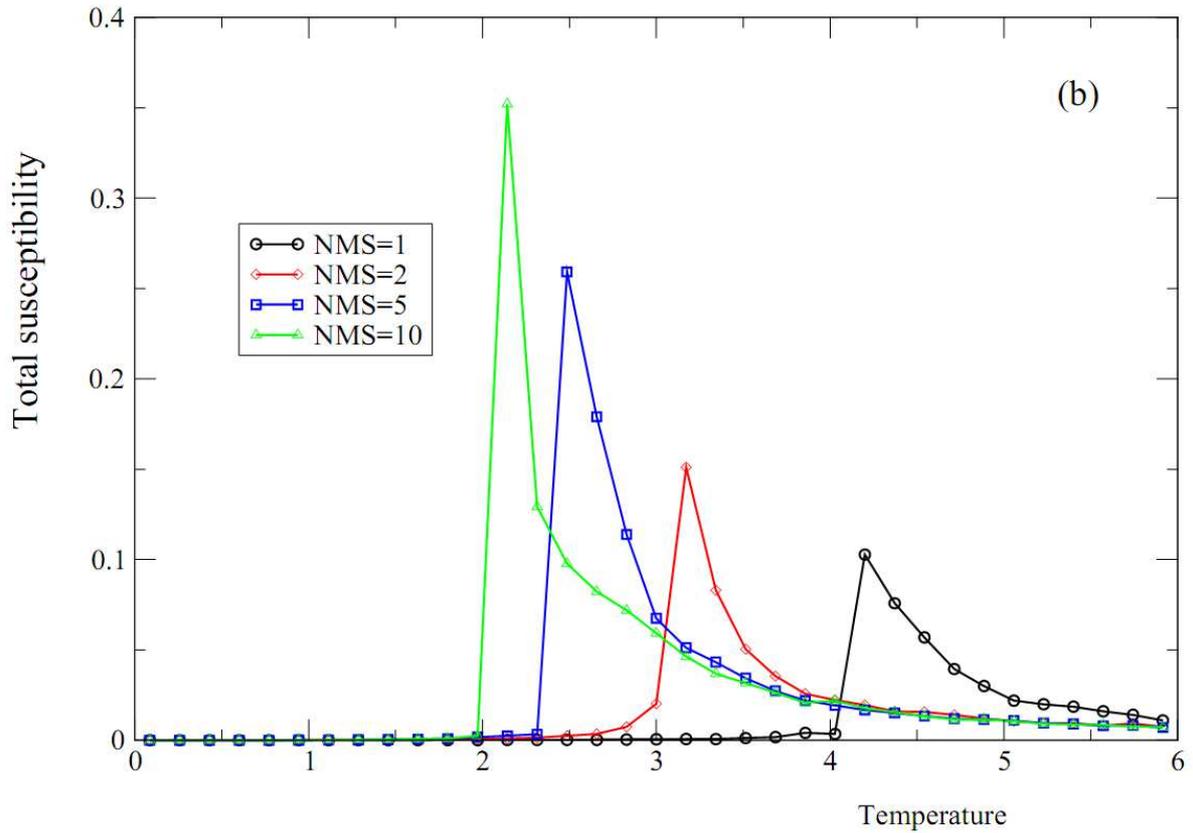


Figure V.3 : Variation de l'aimantation totale **(a)** et de la susceptibilité magnétique **(b)** en fonction de la température pour $J_S/J_C = 0.2$, $H = 0$ et $\Delta = 0$.

Sur la figure V.4, nous traçons le comportement de la température critique (T_C) en fonction du nombre de couches non magnétiques (NMS), en se basant sur les résultats collectés à partir des figures V.3. La figure 4 montre une décroissance non linéaire de T_C en fonction de NMS. En effet, l'augmentation de NMS contribue à la diminution du coefficient de couplage J_{RKKY} entre les sphères magnétiques permettant ainsi au système de passer de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique pour des basses températures.

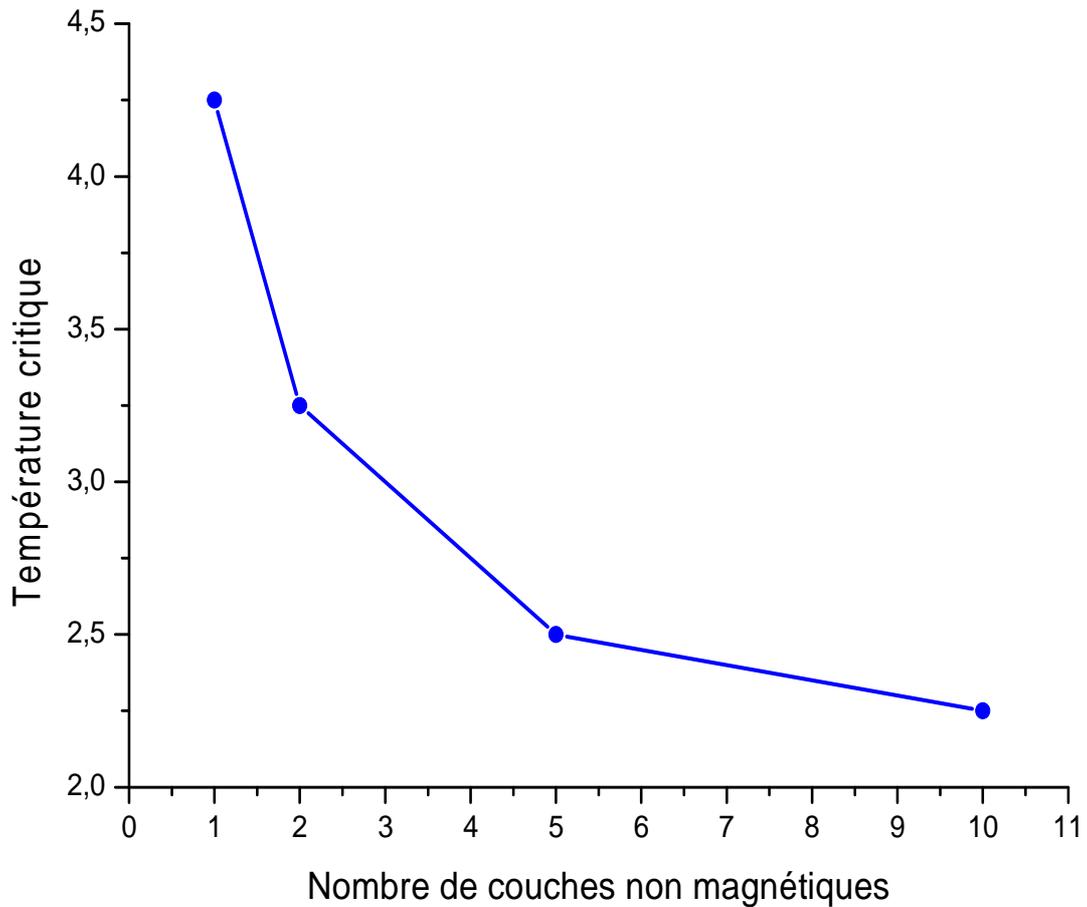


Figure V.4 : Température critique en fonction du nombre de couches non magnétiques pour $J_S/J_C = 0.2$, $H = 0$ et $\Delta = 0$.

Pour avoir une idée claire sur l'état magnétique de chaque sphère de la structure X_{60} - Y_{60} , nous traçons sur la figure V.5 les comportements des aimantations partielles en fonction de la température pour des NMS différents. Les résultats illustrés sur cette figure confirment ceux obtenus précédemment (figure V.3).

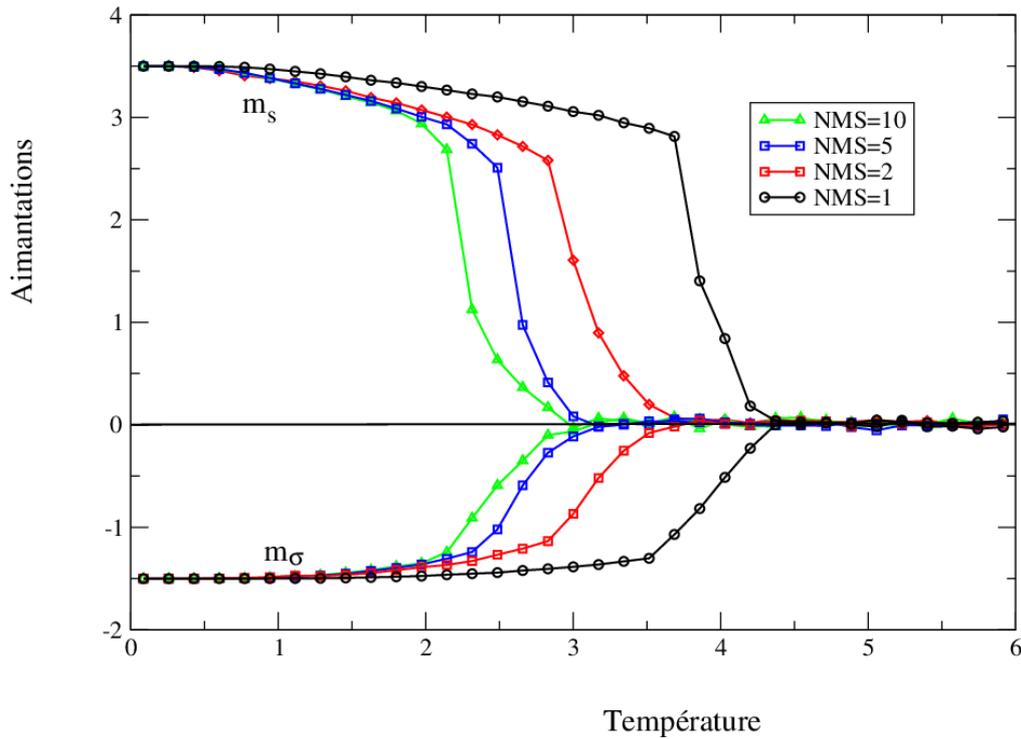


Figure V.5 : Variation des aimantations partielles m_σ et m_s en fonction de la température pour $J_S/J_C=0.2$, $H=0$ et $\Delta=0$.

Sur la figure V.6, nous illustrons le comportement de l'aimantation totale de la bi-fullerène en fonction du nombre de couches magnétiques pour différentes températures et pour $J_S/J_C=0.2$, en absence des champs cristallin et magnétique externe. Il est évident que pour les faibles températures, l'aimantation totale reste insensible à la variation du nombre de couches non magnétiques. Par contre, pour une température réduite $T=2.5$, l'aimantation totale du système décroît pour $NMS < 3$ et présente un pic pour $NMS=5$, puis reste pratiquement constante pour $NMS > 7$.

