



HAL
open science

**Phases magnétiques et transitions de phases
magnétiques dans les oxydes antiferromagnétiques
frustrés multiferroïques : étude par simulations
numériques**

Mohamad Ghaddar

► **To cite this version:**

Mohamad Ghaddar. Phases magnétiques et transitions de phases magnétiques dans les oxydes antiferromagnétiques frustrés multiferroïques : étude par simulations numériques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMR112 . tel-04529078

HAL Id: tel-04529078

<https://theses.hal.science/tel-04529078>

Submitted on 2 Apr 2024

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.



Normandie Université



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Phases magnétiques et transitions de phases magnétiques dans les oxydes antiferromagnétiques frustrés multiferroïques: étude par simulations numériques

Présentée et soutenue par

MOHAMAD GHADDAR

Thèse soutenue le 13/12/2023

devant le jury composé de :

M. CHRISTOPHE CHATELAIN	Maître de Conférences - UNIVERSITE DE LORRAINE	Rapporteur du jury
M. PASCAL THIBAudeau	Chercheur HDR - CEA Le Ripault	Rapporteur du jury
M. RAYMOND FRESARD	Professeur des Universités - ENSICAEN	Membre du jury
MME CLAUDINE LACROIX	Directeur de Recherche - UNIVERSITE GRENOBLE ALPES	Membre du jury
MME HELENA ZAPOLSKY	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Président du jury
M. DENIS LEDUE	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par **DENIS LEDUE** (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)



Université de Rouen – Normandie

École doctorale PSIME

Physique, Sciences de l'Ingénieur, Matériaux, Energie

Spécialité : physique

Thèse intitulée par : « Phases magnétiques et transitions de phases magnétiques dans les oxydes antiferromagnétiques frustrés multiferroïques : étude par simulations numériques »

Présentée et soutenue le 13/12/2023 par :

Mohamad GHADDAR

Dirigée par :

Denis LEDUE

Remerciements

Le travail présenté a été réalisé dans le Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'université de Rouen sous la direction de M. Denis Ledue. Mes profonds remerciements s'adressent à mon directeur M. Denis Ledue. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, pour tous ces conseils ainsi pour sa culture scientifique dont il a bien voulu me faire profiter au cours de ces trois ans. Merci pour m'avoir guidé et renforcé pendant cette période.

Je remercie sincèrement M. Renaud Patte pour son aide dans toute la partie programmation de mon travail, ainsi pour son aide dans la résolution des différents problèmes informatiques.

Je tiens à remercier les membres de jury : les rapporteurs M. Pascale Thibaudeau et M. Christophe Chatelain ainsi que les examinateurs M. Raymond Frésard, Mme. Claudine Lacroix et Mme. Helena Zapolsky pour avoir accepté de participer au jury de ma soutenance. Je vous remercie également pour votre lecture attentive de mon manuscrit et vos remarques constructives.

Je tiens encore à remercier le Centre de Ressource Informatique et d'Applications Numériques de Normandie (CRIANN) pour m'avoir donné l'accès aux leurs ressources informatiques afin de réaliser toutes les simulations numériques.

Du fond du cœur, je remercie ma grande famille et surtout ma tante et son mari pour tous les aides et les soutiens incroyables. Merci à mon frère et ma sœur pour leur amour, leur encouragement et leur soutien moral.

Enfin, le grand merci se dirige naturellement pour ma mère et mon père qui sans leurs soutiens et leurs prières n'aurait pas atteint ce rang. J'ai passé par toutes les difficultés justes pour les voir heureux et fière de moi.

Résumé

Notre étude porte sur les matériaux multiferroïques présentant un couplage entre un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique. Deux composés multiferroïques : CuCrO_2 et $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ ont été étudiées en utilisant la méthode Monte Carlo.

Pour le composé CuCrO_2 , nous avons étudié les phases magnétiques en fonction de la température sous champ magnétique $70 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$ appliqué suivant $[001]$. Nous considérons le modèle de Heisenberg 3D qui est un modèle réaliste qui prend en compte la distorsion et les interactions jusqu'aux 4^{èmes} voisins ainsi que l'anisotropie magnéto-cristalline. Nous avons trouvé, pour $70 \text{ T} \leq B < 106 \text{ T}$, deux transitions qui existent en diminuant la température. La première, autour de 30 K, est une transition « paramagnétique \leftrightarrow up-up-down (UUD) » et la deuxième, a lieu à basse température, correspond à une transition « UUD \leftrightarrow commensurable (CY) ». Pour $106 \text{ T} \leq B < 110 \text{ T}$, une seule transition « paramagnétique \leftrightarrow UUD » existe. Pour $110 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$, une seule transition « paramagnétique \leftrightarrow V » est observée. Pour $5 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$, notre diagramme de phase est en bon accord avec celui obtenu expérimentalement en termes des séquences de phases. De plus, pour $B = 90 \text{ T}$, nous avons constaté que les deux transitions appartiennent à la classe d'universalité du modèle d'Ising 2D.

En ce qui concerne le deuxième composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, qui a une structure pérovskite double, nous avons effectué les études en utilisant le modèle de Heisenberg généralisé. En prenant en compte les termes d'échange isotropes, nous avons trouvé une transition « paramagnétique \leftrightarrow ferrimagnétique » autour de 440 K. Cette température de transition diminue à 425 K en prenant en compte les termes d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques (DMI). Les termes d'anisotropie magnéto-cristalline n'affectent que sur la configuration des spins à l'état fondamental, où les spins sont orientés dans le plan ab d'une façon parfaitement antiparallèle. Enfin, nous avons montré, à partir de l'étude de la susceptibilité linéaire, que la frustration augmente en tenant en compte les termes d'échange anisotropes.

Mots clés : delafossite, pérovskite, antiferromagnétique frustré, ferrimagnétique, diagramme de phase magnétique, transition de phase, interaction DM, modèle de Heisenberg, méthode Monte Carlo.

Abstract

Our study focuses on multiferroic materials that exhibit coupling between a ferroelectric order and a magnetic order. Two multiferroic compounds: CuCrO_2 and $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ have been studied using the Monte Carlo method.

For the CuCrO_2 , the magnetic phases have been investigated as a function of temperature under a magnetic field $70 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$ applied according to $[001]$. The 3D Heisenberg model have been considered, which is a realistic model that takes into consideration the distortion and the exchange interaction up to the 4th neighbors, as well as magneto-crystalline anisotropy. For $70 \text{ T} \leq B < 106 \text{ T}$, two transitions have been found with decreasing temperature. The first, around 30 K, is a “paramagnetic \leftrightarrow up-up-down (UUD)” transition and the second, takes place at low temperature, corresponds to a “UUD \leftrightarrow commensurate (CY)” transition. For $106 \text{ T} \leq B < 110 \text{ T}$, only one “paramagnetic \leftrightarrow UUD” transition exists. A single “paramagnetic \leftrightarrow V” transition is observed, for $110 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$. For $5 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$, our phase diagram is in a good agreement with that obtained experimentally in terms of phase sequences. Moreover, for $B = 90 \text{ T}$, both transitions identified belong to the universality class of 2D Ising model.

For the second compound $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, which has a double perovskite structure, the studies have been carried out by using the generalized Heisenberg model. A “paramagnetic \leftrightarrow ferrimagnetic” transition was found around 440 K by taking into consideration the isotropic exchange terms. This transition temperature decreases to 425 K with the symmetric and antisymmetric anisotropic exchange terms (DMI). The magneto-crystalline anisotropy terms only affect the spin configuration in the ground state, where the spins are oriented antiparallel in the ab plane. Finally, according to the study of linear susceptibility, the frustration increases when anisotropic exchange terms are considered.

Keywords: delafossite, perovskite, frustrated antiferromagnetic, ferrimagnetic, magnetic phase diagram, phase transition, DM interaction, Heisenberg model, Monte Carlo method.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Généralités	4
I.1. Comportements des matériaux magnétiques	4
I.2. Interactions magnétiques	5
I.2.1. Énergie d'échange	5
I.2.1.1. Échange direct	7
I.2.1.2. Échange indirect	7
I.2.2. Anisotropie magnétique	9
I.2.3. Énergie Zeeman	10
I.3. Frustration magnétique géométrique	10
I.5. Polarisation dans un cristal diélectrique	15
I.6. Matériaux multiferroïques	16
I.6.1. Généralités	16
I.6.1.1. Matériaux multiferroïques de type I.....	17
I.6.1.2. Matériaux Multiferroïques de types II.....	18
I.6.2. Delafossite CuCrO_2	19
I.6.2.1. Structure delafossite	19
I.6.2.2. Propriétés magnétoélectriques de CuCrO_2	20
I.6.2.3. Diagramme de phases $B - T$	21
I.6.3. Pérovskite $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$	24
I.6.3.1. Structure pérovskite double.....	24
I.6.3.2. Propriétés magnétoélectriques	26
I.7. Applications des matériaux multiferroïques	26
I.8. Transitions de phases	29
I.8.1. Transitions du 1^{er} ordre	29

I.8.2. Transitions du 2nd ordre	29
Chapitre II : Modèles et simulation numérique	33
II.1. Description des modèles	33
II.1.1. Modèle de CuCrO₂	33
II.1.2. Modèle de Zn₂FeOsO₆	34
II.2. Simulation numérique	35
II.2.1. Intérêt des simulations numériques	35
II.2.2. Méthode Monte Carlo (MC)	35
II.2.2.1. Généralités	35
II.2.2.2. Algorithme de Metropolis	36
II.2.2.3. Calcul des grandeurs thermodynamiques	37
II.2.3. Conditions aux limites et effets de taille finie	43
II.2.3.1. Conditions aux limites	43
II.2.3.2. Effets de taille finie lors d'une transition de phase du second ordre	45
II.3. Erreur statistique	47
II.4. « Cross-over » 2D – 3D	50
Chapitre III : Diagramme de phases $B - T$ de CuCrO₂	52
III.1. Tests de simulation	52
III.1.1. Choix de nombre de pas MC écartés	53
III.1.2. Influence du nombre de pas MC (1 cœur)	54
III.1.3. Influence du nombre de cœurs	55
III.1.4. Influence de la taille (1 cœur)	57
III.1.5. Influence de ΔT	58
III.2. Transition de phases sous champ $B = 90$ T	59
III.2.1. Variation thermique des grandeurs thermodynamiques	59
III.2.2. Dépendance en taille des grandeurs thermodynamiques	66
III.2.2.1. Transition paramagnétique \leftrightarrow UUD	66

III.2.2.2. Transition UUD \leftrightarrow CY.....	71
III.3. Influence du champ magnétique sur les températures de transition.....	73
III.4. Diagramme de phases $B - T$.....	75
Chapitre IV : Propriétés magnétiques du Zn_2FeOsO_6	79
IV.1. Calcul DFT	79
IV.2. Simulations tests	81
IV.2.1. Choix du nombre de pas MC (1 cœur).....	81
IV.2.2. Choix du nombre de cœurs	82
IV.3. Étude avec les termes d'échange isotropes uniquement	83
IV.3.1. Étude sans anisotropie magnéto-cristalline	83
IV.3.2. Étude avec les termes d'échange isotropes et d'anisotropie magnéto-cristalline	87
IV.4. Études avec les termes d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques.....	90
IV.4.1. Étude sans anisotropie magnéto-cristalline	90
IV.4.2. Étude avec anisotropie magnéto-cristalline.....	93
IV.5. Susceptibilité linéaire	94
Conclusion et perspectives.....	99
Annexe A : Calcul DFT dans Zn_2FeOsO_6.....	102
Bibliographie.....	105

Introduction

Depuis 2003, suite à la découverte de TbMnO_3 [1] et BiFeO_3 [2], de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées aux matériaux multiferroïques. Ces matériaux présentent une multifonctionnalité qui en fait une classe de matériaux attrayants pour les applications, notamment dans le développement des mémoires de stockage non-volatiles. Les matériaux multiferroïques sont des matériaux dans lesquels des ordres magnétiques, électriques et élastiques peuvent coexister dans la même phase. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux matériaux multiferroïques qui présentent un ordre magnétique et un ordre électrique. Grâce au couplage magnéto-électrique, l'ordre magnétique peut être contrôlé à l'aide d'un champ électrique et la polarisation électrique peut être contrôlée à l'aide d'un champ magnétique. Cependant, les mécanismes responsables de ce couplage magnéto-électrique sont complexes et encore mal compris, ce qui donne aux matériaux multiferroïques également un grand intérêt sur le plan fondamental. Ces matériaux se répartissent en deux classes :

- les matériaux multiferroïques de type I, comme $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, où la ferroélectricité et l'ordre magnétique apparaissent à des températures de transition différentes ;

- les matériaux multiferroïques de type II, tel que CuCrO_2 , où la polarisation électrique spontanée est induite par un ordre magnétique non colinéaire, conduisant à l'apparition des deux ordres ferroélectriques et magnétiques à la même température de transition.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux matériaux multiferroïques : CuCrO_2 de type II et $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ de type I. Le composé CuCrO_2 présente un fort couplage magnétoélectrique au-dessous de la température de transition $T_N = 24 - 27$ K. Au-dessous de T_N et sans champ magnétique extérieur, il présente un ordre magnétique spiral non colinéaire de vecteur de propagation magnétique $\vec{q} = (0.329, 0.329, 0)$. En raison de la non colinéarité (due à la frustration magnétique) de la configuration magnétique dans l'état fondamental de CuCrO_2 , on s'attend à observer différentes phases magnétiques lors de l'application d'un champ magnétique. Bien que le diagramme de phases $B - T$ de CuCrO_2 ait fait l'objet d'études expérimentales et numériques, il reste de nombreuses questions car l'extraction d'informations sur la nature des phases magnétiques à partir de mesures expérimentales d'aimantation et de la polarisation électrique est difficile. Ainsi, les simulations numériques peuvent jouer un rôle essentiel dans ce type d'études. En effet, elles permettent d'obtenir des

informations précises sur les différents ordres magnétiques à toute température et sur la nature des transitions de phase, remplaçant ainsi les mesures expérimentales. Ceci exige toutefois de disposer d'un modèle réaliste.

Ce travail est composé en deux parties. La première partie se concentre sur l'étude du diagramme de phases magnétiques du matériau CuCrO_2 en fonction de l'intensité du champ appliqué et de la température, pour \vec{B} suivant [001] ($70 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$) afin de confirmer et compléter le diagramme de phase expérimental. Elle porte également sur la nature des transitions de phase observées. Cette étude est basée sur un modèle réaliste qui a été validé grâce à des études antérieures. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques du composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, qui n'a jamais été synthétisé. Cette étude est basée sur un modèle de Heisenberg généralisé prenant en compte les interactions de Dzyaloshinskii – Moriya (DM). Ces travaux ont été réalisés avec la méthode Monte Carlo (MC) d'échantillonnage d'importance qui est bien adapté à l'étude des transitions de phase et à la détermination des différentes phases magnétiques stables.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

- * le chapitre I est consacré à des généralités sur le magnétisme et sur les propriétés diélectriques, aux propriétés des matériaux CuCrO_2 et $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, aux applications des matériaux multiferroïques, ainsi qu'aux transitions de phase.
- * le chapitre II est dédié à la description des deux modèles utilisés lors de l'étude de CuCrO_2 et de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, ainsi que de la méthode de Monte Carlo utilisée.
- * le chapitre III contient les résultats obtenus sur les transitions de phase du matériau CuCrO_2 et son diagramme de phases magnétiques $B - T$ avec la comparaison au diagramme de phases expérimental.
- * le chapitre IV est consacré aux propriétés magnétiques de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ en prenant en compte les interactions d'échange isotropes et anisotropes.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale résumant les principaux résultats de notre étude et ouvrant des perspectives.

Chapitre I : Généralités

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques rappels de magnétisme et des propriétés diélectriques. Ensuite, nous présenterons les différents types des matériaux multiferroïques, ainsi que la structure cristalline et les propriétés magnétoélectriques des matériaux CuCrO_2 et $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$. Nous présenterons, enfin, les différents types de transitions de phase.

I.1. Comportements des matériaux magnétiques

Différents comportements magnétiques peuvent être distingués en fonction de la réponse à un champ magnétique appliqué : paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique... Nous parlons d'un matériau paramagnétique lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les moments magnétiques, le matériau présente alors une aimantation spontanée (en l'absence de champ appliqué) nulle. Lors de l'application d'un champ magnétique extérieur \vec{B} suivant l'un des axes faciles, les moments magnétiques s'alignent selon \vec{B} conduisant à une aimantation dans le sens du champ extérieur. Dans les autres matériaux, en raison des interactions d'échange, les moments magnétiques sont corrélés entre eux et présentent un ordre magnétique au-dessous d'une température critique. En ce qui concerne les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques sont (en moyenne) parallèles entre eux et le matériau présente une aimantation spontanée (absence de champ extérieur) en-dessous d'une température appelée température de Curie T_C . Cependant, au-delà de cette température, les corrélations à grande distance entre les moments magnétiques disparaissent et le matériau se trouve dans une phase dite paramagnétique. L'antiferromagnétisme implique la présence d'au moins deux sous-réseaux d'atomes (ions) magnétiques avec une aimantation spontanée nulle à toute température (ex : CuCrO_2). Un cas particulier est le cas où il y a deux sous-réseaux dont les moments magnétiques sont orientés antiparallèlement au-dessous de la température critique, appelée température de Néel T_N . Dans un matériau ferrimagnétique, il y a deux sous-réseaux dont les moments magnétiques sont orientés antiparallèlement mais l'aimantation spontanée n'est pas nulle contrairement aux matériaux antiferromagnétiques car les aimantations des différents sous-réseaux d'atomes (ions) ne se compensent pas. La température en dessous de laquelle s'établit l'ordre ferrimagnétique est appelée température de Curie.

Les matériaux antiferromagnétiques et ferrimagnétiques, comme les matériaux ferromagnétiques, passent dans une phase paramagnétique au-dessus de la température critique. Les différents ordres magnétiques sont présentés dans la **figure I.1**.