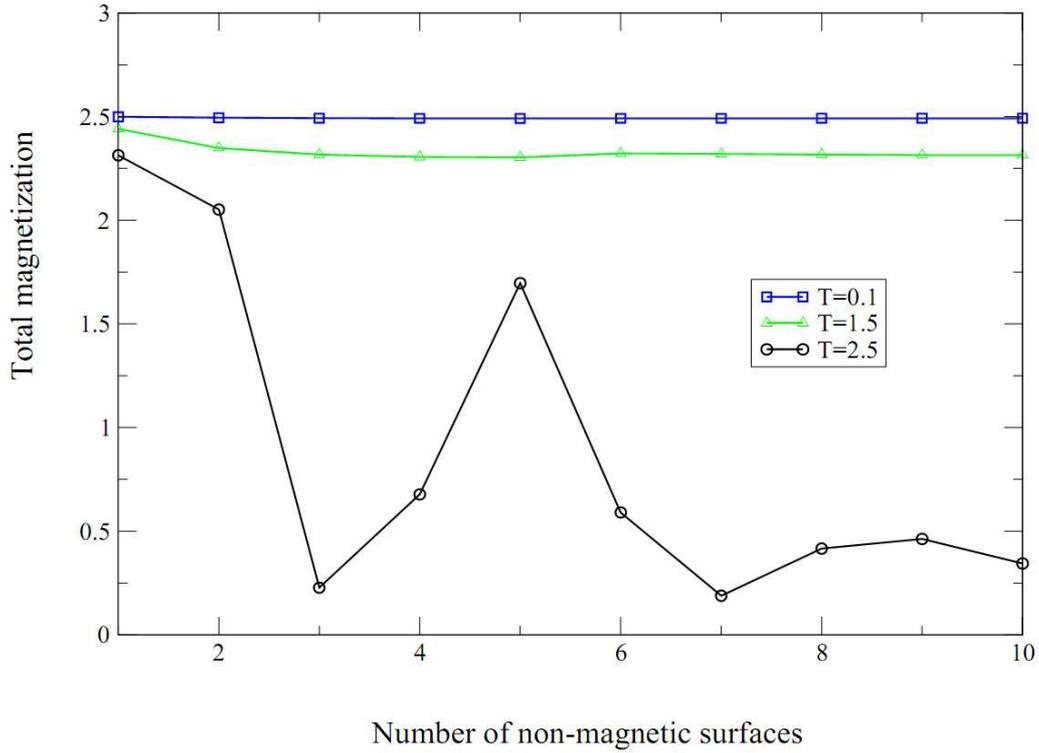


Figure V.6 : Aimantation totale en fonction du nombre de surfaces non magnétiques pour $J_S / J_C = 0.2$, $H = 0$ et $\Delta = 0$.

En absence du champ magnétique externe et dans le cas où $J_S/J_C = 0.2$, les figures V.7a et V.7b présentent l'aimantation totale du système en fonction du champ cristallin réduit pour différents nombres de surfaces non magnétiques, pour $T/J_C=0.1$ et $T/J_C=2$ respectivement. Dans le cas de faibles températures, la figure V.6a montre que la présence d'une seule couche magnétique conduit à quatre transitions du premier ordre de l'aimantation du système. Par contre, pour un nombre de couches non magnétiques supérieur à 2, l'aimantation ne présente que deux transitions du premier ordre. Par ailleurs, la figure V.7c, pour une température élevée ($T/J_C=2$), toutes les transitions de l'aimantation observées sont du second ordre.

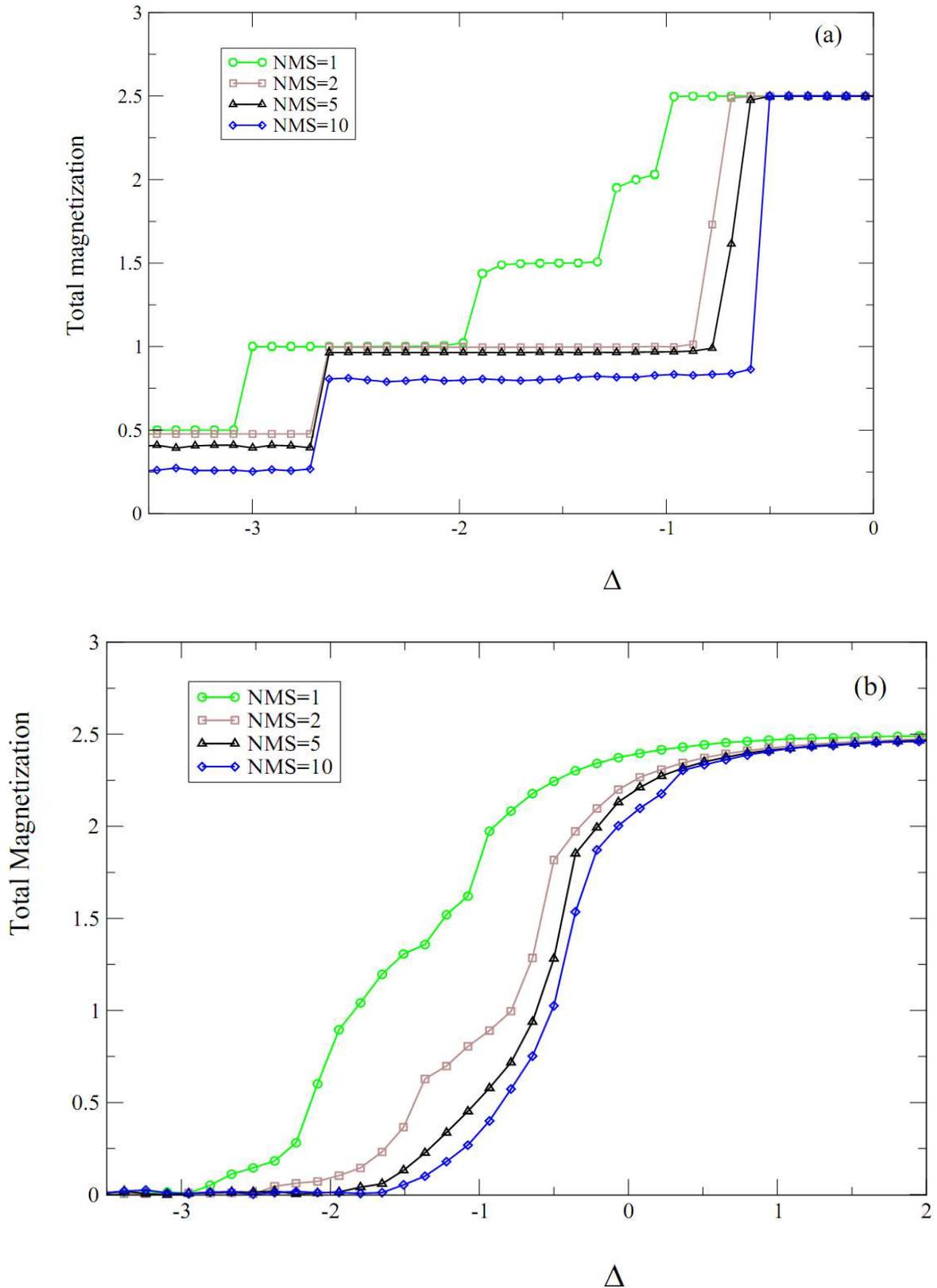
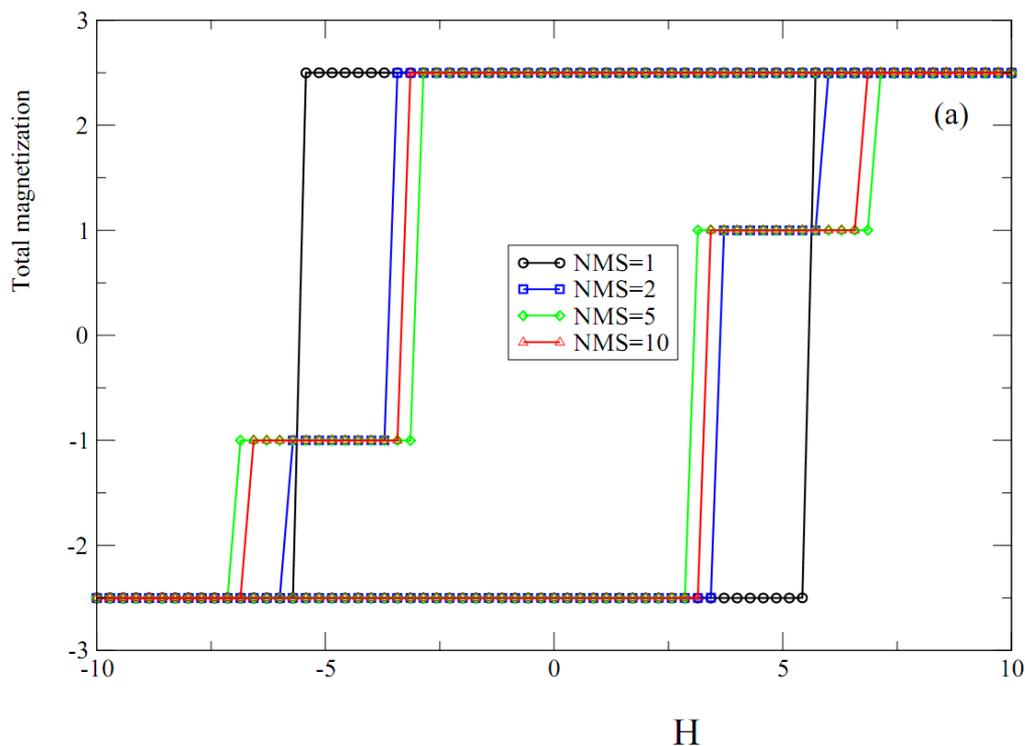


Figure V.7 : Variation de l'aimantation totale en fonction du champ cristallin réduit pour différents nombres de surfaces non magnétiques, en absence du champ magnétique externe et pour $J_S/J_C = 0.2$ (a) $T/J_C = 0.1$. (b) $T/J_C = 2$.

Cycles d'hystérésis

En absence du champ cristallin et pour $J_S/J_C=0.2$, nous illustrons les cycles d'hystérésis du système pour différentes valeurs du nombre de surfaces non magnétiques dans les cas où $T/J_C=0.1$, $T/J_C=1.5$ et $T/J_C=2.5$ sur les figures V.8a, V.8b et V.8c respectivement. Pour une faible température, la figure V.8a montre que l'augmentation du nombre de couche change la topologie des boucles des cycles d'hystérésis. En effet, le champ coercitif augmente quand NMS augmente alors que la rémanente reste invariable. L'aimantation totale présente une transition du premier ordre dans le cas d'une couche non magnétique et deux transitions toujours d'ordre un si $NMS>1$. Pour une température $T/J_C=1.5$, la figure V.8b, montre que les deux transitions du premier ordre de l'aimantation apparaissent pour $NMS>2$. En augmentant davantage la température réduite, les transitions du premier ordre de l'aimantation sont remplacées par celles du second ordre (figure V.8c) et les boucles d'hystérésis tendent à disparaître en augmentant le nombre de couches non magnétiques.