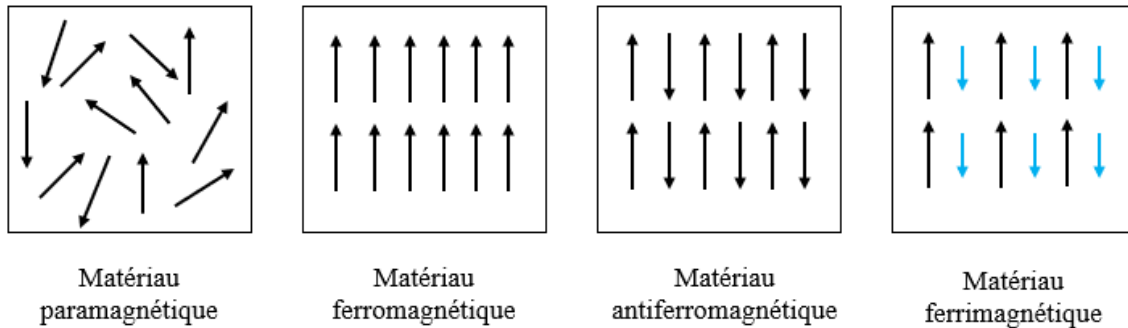


Figure I.1 : Arrangements des moments magnétiques dans les différents matériaux magnétiques.

I.2. Interactions magnétiques

Pour un matériau magnétique, la configuration magnétique résulte de plusieurs contributions à l'énergie magnétique, notamment l'énergie d'échange (E_{ech}), l'énergie d'anisotropie (E_{anis}), et l'énergie Zeeman (E_z). Donc, l'énergie totale est définie par (nous négligeons ici les interactions dipolaires) :

$$E_{tot} = E_{ech} + E_{anis} + E_z$$

I.2.1. Énergie d'échange

En tenant compte du couplage spin – orbite, comme c'est le cas pour Zn_2FeOsO_6 , l'énergie d'échange, qui représente l'interaction des moments magnétiques avec ses voisins, est définie par l'hamiltonien généralisé [3], [4] :

$$E_{ech} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\{\delta,\varepsilon\}=\{x,y,z\}} S_i^\delta J_{ij}^{\delta\varepsilon} S_j^\varepsilon \quad (I.1)$$

avec l'intégrale d'échange J_{ij} est un tenseur (3×3) et la somme est effectuée sur les paires de spins « voisins ». Cette équation peut être exprimée par :

$$E_{ech} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x, S_i^y, S_i^z) \begin{pmatrix} J_{ij}^{xx} & J_{ij}^{xy} & J_{ij}^{xz} \\ J_{ij}^{yx} & J_{ij}^{yy} & J_{ij}^{yz} \\ J_{ij}^{zx} & J_{ij}^{zy} & J_{ij}^{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_j^x \\ S_j^y \\ S_j^z \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

En effet, le tenseur des interactions d'échange peut être réécrit sous la forme :

$$\begin{pmatrix} J_{ij}^{xx} & J_{ij}^{xy} & J_{ij}^{xz} \\ J_{ij}^{yx} & J_{ij}^{yy} & J_{ij}^{yz} \\ J_{ij}^{zx} & J_{ij}^{zy} & J_{ij}^{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{J} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{J} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{J} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} J_{ij}^{xx} - \bar{J} & \frac{J_{ij}^{xy} + J_{ij}^{yx}}{2} & \frac{J_{ij}^{xz} + J_{ij}^{zx}}{2} \\ \frac{J_{ij}^{xy} + J_{ij}^{yx}}{2} & J_{ij}^{yy} - \bar{J} & \frac{J_{ij}^{yz} + J_{ij}^{zy}}{2} \\ \frac{J_{ij}^{xz} + J_{ij}^{zx}}{2} & \frac{J_{ij}^{yz} + J_{ij}^{zy}}{2} & J_{ij}^{zz} - \bar{J} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{J_{ij}^{xy} - J_{ij}^{yx}}{2} & \frac{J_{ij}^{xz} - J_{ij}^{zx}}{2} \\ \frac{J_{ij}^{yx} - J_{ij}^{xy}}{2} & 0 & \frac{J_{ij}^{yz} - J_{ij}^{zy}}{2} \\ \frac{J_{ij}^{zx} - J_{ij}^{xz}}{2} & \frac{J_{ij}^{zy} - J_{ij}^{yz}}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

$$\text{où } \bar{J} = \frac{J_{ij}^{xx} + J_{ij}^{yy} + J_{ij}^{zz}}{3}.$$

- Le premier tenseur (tenseur diagonal) représente la partie isotrope des interactions d'échange.
- Le deuxième tenseur (tenseur symétrique) est la partie anisotrope symétrique des interactions d'échange.
- Le troisième tenseur (tenseur antisymétrique) est la partie anisotrope antisymétrique.

Dans le composé CuCrO_2 , l'énergie d'échange ne provient que de la partie isotrope. Cette énergie, qui est d'origine électrostatique, tend à aligner les moments magnétiques portés par les atomes « voisins », soit parallèlement, soit antiparallèlement. Supposons deux spins \vec{S}_i et \vec{S}_j qui occupent deux sites i et j respectivement. L'énergie d'échange (isotrope) peut être exprimée par :

$$E_{ech} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.4)$$

où J_{ij} est l'interaction d'échange isotrope entre les deux spins \vec{S}_i et \vec{S}_j et la somme est effectuée sur les paires de spins « voisins ». Si $J_{ij} > 0$, les spins sont alignés parallèlement dans l'état fondamental : l'interaction est dite ferromagnétique. Si $J_{ij} < 0$, les spins sont alignés antiparallèlement et l'interaction sera dite antiferromagnétique. Différents types d'interactions d'échange sont présentées ci-dessous.

I.2.1.1. Échange direct

L'échange direct résulte d'un chevauchement direct des orbitales des atomes proches voisins. Ce type d'échange dépend de la distance entre les atomes. Elle décroît lorsque la distance entre les atomes augmente.

I.2.1.2. Échange indirect

Il y a plusieurs sortes de mécanisme d'échange indirect : RKKY, super-échange et double échange, mais dans cette partie on ne s'intéresse qu'à l'interaction super-échange.

- Interaction de super-échange [5]

La plupart des matériaux antiferromagnétiques sont des oxydes dans lesquels les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques tels que l'oxygène. L'interaction d'échange se produit alors de façon indirecte à travers les ions non magnétiques. Dans ce cas, il n'y a pas un chevauchement direct $3d - 3d$, mais les orbitales $3d$ sont « hybridées » avec les orbitales $2p$ de l'oxygène. La **figure I.2** montre un exemple de l'interaction super-échange où deux configurations existent. Dans le cas d'une orbitale $3d$ occupée une seule fois ou à moitié remplie, la configuration (a) est plus faible en énergie que la configuration (b) car les deux électrons d'une orbitale $2p$ d'oxygène peuvent se délocaliser l'un sur M_1 et l'autre sur M_2 . Le gain d'énergie cinétique, lié à la délocalisation des électrons p , est plus grand dans la configuration (a) que celui dans la configuration (b). Dans ce cas, la configuration est antiferromagnétique et l'interaction d'échange est donc négative. Cependant, le signe et la valeur de cette interaction dépendent de l'occupation des orbitales $3d$ ainsi de l'angle de liaison $M_1 - O - M_2$. Si l'angle $M_1 - O - M_2$ est entre 120° et 180° , l'échange est fortement antiferromagnétique. Alors que dans le cas où l'angle est 90° , l'échange est ferromagnétique [6].

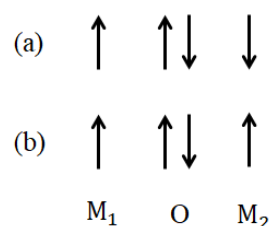


Figure I.2 : Représentation des deux configurations possibles de l'interaction super-échange. (Les flèches représentent les spins des électrons).

Dans le composé CuCrO_2 , les interactions d'échange entre les ions magnétiques Cr^{3+} qui sont séparés par des ions non magnétiques O^{2-} sont de type super-échange. De même, dans le composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, les interactions les atomes Fe (Fe – O – Fe), les atomes Os (Os – O – Os) et les atomes Fe et Os (Fe – O – Os) sont des interactions super-échanges.

- Interaction Dzyaloshinskii – Moriya (DM)

Cette interaction est une correction relativiste de l'interaction de super-échange. C'est une interaction antisymétrique qui favorise une mise en ordre non-colinéaire des spins. Cette interaction est le résultat d'une disposition asymétrique des atomes. Elle est due aussi à un fort couplage spin – orbite. Soit deux spins \vec{S}_i et \vec{S}_j séparé par une distance R_{ij} , l'énergie d'interaction DM a pour expression :

$$E_{DM} = -\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (\text{I.5})$$

où \vec{D}_{ij} est le vecteur de l'interaction DM. Il dépend de la position des spins par rapport à l'atome non-magnétique, comme illustré dans la **figure I.3**. Il peut être exprimé par [7]:

$$\vec{D}_{ij} \propto \frac{\vec{R}_i \times \vec{R}_j}{R_i R_j R_{ij}} \quad (\text{I.6})$$

où \vec{R}_i et \vec{R}_j sont les vecteurs entre l'atome non-magnétique (O^{2-} dans ce cas) et les sites i et j respectivement, et \vec{R}_{ij} est le vecteur entre deux sites i et j . Cette interaction est minimisée lorsque les deux spins sont perpendiculaires entre eux dans un plan orthogonal à \vec{D}_{ij} (\vec{S}_j se déduit de \vec{S}_i par rotation de $+\pi/2$ autour de \vec{D}_{ij}). Cependant, il est important de noter que l'effet de l'interaction DM est faible dans le matériau $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$.

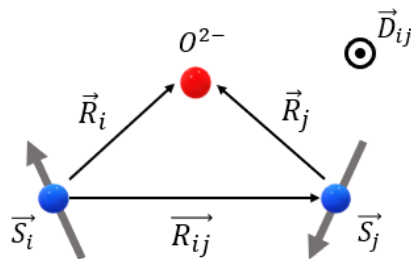


Figure I.3 : Orientation du vecteur \vec{D}_{ij} en fonction de la position des spins et de l'ion non magnétique.

L'interaction DM correspond à la partie anisotrope antisymétrique des interactions d'échange (**équation I.3**). En effet :

$$(S_i^x, S_i^y, S_i^z) \begin{pmatrix} 0 & \frac{J_{ij}^{xy} - J_{ij}^{yx}}{2} & \frac{J_{ij}^{xz} - J_{ij}^{zx}}{2} \\ \frac{J_{ij}^{yx} - J_{ij}^{xy}}{2} & 0 & \frac{J_{ij}^{yz} - J_{ij}^{zy}}{2} \\ \frac{J_{ij}^{zx} - J_{ij}^{xz}}{2} & \frac{J_{ij}^{zy} - J_{ij}^{yz}}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_j^x \\ S_j^y \\ S_j^z \end{pmatrix} =$$

$$\frac{J_{ij}^{xy} - J_{ij}^{yx}}{2} [S_i^x S_j^y - S_i^y S_j^x] + \frac{J_{ij}^{xz} - J_{ij}^{zx}}{2} [S_i^z S_j^x - S_i^x S_j^z] + \frac{J_{ij}^{yz} - J_{ij}^{zy}}{2} [S_i^y S_j^z - S_i^z S_j^y]$$

Ceci peut s'écrire sous la forme $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ où les composantes du vecteur \vec{D}_{ij} sont définies

$$\text{par : } D_{ij}^x = \frac{J_{ij}^{yz} - J_{ij}^{zy}}{2}, D_{ij}^y = -\frac{J_{ij}^{zx} - J_{ij}^{xz}}{2} \text{ et } D_{ij}^z = \frac{J_{ij}^{xy} - J_{ij}^{yx}}{2}.$$

Il est possible d'avoir les effets inverses de l'interaction Dzyaloshinskii – Moriya (DM) qui s'appelle interaction Dzyaloshinskii – Moriya inverse. Cette interaction, provoquée par la non-colinéarité des spins, induit un déplacement de l'ion non-magnétique ainsi qu'un déplacement des charges.

I.2.2. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique désigne la dépendance de l'énergie magnétique par rapport à la direction de l'aimantation. Dans un matériau magnétique, l'anisotropie tend à aligner les moments dans une ou plusieurs directions, dites directions ou axes de facile aimantation, pour lesquels l'énergie d'anisotropie est minimale. En revanche, les directions les moins favorables énergétiquement sont appelées axes de difficile aimantation. L'anisotropie magnétique est la somme des plusieurs contributions : l'anisotropie magnéto-cristalline, l'anisotropie de forme, l'anisotropie élastique et l'anisotropie de surface. Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement à l'anisotropie magnéto-cristalline.

Cette anisotropie résulte de l'interaction spin – orbite et de l'interaction avec le champ cristallin. L'anisotropie magnéto-cristalline peut prendre plusieurs formes selon la structure cristallographique. Par exemple, les matériaux qui ont une structure hexagonale présentent une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale suivant l'axe c ($\equiv Oz$) qui a pour expression :

$$E_{anis} = -D_z \sum_i S_{iz}^2 \quad (\text{I. 7})$$

où D_z est la constante d'anisotropie uniaxiale. Lorsque $D_z > 0$, O_z est un axe de facile aimantation, tandis que si $D_z < 0$, O_z est un axe de difficile aimantation. Dans le composé CuCrO_2 , l'axe O_z est l'axe facile aimantation, alors l'axe O_x présente l'axe de difficile aimantation. D'où l'énergie magnéto-cristalline devient :

$$E_{anis} = -D_z \sum_i S_{iz}^2 - D_x \sum_i S_{ix}^2 \quad (I.8)$$

Où $D_z > 0$ et $D_x < 0$.

En ce qui concerne le deuxième composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, l'axe O_z est l'axe difficile aimantation pour les atomes Fe alors qu'il est l'axe difficile des tomes Os. L'énergie magnéto-cristalline est exprimée, alors, par :

$$E_{anis} = -D_z^{Fe} \sum_i (S_{Fe,i}^z)^2 - D_z^{Os} \sum_i (S_{Os,i}^z)^2 \quad (I.9)$$

où $D_z^{Fe} < 0$ et $D_z^{Os} > 0$.

I.2.3. Énergie Zeeman

Lors de l'application d'un champ magnétique \vec{B} , les moments magnétiques ont tendance de s'orienter dans le même sens que \vec{B} . Cette énergie, appelée énergie Zeeman, s'exprime sous la forme :

$$E_z = -V \vec{M} \cdot \vec{B} = -\vec{B} \cdot \sum_i \vec{m}_i \quad (I.10)$$

où V est le volume, \vec{M} est l'aimantation, \vec{B} est le champ magnétique appliqué et \vec{m}_i est le moment magnétique d'un atome. Dans les oxydes de métaux de transition comme CuCrO_2 , le moment cinétique orbital de Cr^{3+} est gelé. Donc le moment magnétique \vec{m}_i de chaque ion magnétique ne provient que du spin \vec{S}_i et est égal à $-g\mu_B \vec{S}_i$ où g est le facteur de Landé ($g = 2$) et μ_B est le magneton de Bohr.

I.3. Frustration magnétique géométrique

Certains solides présentent un magnétisme frustré car toutes les interactions magnétiques ne peuvent pas entièrement être satisfaites. Par exemple, dans un cristal hexagonal (**figure I.4.a**) où les spins sont localisés aux sommets d'un triangle et sont couplés

antiferromagnétiquement. En effet, dans l'état fondamental, chaque spin devrait être antiparallèle avec ses premiers voisins, ce qui est impossible [8]. Nous disons alors que le système est frustré. Cette frustration résulte de l'incapacité du système à minimiser simultanément toutes les énergies d'interaction. La frustration magnétique, lorsqu'elle est suffisamment importante, conduit à des configurations magnétiques non colinéaires. Par exemple, dans un réseau hexagonal, les configurations qui correspondent à l'énergie minimale sont les deux états représentés sur les **figures I.4.b** et **I.4.c**.

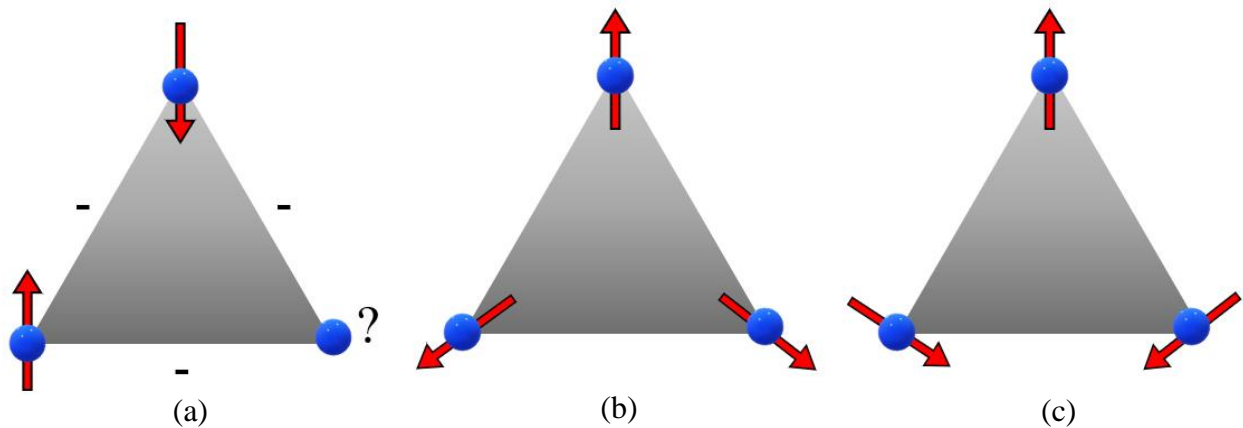


Figure I.4 : (a) Principe de la frustration magnétique pour un réseau triangulaire dans lequel les moments magnétiques sont couplés antiferromagnétiquement. Deux états minimisant l'énergie : (b) 120° et (c) 240° .

Afin de mesurer le degré de frustration magnétique, nous définissons le paramètre F :

$$F_{ech} = 1 - \frac{E_{GS}^{ech}}{E_{min}} \quad (\text{I. 11})$$

où E_{GS}^{ech} est l'énergie d'échange dans l'état fondamental et E_{min} est l'énergie d'échange lorsque toutes les interactions sont satisfaites et est donnée, dans le cas de CuCrO_2 , par :

$$E_{min} = -\frac{1}{2} S^2 (z_1 |J_1| + z'_1 |J'_1| + z_2 |J_2| + z_3 |J_3| + z_4 |J_4|) \quad (\text{I. 12})$$

où z_1 est le nombre de 1^{er} proches voisins suivant les directions $[010]$ ($z_1 = 4$), z'_1 est le nombre de premiers proches voisins suivant l'axe $[110]$ ($z'_1 = 2$) et z_2, z_3, z_4 sont les nombres de 2^{èmes}, 3^{èmes} et 4^{èmes} proches voisins respectivement ($z_2 = z_3 = z_4 = 6$). Lorsqu'il n'y a pas de frustration, $E_{GS} = E_{min}$ et $F_{ech} = 0$. Plus F_{ech} se rapproche de 1, et plus le système est frustré.