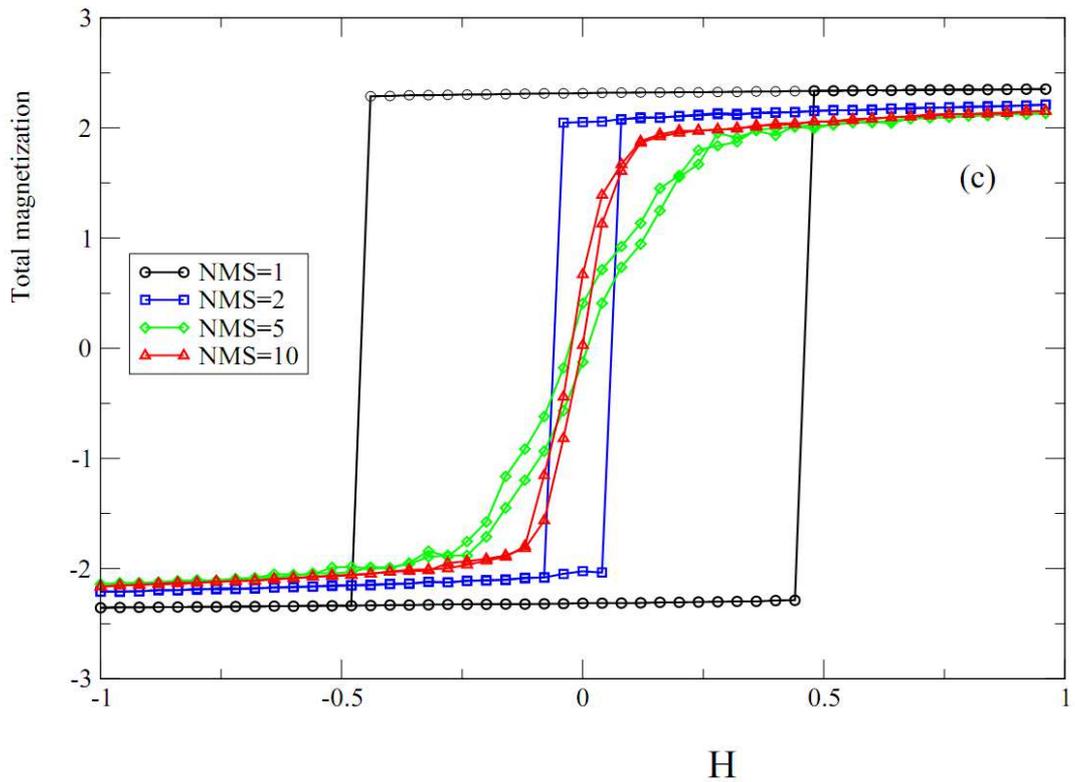
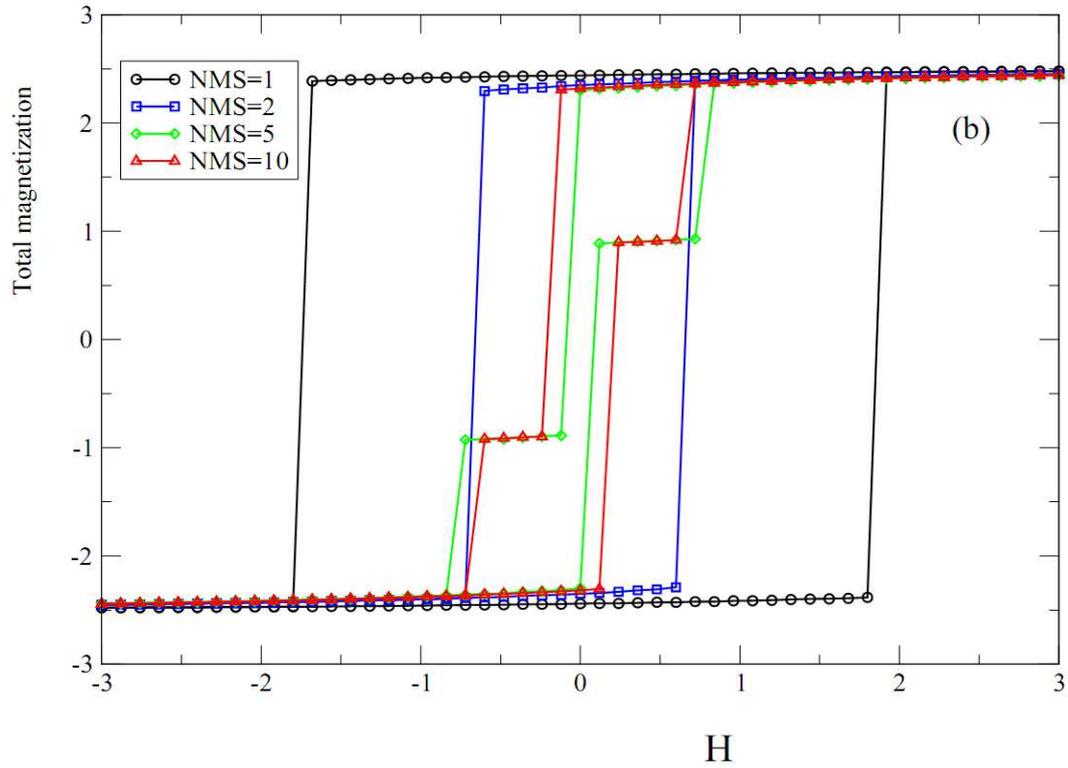


Figure V.8 : Cycle d'hystérésis pour différentes valeurs du nombre de surfaces non magnétiques, en absence du champ cristallin et pour $J_S/J_C=0.2$ (a) $T/J_C=0.1$, (b) $T/J_C=1.5$, (c) $T/J_C=2.5$.

Sur la figure V.7, nous illustrons le comportement du champ magnétique coercitif H_C en fonction du nombre de surfaces non magnétiques dans le système étudié pour $J_S/J_C=0.2$, $H=0$ et $\Delta=0$. Cette figure montre que H_C décroît pour $NMS < 4$ et reste constant pour $NMS \geq 4$ aussi bien pour $T/J_C=0.1$ que pour $T/J_C=1.5$.

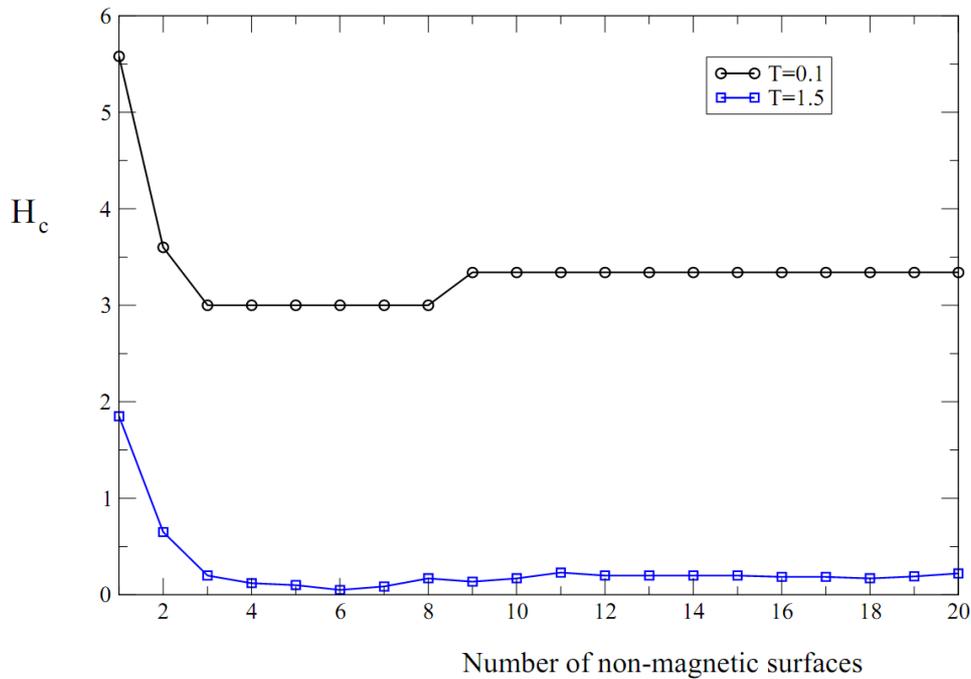


Figure V.9 : Champ magnétique coercitif en fonction du nombre de surfaces non magnétiques pour $J_S/J_C=0.2$, $H=0$ et $\Delta=0$.

V.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'investigation des propriétés magnétiques d'un nano-système basé sur la structure bi-fullerène de type $X_{60}-Y_{60}$ en présence de couches intermédiaires non magnétiques. L'étude a été faite par la méthode Monte Carlo dans le cadre du modèle de Blume-Capel, tenant compte de l'interaction de couplage RKKY entre les spins des deux couches magnétiques. Dans le modèle proposé, nous avons attribué les spins $\sigma=3/2$ aux sites de la sphère interne X_{60} et les spins $S=7/2$ aux sites de la sphère externe Y_{60} . Dans un premier

temps, nous avons établi les diagrammes de phases du nano-système à l'état fondamental. Puis, nous avons discuté les différentes phases stables. Pour des températures non nulles, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet du nombre de couches, en absence des champs cristallin et magnétiques externe, sur la température critique de la nano-structure. Les résultats obtenus ont montré qu'une augmentation du nombre de couches non magnétiques (NMS) réduit de manière importante la température critique. Par ailleurs, l'étude des cycles d'hystérésis a montré que le champ coercitif diminue pour $NMS < 4$ et reste constant pour des valeurs plus grandes de NMS.

CHAPITRE VI :
PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA STRUCTURE MnBi:
ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO

VI.1. Introduction :

Des études récentes ont révélées que le composé Bismuth-Manganèse MnBi est un matériau ferromagnétique intéressant [93-96]. En effet, il présente une température de Curie bien au-dessus de la température ambiante et une coercivité importante qui augmente avec l'augmentation de la température. Les alliages de Mn sont généralement antiferromagnétiques parce qu'ils ont des bandes 3d presque remplis, mais MnBi est l'un des rares composés ferromagnétiques connus du manganèse qui peut être utilisé comme un aimant permanent [97,98]. Le composé MnBi cristallise dans la structure hexagonale de type NiAs (son groupe d'espace est P63/mmc) et présente une anisotropie magnétique exceptionnellement élevée à basse température et des propriétés magnéto-optiques importantes à haute température [99]. A basses températures, ce composé présente une coercivité très importante ainsi que des propriétés magnétiques permanentes. En effet, les propriétés de MnBi telles qu'une rotation Kerr élevée [100], une polarisation rotative de transport importante et une grande anisotropie magnétique perpendiculaire à la température ambiante ont conduit à des applications potentielles telles que la modulation magnéto-optique et les injecteurs spin-spin [101]. Récemment, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude des alliages de manganèse et de bismuth, Bekier a jugé probable la formation d'une phase MnBi entre le manganèse pur et l'alliage fondu contenant 9% de manganèse [102]. Cependant, Halla et Montignie ont montré que MnBi était un composé stable [103]. Néanmoins, les études sur les propriétés fondamentales et appliquées au magnétisme permanent n'ont jamais été abandonnées et ce matériel a attiré l'attention d'une nouvelle génération de chercheurs. Hihara et Koi ont étudié MnBi en utilisant la méthode de résonance magnétique nucléaire [104].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés magnétiques de la structure MnBi ainsi qu'à l'effet du nombre de couches de MnBi sur ces propriétés magnétiques. En effet, nous déterminons l'aimantation, le coefficient

« Binder cumulant », la température de Curie et les cycles d'hystérésis de ce nanomatériau.

VI.2. Présentation et modèle :

Nous étudions le nanomatériau ferromagnétique MnBi présenté sur la figure VI.1 par le modèle de Blume Capel. Dans cette structure seuls les atomes de manganèse présentent un moment magnétique de spin S que nous prenons égal à 4. Dans les simulations Monte Carlo basées sur l'algorithme de Metropolis, nous considérons les conditions aux limites libres dans toutes les directions. Notre système est constitué de L couches de manganèse. Chaque couche abrite $N=100$ sites de Mn.