Dans le cas de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, avec uniquement les interactions d'échange isotropes, E_{min} est donnée par :

$$\begin{aligned}
E_{min} = & \frac{-1}{4} \left(z_1 |J_{Fe-Os}^{(1)}| S_{Fe} \cdot S_{Os} + z_2 |J_{Fe-Os}^{(2)}| S_{Fe} \cdot S_{Os} + z_3 |J_{Fe-Fe}^{(3)}| S_{Fe} \cdot S_{Fe} \right. \\
& + z_4 |J_{Fe-Fe}^{(4)}| S_{Fe} \cdot S_{Fe} + z_5 |J_{Os-Fe}^{(1)}| S_{Os} \cdot S_{Fe} + z_6 |J_{Os-Fe}^{(2)}| S_{Os} \cdot S_{Fe} \\
& \left. + z_7 |J_{Os-Os}^{(3)}| S_{Os} \cdot S_{Os} + z_8 |J_{Os-Os}^{(4)}| S_{Os} \cdot S_{Os} \right) \quad (I.13)
\end{aligned}$$

où z_1 , z_2 , z_3 et z_4 sont les nombres de 1^{er}, 2^{èmes}, 3^{èmes} et 4^{èmes} proches voisins respectivement des atomes de Fe ($z_1 = z_2 = 3$ et $z_3 = z_4 = 6$). z_5 , z_6 , z_7 , et z_8 sont les nombres de 1^{er}, 2^{èmes}, 3^{èmes} et 4^{èmes} proches voisins respectivement des atomes d'Os ($z_5 = z_6 = 3$ et $z_7 = z_8 = 6$).

I.4. Susceptibilité linéaire

Dans les matériaux ferrimagnétiques, l'aimantation $M(T)$ n'est pas nulle au-dessous de la température de transition T_C contrairement aux matériaux antiferromagnétiques car les aimantations des deux sous-réseaux (qui sont opposées) n'ont pas la même norme. Au-dessus de T_C , l'aimantation spontanée est nulle mais sous l'effet d'un champ magnétique extérieur \vec{B} , l'aimantation augmente progressivement avec le champ magnétique jusqu'à atteindre la saturation (M_{sat}) illustré dans la **figure I.5**.

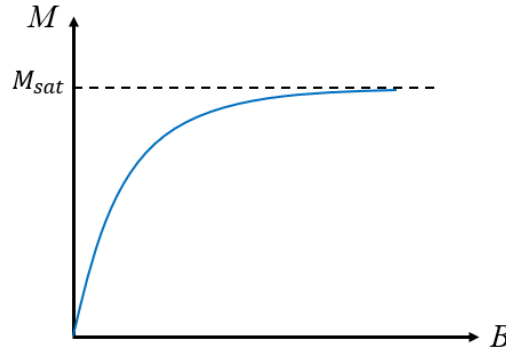


Figure I.5 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué B pour $T > T_C$.

Par définition, la susceptibilité magnétique dans le régime linéaire (c'est-à-dire B pas trop grand) est définie par :

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B} \quad (I.14)$$

Pour des valeurs de B/T pas trop grandes, la susceptibilité magnétique dans les matériaux paramagnétiques varie avec la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (I.15)$$

où C est la constante de Curie définie par :

$$C = \frac{N\mu_0 m_{eff}^2}{3k_B} \quad (I.16)$$

avec N le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume et $m_{eff} = g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ avec J est le moment cinétique total)

Soient A et B les deux sous-réseaux du matériau ferrimagnétique qui portent, respectivement, une aimantation M_A et M_B . Le champ moléculaire H_{mA} sur un site A et H_{mB} sur un site B sont donnés par :

$$H_{mA} = -\lambda_{AB}M_B + \lambda_{AA}M_A \quad (I.17)$$

$$H_{mB} = -\lambda_{AB}M_A + \lambda_{BB}M_B \quad (I.18)$$

où λ_{AA} , λ_{BB} et λ_{AB} sont les constantes de champ moléculaire associées aux interactions A – A, B – B et A – B (1^{ers} voisins), respectivement. λ_{AB} est négatif tandis que λ_{AA} et λ_{BB} peuvent être positifs ou négatifs, ce qui causerait de la frustration magnétique.

À $T > T_C$, d'après l'équation I.14, nous pouvons écrire :

$$\mu_0 M_A = \chi_A (B_{ext} + \mu_0 H_{mA})$$

$$\mu_0 M_B = \chi_B (B_{ext} + \mu_0 H_{mB})$$

En remplaçant la valeur de χ (équation I.15) dans les deux équations ci-dessus, nous obtenons :

$$\mu_0 T M_A = C_A (B_{ext} - \mu_0 \lambda_{AB} M_B + \mu_0 \lambda_{AA} M_A) \quad (I.19)$$

$$\mu_0 T M_B = C_B (B_{ext} - \mu_0 \lambda_{AB} M_A + \mu_0 \lambda_{BB} M_B) \quad (I.20)$$

où C_A et C_B sont les constantes de Curie des sous-réseaux A et B, respectivement (équation I.16). Nous pouvons montrer que l'inverse de la susceptibilité vérifie la relation [6], [9], [10] :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p^{cm}}{\zeta^{cm}} - \frac{\tau^{cm}}{T - \theta'^{cm}} \quad (I.21)$$

$$\theta_p^{cm} = \frac{\lambda_{AA} C_A^2 + \lambda_{BB} C_B^2 + 2\lambda_{AB} C_A C_B}{C_A + C_B} \quad (I.22)$$

$$\theta'^{cm} = \frac{(-2\lambda_{AB} + \lambda_{AA} + \lambda_{BB}) C_A C_B}{C_A + C_B} \quad (I.23)$$

$$\zeta^{cm} = C_A + C_B \quad (\text{I. 24})$$

$$\tau^{cm} = [C_A(\lambda_{AA} - \lambda_{AB}) - C_B(\lambda_{BB} - \lambda_{AB})]^2 \frac{C_A C_B}{(C_A + C_B)^3} \quad (\text{I. 25})$$

T_C^{cm} est définie par l'annulation de $1/\chi$. Elle est donnée par :

$$T_C^{cm} = \frac{1}{2} \left\{ \lambda_{AA} C_A + \lambda_{BB} C_B + \sqrt{4\lambda_{AB}^2 C_A C_B + (\lambda_{AA} C_A - \lambda_{BB} C_B)^2} \right\} \quad (\text{I. 26})$$

Nous remarquons que $\theta_p = \theta'$ si $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = 0$. La variation thermique de $1/\chi$ est représentée dans la **figure I.6**. L'intersection avec l'axe de la température par θ' . Pour $T \gg T_C$, le deuxième terme de l'équation **I.20** devient négligeable et le comportement asymptotique de $1/\chi$ se réduit à la loi de Curie – Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{\zeta} \quad (\text{I. 27})$$

Cette droite coupe l'axe de la température en $-\theta_p$ comme montré dans la **figure I.6**.

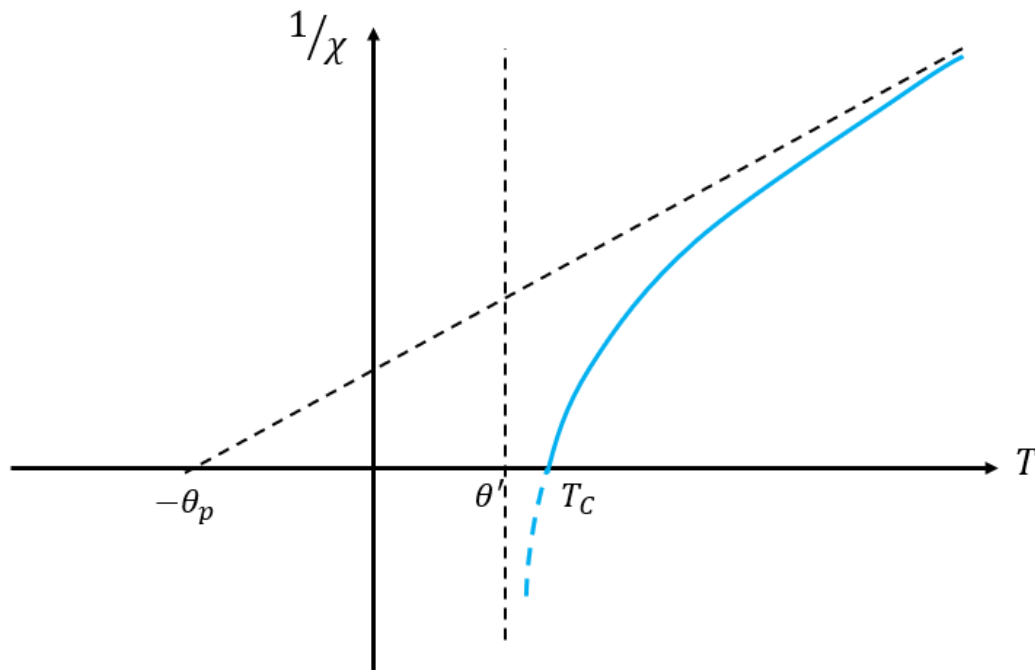


Figure I.6 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité ($1/\chi$) pour un matériau ferrimagnétique au-dessus de T_C d'après la théorie du champ moléculaire.

I.5. Polarisation dans un cristal diélectrique

Contrairement aux métaux où certains électrons sont libres de se déplacer dans tout le matériau, les matériaux diélectriques ont une conductivité électrique relativement faible. Lorsqu'un champ électrique externe \vec{E} est appliqué à un matériau diélectrique, ce matériau se polarise, ce qui signifie que chaque atome ou molécule acquiert un moment dipolaire en raison de la séparation du barycentre des charges positives et négatives (**figure I.7**). Le moment dipolaire \vec{p} peut-être exprimé en fonction de \vec{E} sous la forme :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (\text{I.28})$$

où α est le facteur de polarisabilité.

Les charges positives se déplacent dans la direction du champ, tandis que les charges négatives se déplacent dans une direction opposée à celle du champ, ce qui entraîne l'apparition d'un champ électrique dépolarisant \vec{E}_d opposé au champ appliqué.

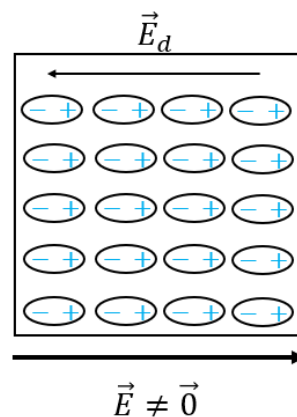


Figure I.7 : Représentation schématique des distributions de charges dans un matériau diélectrique sous un champ électrique.

Dans les matériaux ferroélectriques, même en l'absence de champ électrique externe, les dipôles électriques s'orientent de façon ordonnée en dessous d'une certaine température appelée température de Curie (notée T_C) donnant naissance à une polarisation électrique spontanée. Au-dessus de T_C , le matériau est dans une phase paraélectrique dans laquelle il est polarisable sous l'effet d'un champ électrique. Mais dans la phase ferroélectrique ($T < T_C$), une polarisation électrique spontanée existe dont la direction peut être modifiée par un champ électrique extérieur. Pour ces matériaux, la polarisation électrique présente un cycle

d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué comme illustré dans la **figure I.8**. L'application d'un champ positif induit un alignement des moments dipolaires électriques suivant le champ appliqué, entraînant alors une augmentation progressive de la polarisation jusqu'à atteindre la saturation (P_{sat}). En revanche, lors de l'application d'un champ négatif, la polarisation va diminuer pour atteindre la saturation en sens opposé ($-P_{sat}$). Il existe, en champ nul, une polarisation non nulle P_r , appelée polarisation rémanente. Le champ coercitif E_c est la valeur absolue du champ électrique nécessaire pour annuler la polarisation.

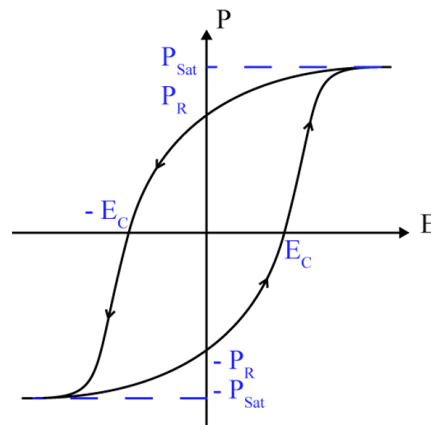


Figure I.8 : Cycle d'hystérésis ($P - E$) d'un matériau ferroélectrique.

P est la projection de la polarisation suivant la direction du champ électrique appliqué.

I.6. Matériaux multiferroïques

I.6.1. Généralités

Le terme « multiferroïque », qui signifie que le matériau présente plusieurs propriétés ferroïques, a été introduit par Schmid en 1993 [11]. Ces matériaux multiferroïques présentant un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique sont intéressants car il est possible de contrôler les propriétés magnétiques en appliquant un champ électrique ou de contrôler les propriétés électriques en appliquant un champ magnétique (**figure I.9**). Jusqu'au début du 21^{ème} siècle, malgré plus de 40 ans de recherche et la découverte de composés magnétoélectriques et multiferroïques, l'intérêt pour cette discipline restait limité. En 2003, une révolution est survenue avec la découverte de deux matériaux multiferroïques. Le premier est le BiFeO_3 qui présente une polarisation électrique et une aimantation significative à la température ambiante. Le second matériau est TbMnO_3 dans lequel la ferroélectricité est

induite par la mise en ordre magnétique à une température de transition unique qui est faible [1]. Cependant, en réalité, il est rare de trouver des matériaux magnétiques et ferroélectriques à cause de la différence d'origine de la ferroélectricité et du magnétisme. La plupart des matériaux ferroélectriques ont une charge qui correspond à une configuration électronique d^0 du cation B. En l'absence d'électrons dans la sous-couche d , qui engendre des moments magnétiques localisés, aucun ordre magnétique (ferro-, ferri- ou antiferromagnétique) ne peut se manifester. D'autre part, le magnétisme nécessite des ions de métaux de transition avec des sous-couches d partiellement remplies. [12], [13], [14]. L'existence d'électrons dans la sous-couche d réduit considérablement la tendance des matériaux à présenter de la ferroélectricité. Par conséquent, la différence dans le remplissage de la sous-couche d , nécessaire à la ferroélectricité et au magnétisme, rend ces deux états ordonnés mutuellement exclusifs. En général, les matériaux multiferroïques peuvent être de deux types différents : de type I ou de type II.

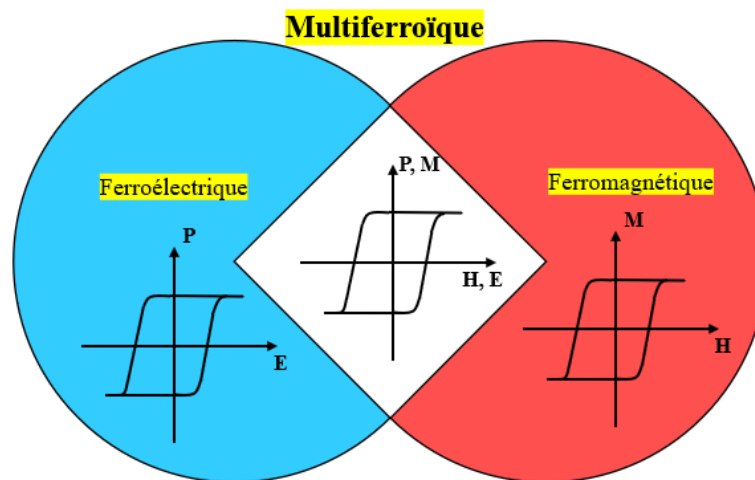


Figure I.9 : Illustration schématique montrant les réponses magnétiques et électriques dans les matériaux ferromagnétiques, ferroélectriques et multiferroïques. Dans le cas des matériaux multiferroïques, il y a une réponse magnétique à un champ électrique et une modification de la polarisation électrique par le champ magnétique.

I.6.1.1. Matériaux multiferroïques de type I

Les matériaux multiferroïques de type I sont les plus anciens et les plus courants. Ces matériaux se distinguent par la présence de deux températures de transition, magnétique et ferroélectrique, distinctes qui peuvent être supérieures à la température ambiante. Dans ces matériaux, les ordres ferroélectriques et magnétiques sont associés à des ions différents, le

couplage entre le magnétisme et la ferroélectricité est, alors, généralement assez faible. Plusieurs matériaux multiferroïques du type I ont été étudiés. Citons par exemple, BiFeO_3 qui présente un ordre magnétique à $T_N = 640$ K et une polarisation électrique spontanée à $T_{FE} = 1100$ K [15], [16], ainsi que YMnO_3 pour lequel $T_N \approx 70$ K et $T_{FE} \approx 900$ K [17], [18].

I.6.1.2. Matériaux Multiferroïques de types II

Les matériaux multiferroïques du type II sont des matériaux dans lesquels la ferroélectricité est induite par la mise en ordre magnétique non colinéaire [1], [12], [19]. Dans cette classe de matériaux, la température de transition de la phase ferroélectrique coïncide avec celle de la phase magnétique. De plus, le couplage magnéto-électrique est particulièrement fort, ce qui les rend plus intéressants que les matériaux multiferroïques de type I.

Un ordre magnétique non colinéaire peut être de type « proper-screw » ou cycloïdal. Dans la structure « proper-screw », le vecteur de propagation \vec{q} qui caractérise l'ordre magnétique est perpendiculaire au plan des spins (plan spiral) alors qu'il est contenu dans le plan spiral dans la structure cycloïdale. L'apparition de la ferroélectricité peut alors être expliquée par l'effet DM inverse ou par la théorie du courant de spin [20,21]. Supposons deux spins \vec{S}_i et \vec{S}_j , situés respectivement aux sites i et j comme illustré dans la **figure I.10**.

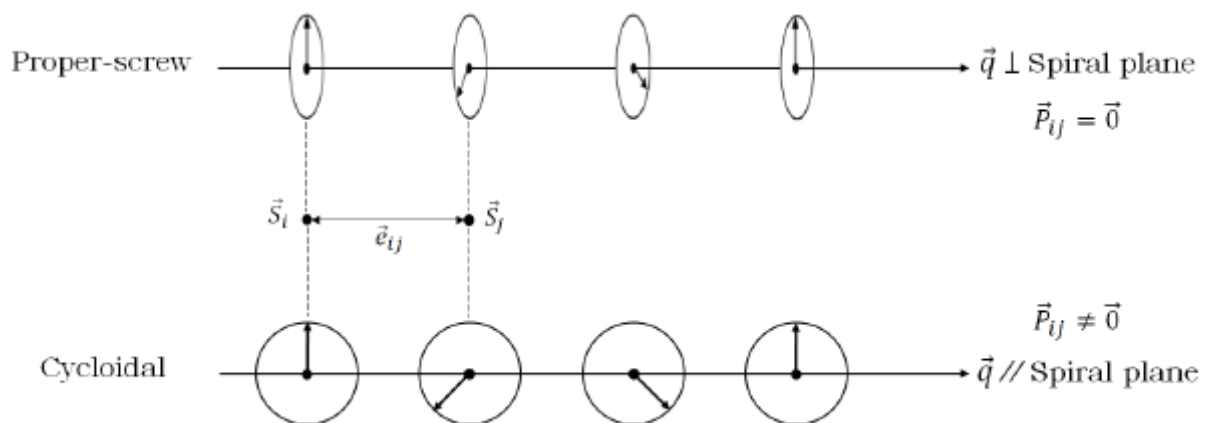


Figure I.10 : Représentation schématique des structures magnétiques proper-screw et cycloïdales.