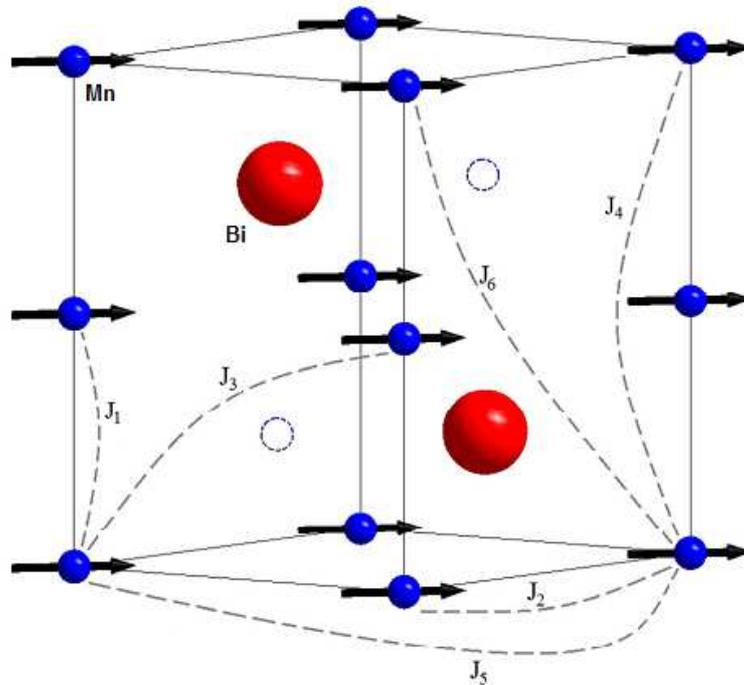


Figure VI.1 : Représentation de la structure MnBi [105].

(Les sphères en bleu représentent les atomes Mn et celles en rouge correspondent aux atomes Bi. Les cercles en pointillés sont des sites interstitiels)

Pour chaque température, $2 \cdot 10^5$ à $5 \cdot 10^5$ pas Monte Carlo par spin sont utilisés pour calculer la moyenne de toutes les quantités thermodynamiques après avoir éliminé les 10^5 itérations initiales.

L'Hamiltonien qui régit le système étudié est donné par l'équation :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_i^1 S_j^1 - J_2 \sum_{\langle ij \rangle} S_i^2 S_j^2 - J_3 \sum_{\langle ij \rangle} S_i^3 S_j^3 - J_4 \sum_{\langle ij \rangle} S_i^4 S_j^4 - J_5 \sum_{\langle ij \rangle} S_i^5 S_j^5 - J_6 \sum_{\langle ij \rangle} S_i^6 S_j^6 - H \sum_j S_j - \Delta \sum_j S_j^2 \quad (\text{VI.1})$$

Nous signalons que les valeurs des coefficients de couplage qui figurent dans l'Hamiltonien du système sont tirées des résultats expérimentaux de la référence [105] : $J_1=4.70$ meV, $J_2= - 0.61$ meV, $J_3= - 1.73$ meV, $J_4= - 0.12$ meV, $J_5= - 1.29$ meV et $J_6= -0.63$ meV. Le coefficient J_1 est considéré ferromagnétique alors que les autres sont antiferromagnétiques. Ces valeurs montrent que J_1 est beaucoup plus important que les autres paramètres de couplage. Ceci traduit les fortes interactions entre atomes voisins suivant l'axe c (axe vertical) de la maille élémentaire.

Dans l'équation VI.1, la notation $\langle i,j \rangle$ signifie la sommation sur les proches voisins entre les spins S attribués aux atomes Mn. H et Δ désignent les champ magnétique externe et cristallin qui agissent sur tous les atomes de la structure.

VI.3. Résultats et discussion :

Diagramme de phases à l'état fondamental

Le diagramme de phases de la structure MnBi à l'état fondamental dans le plan (H,Δ) montre l'existence de deux configurations stables à savoir $S=+4$ et $S=-4$ (voir figure VI.2). La phase $S= + 4$ augmente quand le champ externe augmente ($H > 0$). Par contre, la phase $S= - 4$ l'emporte pour les valeurs négatives de H . Les propriétés magnétiques de l'état fondamental de ce système montrent deux configurations pour les paramètres correspondant à l'état stable.

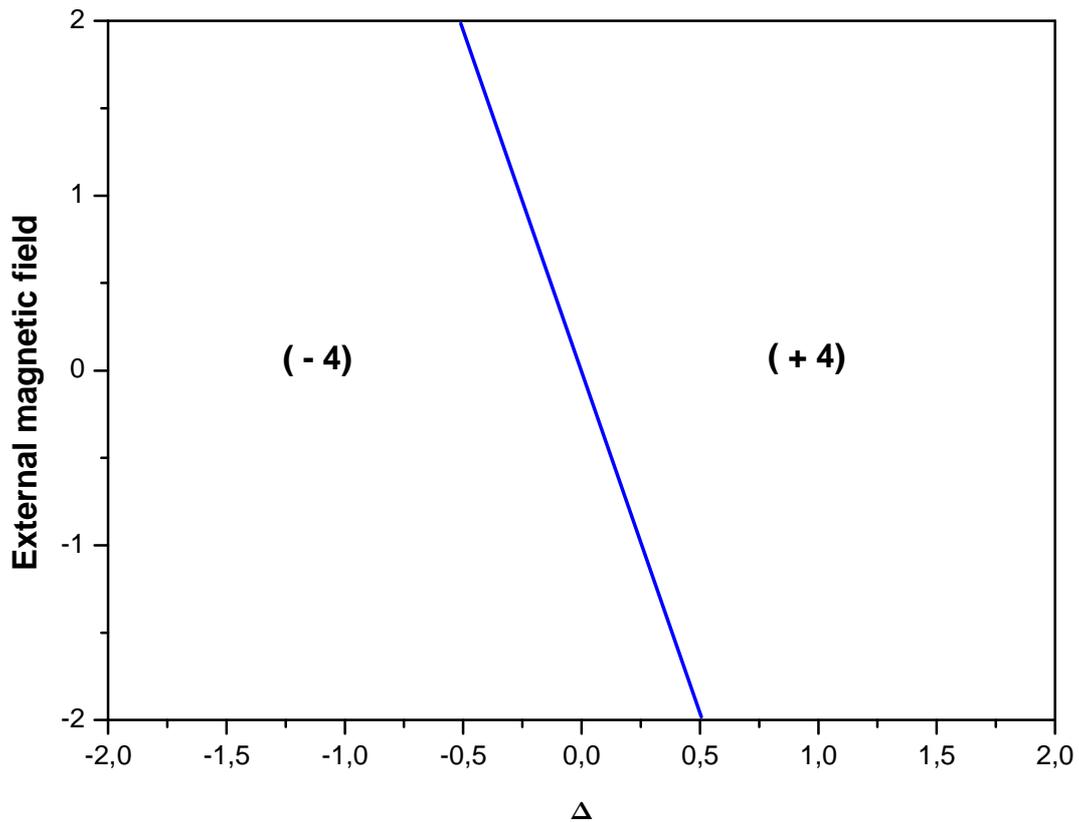


Figure VI.2 : Diagramme de phase à l'état fondamental dans le plan (H, Δ) .

Etude Monte Carlo

Dans cette partie, nous déterminons les différentes propriétés de la structure MnBi pour des températures non nulles par la méthode Monte Carlo. Dans un premier temps, nous présentons respectivement sur les figures VI.3a et VI.3b les comportements de l'aimantation et de la susceptibilité totales de la structure MnBi, pour différentes valeurs du champ cristallin, en absence du champ externe. Il est évident que l'augmentation en valeur absolue du champ cristallin conduit à une diminution de la température critique du système et donc augmente sa phase paramagnétique au détriment de sa phase ferromagnétique. Un tel résultat est confirmé sur la figure VI.3b par le déplacement du pic de la susceptibilité totale vers les basses température quand la valeur absolue du champ cristallin augmente.

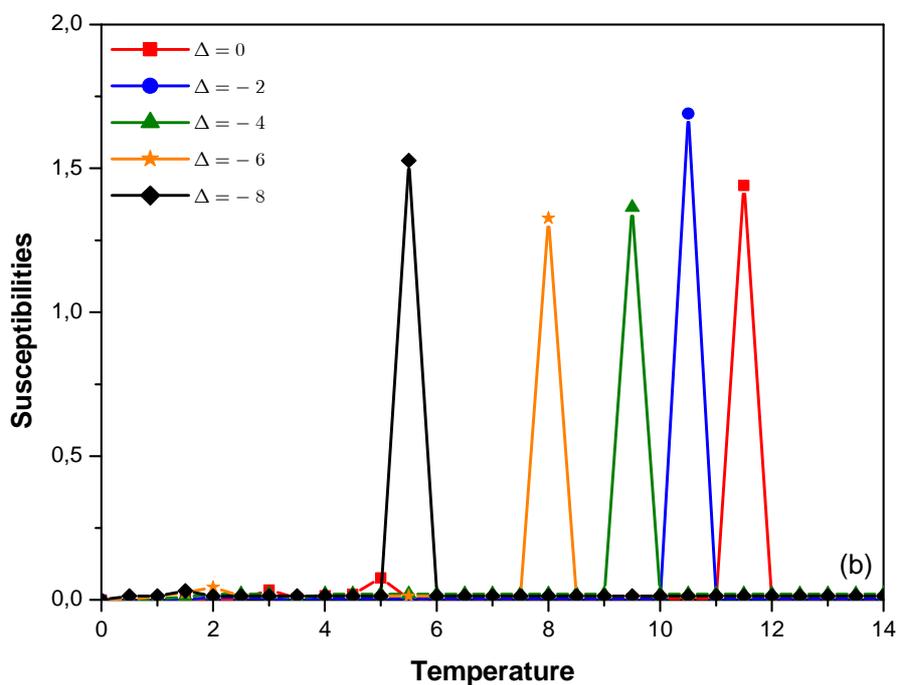
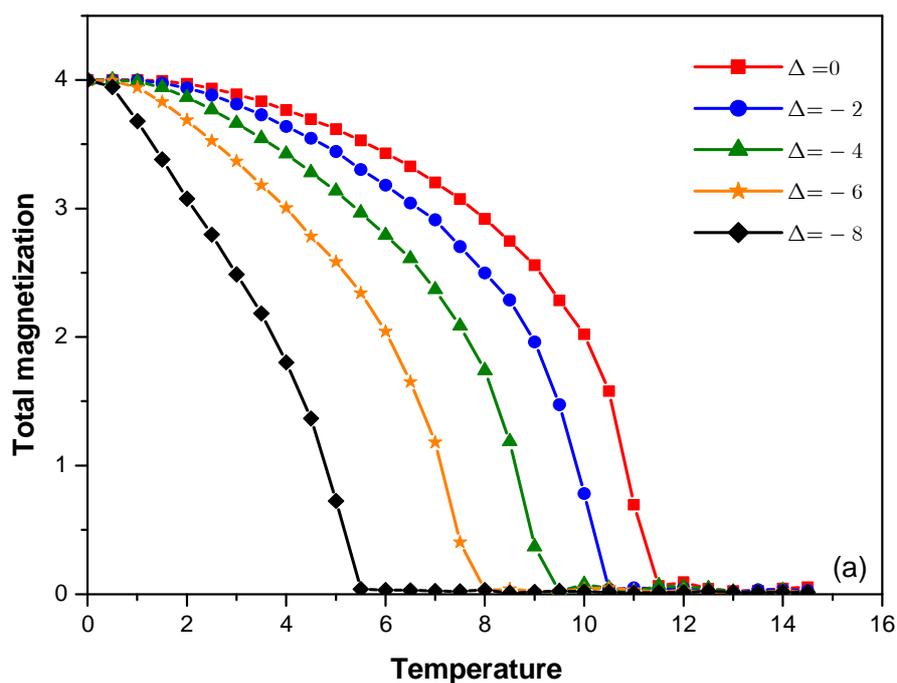


Figure VI.3 : Variation de l'aimantation totale (a) et de la susceptibilité totale (b) en fonction de la température pour différentes valeurs de Δ , en absence du champ externe.