Le moment dipolaire local est donné par :

$$\vec{p}_{ij}^{(1)} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (\text{I.29})$$

où \vec{e}_{ij} représente le vecteur reliant les sites i et j . Cependant, cette théorie ne permet pas d'expliquer la ferroélectricité dans les structures « proper-screw » car \vec{e}_{ij} est parallèle à $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$. Kaplan et *al.* [22] ont introduit une contribution supplémentaire $\vec{p}_{ij}^{(2)} \propto (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ au moment dipolaire local, qui permet de palier à ce problème. La direction de la polarisation est déterminée alors par la somme des deux contributions $\vec{p}_{ij}^{(1)}$ et $\vec{p}_{ij}^{(2)}$. Par conséquent, CuCrO_2 est l'un des matériaux multiferroïques de type II où la ferroélectricité est induite par l'ordre magnétique. Il présente une polarisation électrique donnée exclusivement par la contribution $\vec{p}_{ij}^{(2)}$. L'apparition simultanée de l'ordre magnétique et électrique combine des propriétés qui pourraient être utilisées pour le stockage, le traitement et la transmission d'informations (partie 7).

I.6.2. Delafossite CuCrO_2

I.6.2.1. Structure delafossite

La structure delafossite définie par la formule ABO_2 est caractérisée par des cations A entourés par des ions d'oxygène. Ces cations sont souvent des métaux de transition tels que Cu^+ , Pt^+ , Pd^+ ... Les cations B peuvent être soit des métaux comme Ga, In et Al, soit des métaux de transition tels que Fe, Co et Y, soit les éléments de terres rares (La, Nd, Eu...). Les cations B occupent des sites octaédriques entourés par des atomes d'oxygène dont le cation est au milieu avec un taux d'oxydation +3 comme montré **figure I.11**. La structure delafossite peut être visualisée comme étant constituée de deux couches alternées : une couche plane de cations A dans un motif triangulaire et une couche d'octaèdre BO_6 . Selon la séquence d'empilement des plans compact d'oxygènes, deux polytypes types sont essentiellement formés : polytype 2H dont lequel les plans ab alternés orientés à 180° l'un par rapport à l'autre (**figure I.11.a**) et polytype rhomboédrique, cette structure a une symétrie de groupe d'espace $R\bar{3}m$ (**figure I.11.b**) tel que CuCrO_2 .

Les delafossites présentent une large gamme de propriétés électriques d'isolant à métallique. Cette structure a été découverte en 1839 par J.B. Delafosse en étudiant une forme d'oxyde de cuivre CuO . Lors de l'analyse d'un échantillon de graphite en 1873, C. Friedel a signalé la présence du matériau CuFeO_2 qui présente une conductivité électrique élevée [16], [17]. Depuis lors, de nombreux autres matériaux ayant cette structure ont été découverts. CuAlO_2

est l'un de ces matériaux, il possède une conductivité et une transparence de type p [25]. Par ailleurs, certaines delafossites telles que CuBO_2 ($B = \text{Cr}, \text{Fe} \dots$) sont utilisées dans les domaines de la luminescence, de la photocatalyse et du stockage de l'énergie [26], [27], [28].

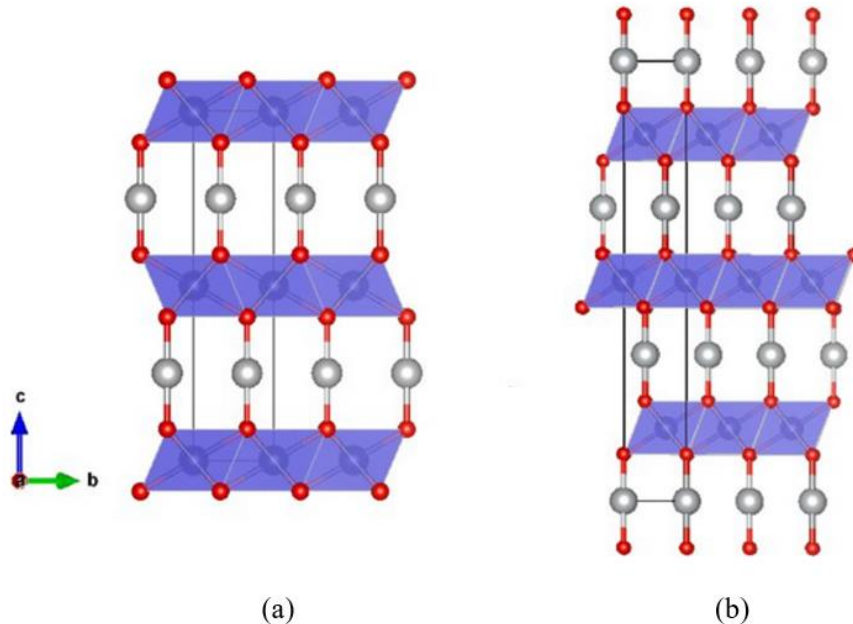


Figure I.11 : Structure delafossite ABO_2 . (a) Polytype hexagonal 2H, (b) Polytype rhomboédrique. Les cations A, B et O sont en gris, violet et rouge respectivement.

I.6.2.2. Propriétés magnétoélectriques de CuCrO_2

CuCrO_2 présente un fort couplage magnétoélectrique à basse température. Au-dessous de la température de Néel $T_N = 24 - 27 \text{ K}$ [26], [29], il présente une polarisation électrique spontanée dans la phase magnétique ordonnée [30], [31]. Les études de diffraction de neutrons [31], [32] montrent qu'à basse température, le composé CuCrO_2 présente une configuration magnétique de type « proper-screw », représentée dans la **figure I.10** avec un vecteur de propagation \vec{q} incommensurable orienté suivant [110]. Il est à noter que la configuration incommensurable est très proche de la configuration commensurable de vecteur de propagation $\vec{q} = (1/3, 1/3, 0)$ qui correspond à l'état à 120° .

Kimura et al. [33] ont montré que l'origine de l'incommensurabilité est due à la distorsion du réseau dans le plan qui se produit au-dessous de T_N suivant la direction [110]. Les plaquettes triangulaires équilatérales au-dessus de T_N deviennent des plaquettes triangulaires isocèles au-dessous de T_N (**figure I.12**), ce qui entraîne l'existence de deux intégrales d'échange J_1 et J'_1 différentes avec les premiers voisins.

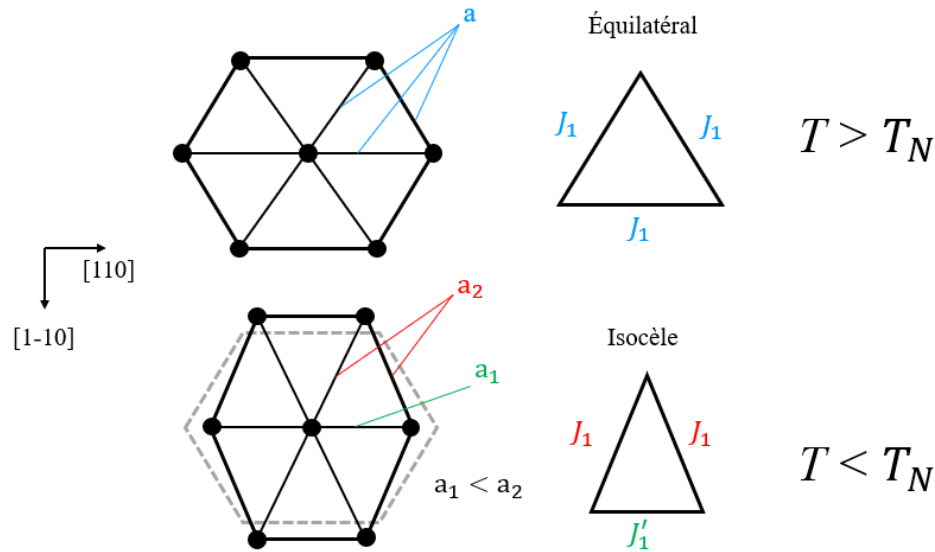


Figure I.12 : Représentation des plaquettes triangulaires des ions Cr^{3+} pour (a) $T > T_N$ et
(b) $T < T_N$.

I.6.2.3. Diagramme de phases $B - T$

La structure « proper-screw » observée à basse température est peu stable car elle est fortement frustrée ($F = 0.62948$), en conséquence, l'application d'un champ magnétique peut fortement modifier la configuration magnétique de CuCrO_2 . Lors de l'application d'un champ magnétique selon la direction $[1\bar{1}0]$ (direction y), CuCrO_2 subit une transition de phase du premier ordre de la structure « proper-screw » à une structure cycloïdale à $B \approx 5,3$ T en conservant la direction du vecteur de propagation, mais durant laquelle la polarisation électrique bascule suivant la direction $[1\bar{1}0]$ [34]. Mun et al. [35] ont observé la même transition proper-screw \leftrightarrow cycloïdale à 5,3 T. Les aimantations des sous-réseaux sont alors contenues dans le plan xz comme illustré dans la **figure I.10**.