Pour bien illustré les résultats obtenus sur les figures VI.3a et VI.3b, nous présentons sur la figure VI.4 le diagramme de phases du système dans le plan (T_C, Δ) en absence du champ magnétique externe. Sur cette figure, nous obtenons une ligne de transition de phases du second ordre, séparant la phase ferromagnétique de la phase paramagnétique, qui augmente de manière non linéaire quand la valeur absolue du champ cristallin diminue.

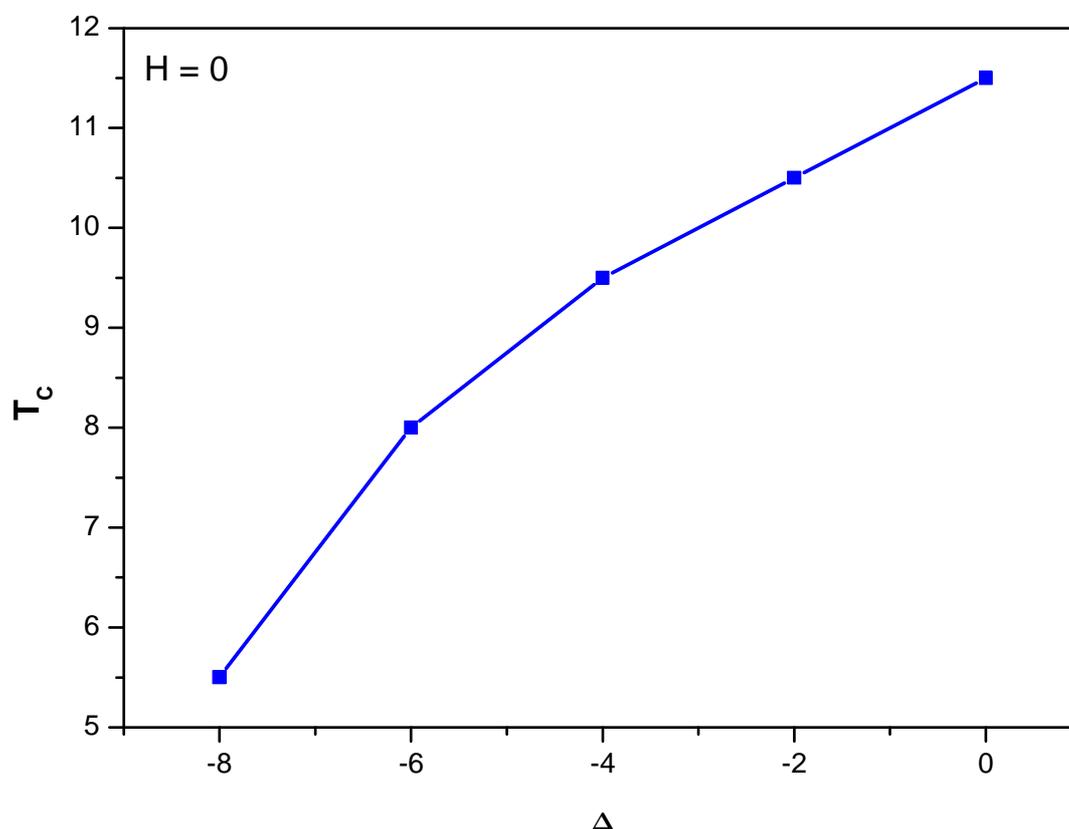
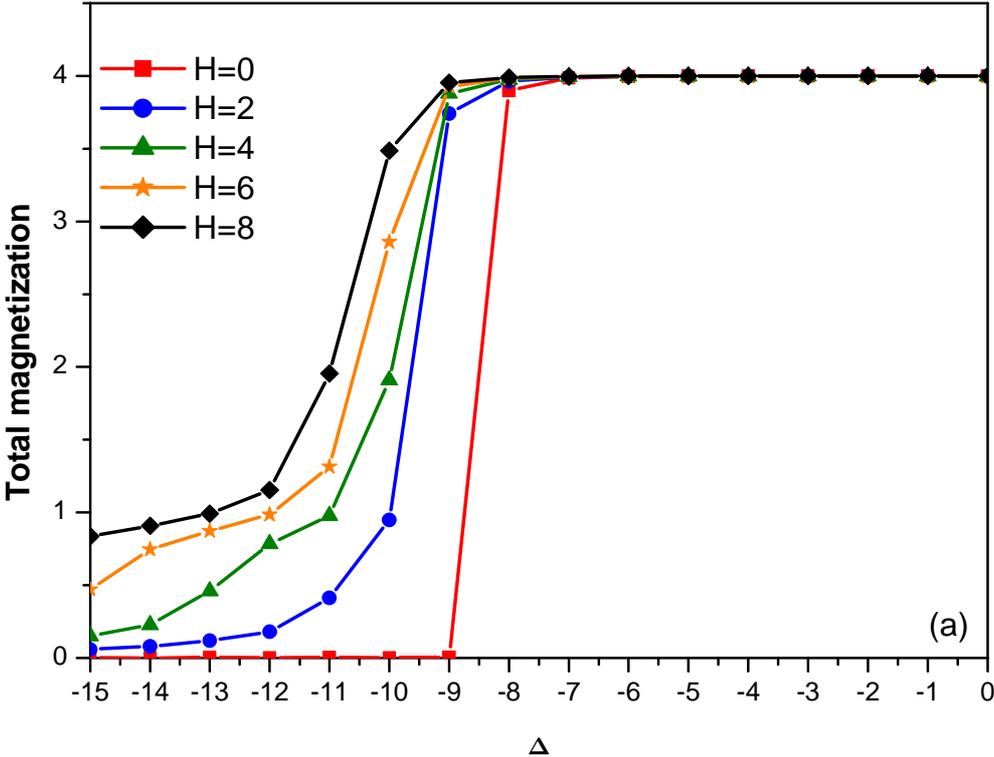


Figure VI.4 : Variation de la température critique T_C en fonction du champ cristallin Δ en absence du champ magnétique externe.

Sur les figures VI.5a et VI.5b, nous présentons respectivement le comportement de l'aimantation et de la susceptibilité totales de la structure étudiée en fonction du champ cristallin pour différentes valeurs du champ externe dans les cas $T=0.5$ et $T=8$. Nous constatons que dans le cas des très faibles températures, l'effet du champ externe ne se fait sentir que pour $\Delta < -8$. En plus, la transition de la valeur maximale de l'aimantation (4) à sa valeur minimale (0) est du premier ordre en absence du champ externe et du second ordre en présence de ce champ (figure VI.5a). Par contre, dans le cas d'une température élevée, toutes les transitions sont du second ordre et l'effet de H sur l'aimantation est important pour toutes les valeurs de Δ (figure VI.5b).



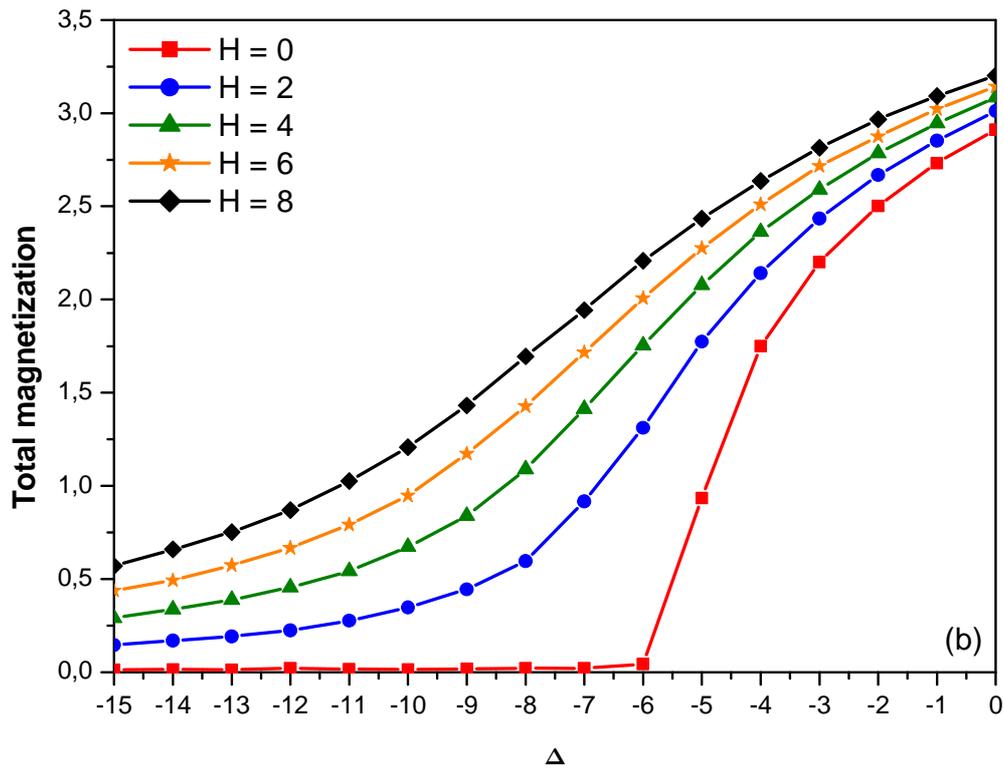


Figure VI.5 : Variation de l'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour différentes valeurs de H et $L=10$: (a) $T = 0.5$ et (b) $T = 8$.

Sur la figure VI.6, nous traçons le binder cumulant (U_L) en fonction de la température pour différentes valeurs du champ cristallin (Δ). Sur cette figure, le coefficient « binder cumulant » confirme le fait que la température critique du système diminue quand la valeur absolue du champ cristallin augmente d'une part, et que la transition entre les deux phases ferromagnétique et paramagnétique est du second ordre d'autre part.

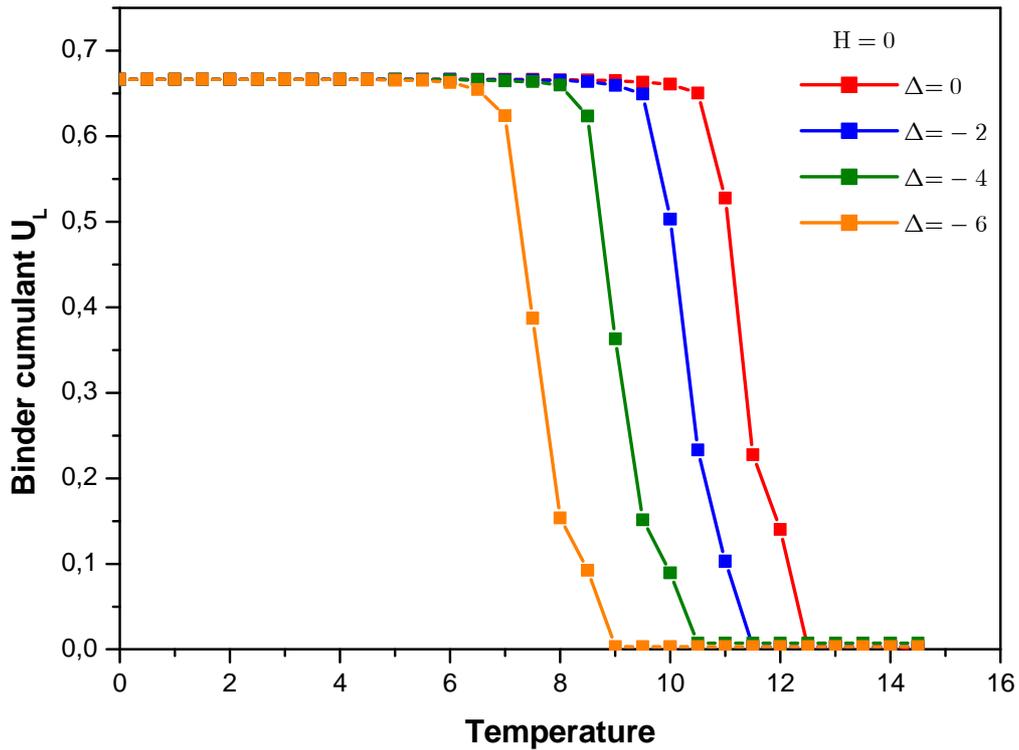


Figure VI.6 : Variation du binder cumulant en fonction de la température pour différentes valeurs du champ cristallin et en absence de champ externe.

Cycles d'hystérésis

Conformément au travail expérimental qui a été effectué par H. Moon et al. [106] sur la structure MnBi, nous commençons par étudier, par la méthode Monte Carlo, l'effet du nombre de couches de Mn sur les cycles d'hystérésis d'une telle structure. Sur les figures VI.7a et VI.7b, nous représentons respectivement les cycles d'hystérésis du système pour des nombres de couches Mn pairs (2, 4, 6, 8 et 10) puis impairs (1, 3, 5, 7 et 9), dans le cas où la température est prise égale à 0.7 et le champ cristallin vaut -8. Les résultats illustrés sur ces figures confirment ceux obtenus expérimentalement. En effet, en augmentant le nombre de couches magnétiques, le champ coercitif augmente. Sur la figure VI.8, nous mettons en

évidence le comportement de ce champ coercitif en fonction du nombre de couches magnétiques dans les cas pair et impair. Le champ coercitif augmente presque linéairement avec l'augmentation du nombre de couches de Mn.

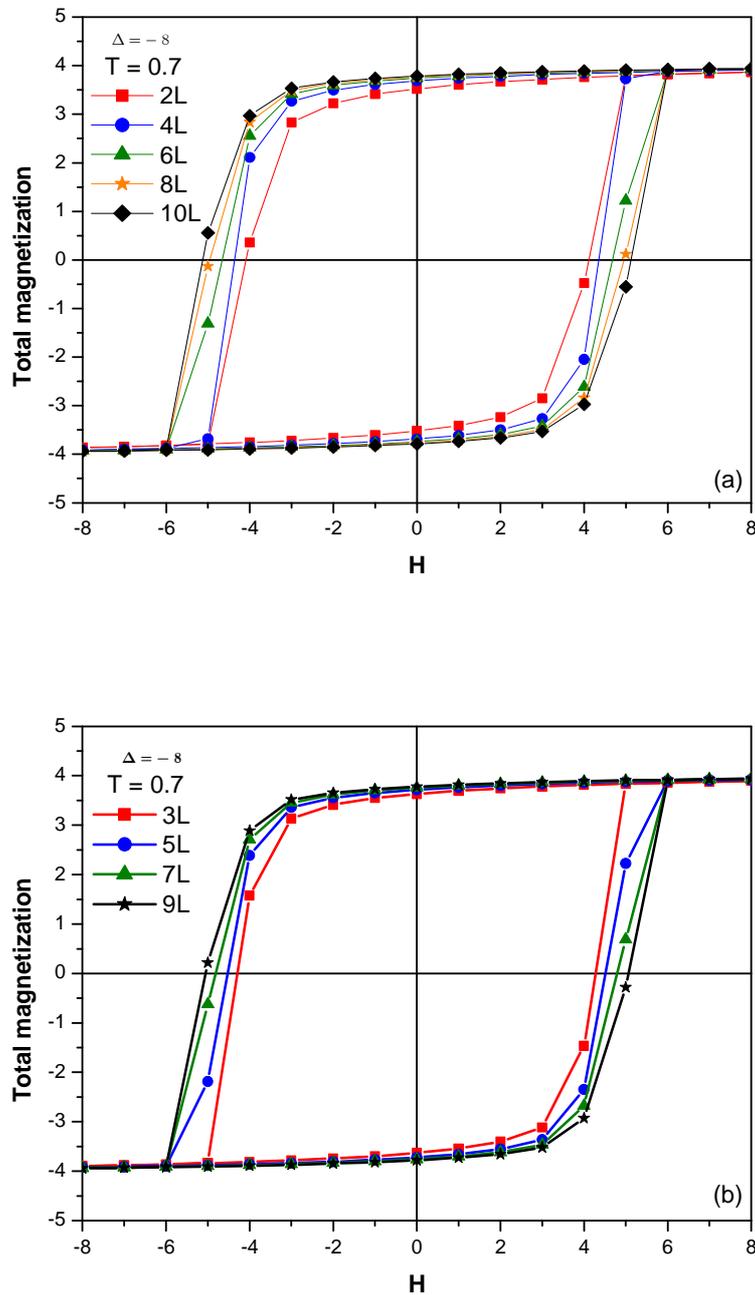


Figure VI.7 : Cycles d'hystérésis pour différentes épaisseurs du système pour $T = 0.7$ et $\Delta = -8$: **(a)** nombre pair de couches, **(b)** nombre impair de couches.

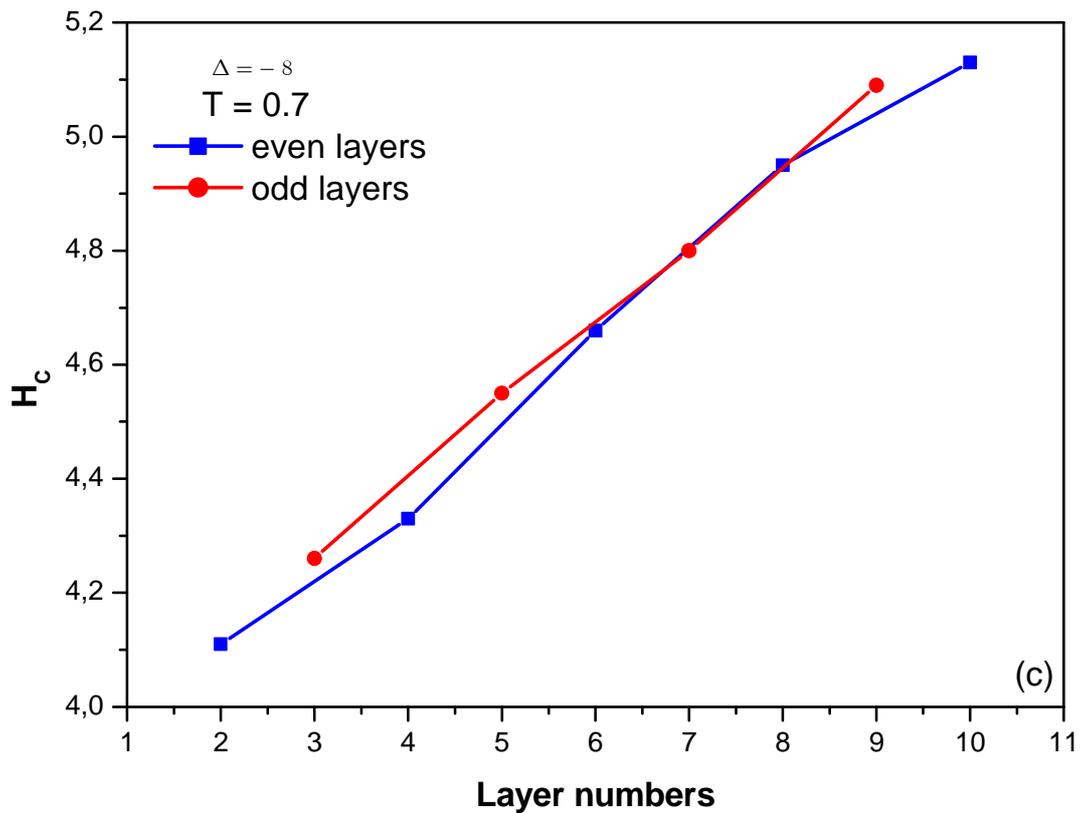


Figure VI.8 : Variation du champ coercitif H_C en fonction du nombre de couches de Mn.

Sur la figure VI.9, nous traçons les cycles d'hystérésis de la structure MnBi pour différentes températures dans le cas où $\Delta = -8$ et pour un nombre de couches Mn égal à 10. L'effet de la température sur les boucles d'hystérésis est très important. En effet, en augmentant la température, le champ coercitif et la rémanente diminuent conduisant à un rétrécissement des boucles d'hystérésis.

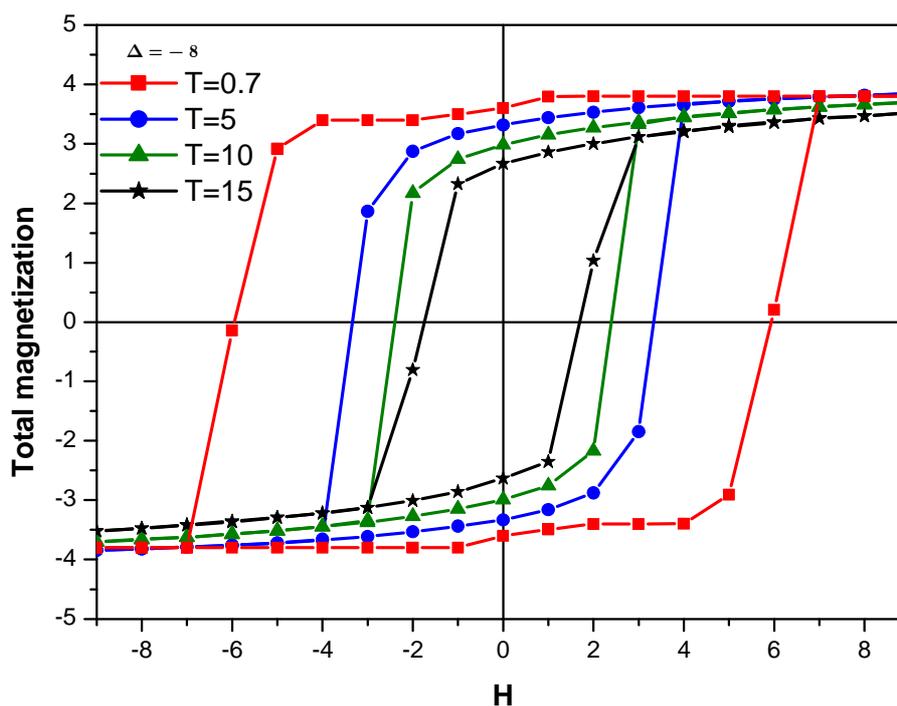


Figure VI.9 : Cycles d'hystérésis pour différentes valeurs de la température pour $\Delta = -8$.

VI.4. Conclusion :

Ce chapitre a été réservé à l'étude de la structure MnBi à l'état fondamental et par la méthode Monte Carlo. Seuls les atomes Mn sont magnétiques de spin $S=4$. Les coefficients de couplage entre spins sont considérés fixes et ont des valeurs expérimentales [105]. Le diagramme de phases à l'état fondamental dans le plan (H, Δ) révèle la présence de deux phases stables (+4 et -4). Nous avons montré qu'une augmentation de la valeur absolue du champ cristallin conduit à une diminution de la température critique du système. De même, à faible température, le champ externe n'a aucun effet sur l'aimantation de la structure pour $|\Delta|$ faible. Par ailleurs, nous avons confirmé les résultats expérimentaux de la référence [106] concernant l'effet du nombre de couches sur les boucles d'hystérésis. En effet, le champ coercitif croît en augmentant le nombre de couches Mn.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la méthode Monte Carlo pour l'étude des propriétés magnétiques de différents systèmes. Pour ces derniers, nous avons déterminé l'aimantation magnétique, la susceptibilité pour obtenir la température de Curie et la température de compensation, pour différentes valeurs du champ magnétique externe. Les cycles d'hystérésis sont illustrés pour les systèmes considérés.

Nous avons étudié d'abord un système basé sur une structure cubique centrée, avec des spins mixtes. Nous avons déterminé pour ce système, les propriétés magnétiques, les diagrammes de phases à l'état fondamental et le cycle d'hystérésis. Nous avons étudié également l'effet des interactions de couplage d'échange en présence et en l'absence du champ magnétique externe et du champ cristallin. Nous avons montré que l'état ferromagnétique et la température critique augmentent avec l'augmentation des paramètres d'interactions d'échange.

Nous avons considéré ensuite un système sphérique «core-shell » avec dilution. Nous avons discuté en particulier l'influence des interactions d'échange, le champ cristallin et l'interaction inter-surfaces sur les comportements critiques et la compensation du système. Les résultats obtenus montrent différents types de topologies de diagrammes de phases, la température critique reste constante, et la température de compensation augmente, lorsque la valeur du couplage d'échange entre les spins du « shell » augmente. Nous avons trouvé aussi que la température critique reste constante, et la température de compensation augmente avec la probabilité de dilution.

Nous avons examiné après, les propriétés magnétiques d'une structure de type bi-fullerène. Cette étude est basée sur l'interaction RKKY. Nous avons déterminé pour ce système, les propriétés magnétiques et les cycles hystérésis, ainsi que les diagrammes de phases à l'état fondamental. Nous avons montré que pour une valeur de température fixe, les valeurs croissantes des surfaces non magnétiques diminuent l'amplitude des aimantations totales et pour une valeur fixe du nombre de surfaces non magnétiques, les valeurs croissantes de la température entraînent une diminution de l'amplitude des aimantations totales de cette structure.

Nous avons analysé enfin les propriétés magnétiques de MnBi. Nous avons discuté l'effet de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques de ce nano-système. Nous avons montré que deux configurations du système correspondent à l'état stable et que les valeurs croissantes du champ cristallin augmentent la température critique de cette structure. Par ailleurs, l'augmentation du nombre de couches s'accompagne d'une augmentation du champ coercitif.

Nous envisageons dans l'avenir :

- compléter la présente étude par la détermination d'autres paramètres qui peuvent influencer l'état ferromagnétique et la température critique,
- étudier d'autres matériaux magnétiques,
- proposer des nouveaux modèles magnétiques,
- utiliser d'autres algorithmes et méthodes pour déterminer les propriétés magnétiques de nanomatériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mott, N. F. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics. *Proceedings of the Physical Society*, **47**(4) (1935) 571.
- [2] Wexler, G. The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proceedings of the Physical Society*, **89**(4) (1966) 927.
- [3] Robert, C. P. Monte Carlo methods. John Wiley & Sons, Ltd. (2004).
- [4] Liu, J., Huang, J., Hao, L., Liu, H., Li, X. SnO₂ nano-spheres/graphene hybrid for high-performance lithium ion battery anodes. *Ceramics International*, **39**(8) (2013) 8623.
- [5] Zhang, Q., et al. Synthesis of a MoS₂@ MWNT nanostructure with enhanced field emission and electrochemical properties. *RSC Advances*, **3**(27) (2013) 10994.
- [6] Minoli, D. Nanotechnology applications to telecommunications and networking. John Wiley & Sons (2005).
- [7] Saito, Y. (Ed.). Carbon nanotube and related field emitters: fundamentals and applications. John Wiley & Sons (2010).
- [8] Fert, A., Grünberg, P., Barthelemy, A., Petroff, F., Zinn, W. Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **140** (1995) 1.
- [9] Verschuur, G. L. Hidden attraction: the history and mystery of magnetism. Oxford University Press (1996).
- [10] Verwey, E. J. W. Electronic conduction of magnetite (Fe₃O₄) and its transition point at low temperatures. *Nature*, **144**(3642) (1939) 327.
- [11] Oersted, H. C. Electricity and magnetic needles. *Philosophy*, **16**(4) (1820) 273.
- [12] Faraday, M. The Bakerian Lecture: On the Manufacture of Glass for Optical Purposes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **120** (1830) 1.
- [13] Sturgeon, C. L. U.S. Patent No. 4,858,093. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office (1989).
- [14] Bitter, F. On the Magnetic Properties of Metals. *Physical Review*, **36**(5) (1930) 978.
- [15] Bitter, F. The Magnetic Susceptibility of Gases II. Temperature Dependence. *Physical Review*, **36**(11) (1930) 1648.
- [16] Bitter, F. The Magnetic Susceptibility of Gases I. Pressure Dependence. *Physical Review*, **35**(12) (1930) 1572.
- [17] Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr, K. A. Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂). *Physical review letters*, **78**(23) (1997) 4494.

- [18] Aharoni, A. Introduction to the Theory of Ferromagnetism (Vol. 109). Clarendon Press (2000).
- [19] Dunlop, D. J., Özdemir, Ö. Rock magnetism: fundamentals and frontiers (Vol. 3). Cambridge university press (2001).
- [20] Morrish, A. H. The physical principles of magnetism (Vol. 74). New York: Wiley (1965).
- [21] Lahti, P. M. (Ed.). Magnetic properties of organic materials. CRC Press (1999).
- [22] Hurd, C. M. Varieties of magnetic order in solids. Contemporary Physics, **23**(5) (1982) 469.
- [23] Ellis, R. S., Newman, C. M. The statistics of Curie-Weiss models. Journal of Statistical Physics, **19**(2) (1978) 149.
- [24] Hudgens, S., Kastner, M., & Fritzsche, H. Diamagnetic susceptibility of tetrahedral semiconductors. Physical Review Letters, **33**(26) (1974) 1552.
- [25] Bozorth, R. M. Ferromagnetism. Ferromagnetism, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August, (1993) 992.
- [26] Kaplan, T. A. Classical spin-configuration stability in the presence of competing exchange forces. Physical Review, **116**(4) (1959) 888.
- [27] Hofstadter, D. R. Energy levels and wave functions of Bloch electrons in rational and irrational magnetic fields. Physical review B, **14**(6) (1976) 2239.
- [28] Meiklejohn, W. H., Bean, C. P. New magnetic anisotropy. Physical Review, **105**(3) (1957) 904.
- [29] Meiklejohn, W. H., Bean, C. P. New magnetic anisotropy. Physical review, **102**(5) (1956) 1413.
- [30] Bobak, A., Jaščur, M. Ferrimagnetism in diluted mixed Ising spin systems. Physical Review B, **51**(17) (1995) 11533.
- [31] Anderson, P. W., Hasegawa, H. Considerations on double exchange. Physical Review, **100**(2) (1955) 675.
- [32] Moriya, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. Physical Review, **120**(1) (1960) 91.
- [33] Yafet, Y. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida range function of a one-dimensional free-electron gas. Physical Review B, **36**(7) (1987) 3948.
- [34] Metropolis, N., Ulam, S. The Monte Carlo method. Journal of the American statistical association, **44**(247) (1949) 335.
- [35] Kalos, M. H., Whitlock, P. A. Monte carlo methods. John Wiley & Sons (2008).

- [36] Niederreiter, H. Random number generation and quasi-Monte Carlo methods. Society for Industrial and Applied Mathematics (1992).
- [37] De Freitas, N., Andrieu, C., Højen-Sørensen, P., Niranjana, M., & Gee, A. Sequential Monte Carlo methods for neural networks. In Sequential Monte Carlo methods in practice. Springer New York. (2001) 359
- [38] Zriouel, S. Contributions à l'étude Monte Carlo des propriétés magnétiques des nanomatériaux type graphyne et graphène. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Rabat (2016).
- [39] Binder, K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. Reports on Progress in Physics, **60**(5) (1997) 487.
- [40] Geyer, C. J. Practical markov chain Monte Carlo. Statistical science, (1992) 473.
- [41] Hastings, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. Biometrika, **57**(1) (1970) 97.
- [42] Smith, A. F., Roberts, G. O. Bayesian computation via the Gibbs sampler and related Markov chain Monte Carlo methods. Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological), (1993) 3.
- [43] Haario, H., Saksman, E., Tamminen, J. An adaptive Metropolis algorithm. Bernoulli, **7**(2) (2001) 223-242.
- [44] Gilks, W. R., Richardson, S., Spiegelhalter, D. (Eds.). Markov chain Monte Carlo in practice. CRC press (1995).
- [45] Binder, K. Introduction: Theory and "technical" aspects of Monte Carlo simulations. In Monte Carlo Methods in Statistical Physics. Springer Berlin Heidelberg. (1986) 1
- [46] Wolf-Gladrow, D. A. Lattice-gas cellular automata and lattice Boltzmann models : an introduction. Springer. (2004)
- [47] Hukushima, K., Nemoto, K. Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations. Journal of the Physical Society of Japan, **65**(6) (1996) 1604.
- [48] Green, P. J. Reversible jump Markov chain Monte Carlo computation and Bayesian model determination. Biometrika, **82**(4) (1995) 711.
- [49] Larget, B., Simon, D. L. Markov chain Monte Carlo algorithms for the Bayesian analysis of phylogenetic trees. Molecular biology and evolution, **16**(6) (1999) 750.
- [50] Glauber, R. J. Time-dependent statistics of the Ising model. Journal of mathematical physics, **4**(2) (1963) 294.
- [51] Lee, T. D., Yang, C. N. Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model. Physical Review, **87**(3) (1952) 410.

- [52] Pfeuty, P. The one-dimensional Ising model with a transverse field. *Annals of Physics*, **57**(1) (1970) 79.
- [53] Kobe, S. Ernst Ising—physicist and teacher. *Journal of statistical physics*, **88**(3) (1997) 991.
- [54] Pfeuty, P. The one-dimensional Ising model with a transverse field. *Annals of Physics*, **57**(1) (1970) 79.
- [55] Diaconis, P., Saloff-Coste, L. What do we know about the Metropolis algorithm?. In *Proceedings of the twenty-seventh annual ACM symposium on Theory of computing*. ACM. (1995) 112
- [56] Amar, J. G., Sullivan, F. E., Mountain, R. D. Monte Carlo study of growth in the two-dimensional spin-exchange kinetic Ising model. *Physical Review B*, **37**(1) (1988) 196.
- [57] Wolff, U. Collective Monte Carlo updating for spin systems. *Physical Review Letters*, **62**(4) (1989) 361.
- [58] Swendsen, R. H., Wang, J. S. Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations. *Physical review letters*, **58**(2) (1987) 86.
- [59] Fortuin, C. M., Kasteleyn, P. W. On the random-cluster model: I. Introduction and relation to other models. *Physica*, **57**(4) (1972) 536.
- [60] Coniglio, A., Klein, W. Clusters and Ising critical droplets: a renormalisation group approach. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **13**(8) (1980) 2775.
- [61] Niedermayer, F. General cluster updating method for Monte Carlo simulations. *Physical review letters*, **61**(18) (1988) 2026.
- [62] Wu, F. Y. The potts model. *Reviews of modern physics*, **54**(1) (1982) 235.
- [63] Baxter, R. J. Potts model at the critical temperature. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **6**(23) (1973) 445.
- [64] Plascak, J. A., & Moreira, J. G. Mean field solution of the general spin Blume-Capel model. *Physics Letters A*, **173**(4-5) (1993) 360.
- [65] Saul, D. M., Wortis, M., Stauffer, D. Tricritical behavior of the Blume-Capel model. *Physical Review B*, **9**(11) (1974) 4964.
- [66] Blume, M., Emery, V. J., Griffiths, R. B. Ising model for the λ transition and phase separation in He 3-He 4 mixtures. *Physical review A*, **4**(3) (1971) 1071.
- [67] Baxter, R. J. Partition function of the eight-vertex lattice model. *Annals of Physics*, **70**(1) (1972) 193.

- [68] Hao, R., Xing, R., Xu, Z., Hou, Y., Gao, S., Sun, S. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Advanced Materials*, **22**(25) (2010) 2729.
- [69] Akbarzadeh, A., Samiei, M., Davaran, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale research letters*, **7**(1) (2012) 144.
- [70] Masrour, R., Bahmad, L., Benyoussef, A. Monte Carlo study of nanowire magnetic properties. *Chinese Physics B*, **22**(5) (2013) 057504.
- [71] William F. Smith, Hashemi, J. *Foundations of materials science and engineering*. McGraw-Hill (2011).
- [72] Widom, M., Huhn, W. P., Maiti, S., Steurer, W. Hybrid Monte Carlo/molecular dynamics simulation of a refractory metal high entropy alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **45**(1) (2014) 196.
- [73] Dolui, K., Rungger, I., Pemmaraju, C. D., Sanvito, S. Possible doping strategies for MoS₂ monolayers: An ab initio study. *Physical Review B*, **88**(7) (2013) 075420.
- [74] Yüksel, Y., Aydıner, E., Polat, H. Thermal and magnetic properties of a ferrimagnetic nanoparticle with spin-3/2 core and spin-1 shell structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**(23) (2011) 3168.
- [75] Ohkoshi, S. I., Abe, Y., Fujishima, A., Hashimoto, K. Design and preparation of a novel magnet exhibiting two compensation temperatures based on molecular field theory. *Physical review letters*, **82**(6) (1999) 1285.
- [76] Chaudhuri, R. G., Paria, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev.*, **112**(4) (2012) 2373.
- [77] Gai, S., Yang, P., Li, C., Wang, W., Dai, Y., Niu, N., Lin, J. Synthesis of Magnetic, Up-Conversion Luminescent, and Mesoporous Core–Shell-Structured Nanocomposites as Drug Carriers. *Advanced Functional Materials*, **20**(7) (2010) 1166.
- [78] Gupta, V. K., Atar, N., Yola, M. L., Üstündağ, Z., & Uzun, L. A novel magnetic Fe@Au core–shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds. *Water research*, **48** (2014) 210.
- [79] Zaim, A., Kerouad, M., Amraoui, Y. E. Magnetic properties of a ferrimagnetic core/shell nanocube Ising model: A Monte Carlo simulation study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**(8) (2009) 1077.
- [80] Vasilakaki, M., Trohidou, K. N., Nogués, J. Enhanced magnetic properties in antiferromagnetic-core/ferrimagnetic-shell nanoparticles. *Scientific reports*, **5** (2015) 9609.

- [81] Vasilakaki, M., Binns, C., Trohidou, K. N. Susceptibility losses in heating of magnetic core/shell nanoparticles for hyperthermia: a Monte Carlo study of shape and size effects. *Nanoscale*, **7**(17) (2015) 7753.
- [82] Vasilakaki, M., et al. Memory effects on the magnetic behavior of assemblies of nanoparticles with ferromagnetic core/antiferromagnetic shell morphology. *Physical Review B*, **88**(14) (2013) 140402.
- [83] Zaim, A., Kerouad, M. Monte Carlo simulation of the compensation and critical behaviors of a ferrimagnetic core/shell nanoparticle Ising model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **389**(17) (2010) 3435.
- [84] Yüksel, Y., Vatansever, E., Polat, H. Dynamic phase transition properties and hysteretic behavior of a ferrimagnetic core-shell nanoparticle in the presence of a time dependent magnetic field. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**(43) (2012) 436004.
- [85] Liu, L. M., Jiang, W., Wang, Z., Guan, H. Y., Guo, A. B. Magnetization and phase diagram of a cubic nanowire in the presence of the crystal field and the transverse field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**(23) (2012) 4034.
- [86] Wang, M., Li, C. M. Magnetic properties of all-carbon graphene-fullerene nanobuds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**(13) (2011) 5945.
- [87] Sahdane, T., Mhirech, A., Bahmad, L., Kabouchi, B. Monte Carlo Study of Magnetic and Thermal Phase Transitions of a Diluted Magnetic Nanosystem. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2017).
- [88] Hammersley, J. Monte carlo methods. Springer Science & Business Media (2013).
- [89] Mhirech, A., Aouini, S., Alaoui-Ismaili, A., Bahmad, L. Monte Carlo Study of the Magnetic Properties in a Fullerene-Like Structure : X20, X60, or X70. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **30**(4) (2017) 925.
- [90] David, W. I. F., Ibberson, R. M., Dennis, T. J. S., Hare, J. P., Prassides, K. Structural phase transitions in the fullerene C60. *EPL (Europhysics Letters)*, **18**(3) (1992) 219.
- [91] Sahdane, T., Mhirech, A., Bahmad, L., Kabouchi, B. Magnetic properties of a bi-fullerene-like structure, X₆₀-Y₆₀, with RKKY interactions in the Blume-Capel model. *International Journal of Modern Physics B*, 1850031. (2017)
- [92] Bahmad, L., Benyoussef, A., Ez-Zahraouy, H. Monte Carlo study of order-disorder layering transitions in the Blume-Capel model. *Surface science*, **552**(1) (2004) 1.
- [93] Curcio, C., Olivetti, E. S., Martino, L., Kuepferling, M., Basso, V. Study of the temperature dependence of coercivity in MnBi. *Physics Procedia*, **75** (2015) 1230.

- [94] Kanari, K., Sarafidis, C., Gjoka, M., Niarchos, D., Kalogirou, O. Processing of magnetically anisotropic MnBi particles by surfactant assisted ball milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **426** (2017) 691.
- [95] Muralidhar, S., et al. Temperature-dependent first-order reversal curve measurements on unusually hard magnetic low-temperature phase of MnBi. *Physical Review B*, **95**(2) (2017) 024413.
- [96] Moon, H., Kim, S., Jung, H., Lee, H. S., Lee, W. Layer-number dependence of the magnetic properties of MnBi films. *Applied Surface Science*, **420** (2017) 618.
- [97] Göbel, H., Wolfgang, E., Harms, H. Properties of MnBi compounds partially substituted with Cu, Zn, Ti, Sb, and Te. I. Formation of mixed phases and crystal structures. *Physica status solidi (a)*, **34**(2) (1976) 553.
- [98] Shen, J. X., Kirby, R. D., Sellmyer, D. J., Wang, Y. J. Magneto-optical properties of MnBiAl thin films. *Journal of Applied Physics*, **69**(8) (1991) 5984.
- [99] Chen, D., Gondō, Y. Temperature Dependence of the Magneto-Optic Effect and Resonance Phenomena in Oriented MnBi Films. *Journal of Applied Physics*, **35**(3) (1964) 1024.
- [100] Egashira, K., Yamada, T. Kerr-effect enhancement and improvement of readout characteristics in MnBi film memory. *Journal of Applied Physics*, **45**(8) (1974) 3643.
- [101] Antropov, V. P., Antonov, V. N., Bekenov, L. V., Kutepov, A., Kotliar, G. Magnetic anisotropic effects and electronic correlations in MnBi ferromagnet. *Physical Review B*, **90**(5) (2014) 054404.
- [102] Fürst, U., Halla, F. Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen Mn–Bi, Co–Sb, Ni–Sb. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **40**(1) (1938) 285.
- [103] Halla, F., Montignie, E. Notiz über das System Mn–Bi. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **42**(1) (1939) 153.
- [104] Hihara, T., Koi, Y. Nuclear magnetic resonance study of the easy axis of magnetization in manganese bismuthide. *Journal of the Physical Society of Japan*, **29**(2) (1970) 343.
- [105] Williams, T. J., et al. Extended magnetic exchange interactions in the high-temperature ferromagnet MnBi. *Applied Physics Letters*, **108**(19) (2016) 192403.
- [106] Moon, H., Kim, S., Jung, H., Lee, H. S., Lee, W. Layer-number dependence of the magnetic properties of MnBi films. *Applied Surface Science*, **420** (2017) 618-624.

Résumé de la Thèse

Prénom, Nom : Taoufik SAHDANE
Discipline : Physique
Spécialité : Physique de la matière condensée
Laboratoire : Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSaI)

***TITRE DE LA THESE : PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOMATERIAUX :
ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO***

RESUME

Dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement à l'étude des propriétés magnétiques et thermiques de nano-systèmes. En se basant sur le modèle Blume-Capel, nous étudions l'influence du champ magnétique externe et du champ cristallin sur les transitions de phases magnétiques, la température critique, la température de compensation, l'aimantation, la susceptibilité et les cycles d'hystérésis de ces systèmes par la méthode Monte-Carlo. Par ailleurs, nous discutons l'effet des interactions de couplage d'échange et nous déterminons les diagrammes de phases à l'état fondamental dans les cas suivants :

- système construit sur une structure cubique centrée avec des spins mixtes.
- système cubique simple sphérique de type « core-shell » dont la couche externe est diluée.
- système composé de deux surfaces magnétiques de type bi-fullerène séparées par des couches non magnétiques. L'influence de l'épaisseur de ces couches, des champs cristallin et magnétique externe et celle de l'interaction RKKY sont discutées.
- structure MnBi. L'effet de l'épaisseur du système sur ses propriétés magnétiques et les cycles d'hystérésis sont analysés.

Mots-clefs : Simulation Monte Carlo, nanomatériaux, aimantation, susceptibilité, fullerène, core-shell, MnBi, température de Curie, température de compensation, Modèle de Blume-Capel, champ coercitif, Interaction RKKY, dilution.