Lorsque le champ magnétique est suivant $[001] \equiv O_z$, plusieurs phases magnétiques sont observées suivant « l'intensité » du champ \vec{B} . Les différentes phases magnétiques observées sont montrées dans la **figure I.13**. Les valeurs des angles Ψ , θ et φ dépendent de B .

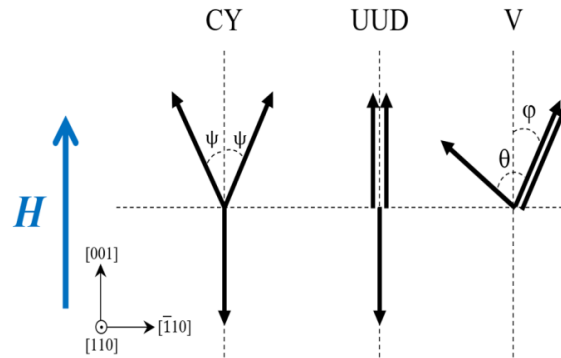


Figure I.13 : Configurations d'aimantation des trois sous-réseaux dans la phase commensurable (CY), la phase up-up-down (UUD) et la phase V.

Un sous-réseau est défini comme l'ensemble des sites dont les spins ont la même orientation. Les trois sous-réseaux d'un plan ab sont représentés **figure I.14**.

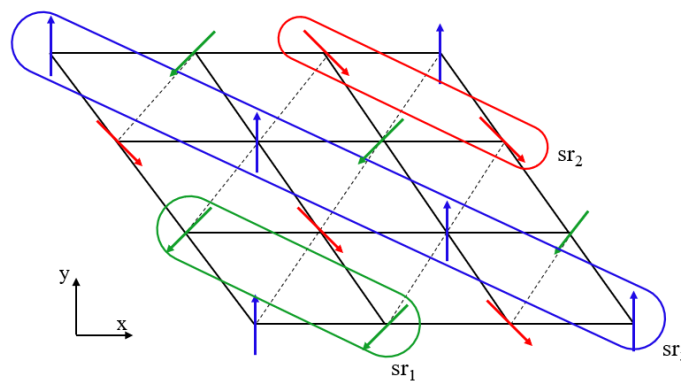


Figure I.14 : Représentation des trois sous-réseaux d'un plan ab quelconque dans le cas d'une phase CY (sous-réseaux 1,2 et 3 en vert, rouge et bleu, respectivement).

Dans la phase CY, l'aimantation d'un sous-réseau est suivante $[001]$ dans le sens opposé au champ magnétique et les aimantations des deux autres sous-réseaux font un angle Ψ avec $[001]$ comme illustré dans la **figure I.13**. L'énergie par spin pour cette phase est [36] :

$$E_{CY} = S^2 \left[\left(\frac{2(J_1 + J_4) + J'_1}{3} + J_3 \right) (2 \cos(\Psi) - \cos(2\Psi)) - 3J_2 - J_4 - \frac{D_z}{3} (1 + 2\cos^2(\Psi)) \right] + \frac{g\mu_B SB}{3} (1 - 2 \cos(\Psi)) \quad (I.30)$$

Il est à noter que dans la phase CY les spins sont dans le plan yz (perpendiculaire à $[110]$), donc l'énergie d'anisotropie due à D_x est nulle. La phase UUD est la limite de la phase CY lorsque $\Psi \rightarrow 0$ (**figure I.13**), c.à.d. que les aimantations de deux sous-réseaux sont suivant le champ magnétique et la troisième est dans le sens opposé. Donc, l'énergie par spin de la phase UUD est donnée par [36] :

$$E_{UUD} = S^2 \left[\frac{2J_1 + J'_1 - J_4}{3} - 3J_2 + J_3 \right] - D_z S^2 - \frac{g\mu_B SB}{3} \quad (I.31)$$

Dans la phase V, les aimantations de deux sous-réseaux sont parallèles et font un angle φ avec [001] et l'aimantation du 3^{ème} sous-réseau fait un angle θ avec celles des deux autres sous-réseaux (**figure I.13**). L'énergie par spin est de la forme [36] :

$$E_V = -S^2 \left[(1 + 2 \cos(\theta)) \left(\frac{2J_1 + J'_1}{3} + J_3 \right) + 3J_2 + \frac{J_4}{3} (4 \cos(\theta - 2\varphi) + 4 \cos(2\varphi) + \cos[2(\theta - \varphi)]) \right] - \frac{D_z S^2}{3} (2 \cos^2(\varphi) + \cos^2(\theta - \varphi)) - \frac{g\mu_B SB}{3} (2 \cos(\varphi) + \cos(\theta - \varphi)) \quad (I.32)$$

Sakhratov et *al.* [37] ont étudié expérimentalement le diagramme de phases ($B - T$) de CuCrO_2 en appliquant un champ magnétique suivant [001]. À l'aide de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, ils ont constaté un ordre 3D pour $B < 13$ T et pour $12 \text{ K} < T < 22$ K. Cependant, avec l'augmentation du champ B ($B \leq 45$ T), cet ordre devient 2D, ce qui signifie que les moments magnétiques dans les plans adjacents ne sont pas corrélés. Par ailleurs, pour $5 \text{ K} \leq T \leq 10$ K et pour des valeurs de B comprises entre 70 T et 120 T, Miyata et *al.* [38] ont observé les phases suivantes : la phase CY entre $70 \text{ T} \leq B \leq 95$ T, la phase UUD autour 96 et 105 T et au-dessus de cette valeur la phase V, comme montré dans la **figure I.15**.

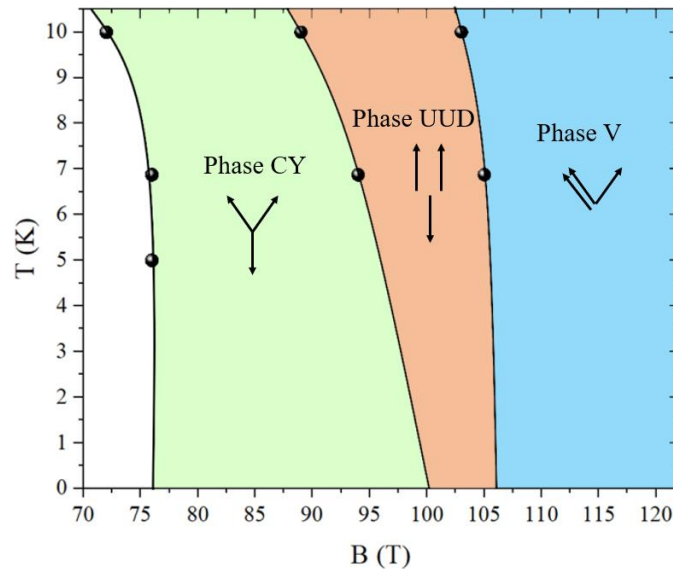


Figure I.15: Diagramme de phases ($B - T$) obtenu expérimentalement [38].

I.6.3. Pérovskite Zn_2FeOsO_6

Le terme pérovskite a été attribué à l'oxyde de calcium et de titane ($CaTiO_3$) suite à sa découverte en 1839 par Gustav Rose [39]. Les pérovskites ont pour formule générale ABX_3 , où A et B sont des cations et X est un anion qui est souvent l'oxygène. Les pérovskites se présentent sous différentes formes telles que les pérovskites ABO_3 ($SrTiO_3$ [40]), les pérovskites doubles $A_2BB'O_6$ (Zn_2FeOsO_6), les pérovskites triples $A_3B_2B'O_9$ ($Sr_3Sb_2CoO_9$ [41]). Étant donné que nous avons étudié le composé Zn_2FeOsO_6 qui est une pérovskite double, nous présentons, dans la suite la structure pérovskite double et les propriétés magnétoélectriques de ce composé.

I.6.3.1. Structure pérovskite double

Les composés appartenant à la famille $A_2BB'O_6$ présentent une structure cristalline dérivée de la structure pérovskite. Dans ces composés, les sites A sont généralement occupés par des cations de grande taille, tandis que les sites B et B' sont occupés par des cations de taille moyenne. La taille des cations A et B joue un rôle important pour déterminer si la structure. Pour distinguer ces différentes structures, Goldschmit [42] a proposé le concept du facteur de tolérance t qui est défini comme suit :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (I.33)$$

où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des cations A, B et de l'anion O, respectivement. Dans les pérovskites doubles, nous remplaçons r_B par $\langle r_B \rangle$ qui est la moyenne de r_B et $r_{B'}$. La structure pérovskite est stable pour des valeurs de t comprises entre 0,75 et 1,06, d'après [43]. Si $t = 1$, nous avons la structure pérovskite idéale. Dans certains cas, il y aura une déformation de la maille et donc changement de symétrie [43], [44].

Il a été suggéré que ce changement de symétrie est souvent dû à la distorsion de l'octaèdre qui se produit à cause de la taille des cations.

L'un de ces composés est Zn_2FeOsO_6 qui a une structure rhomboédrique appartient au groupe d'espace $R3$ [45]. Dans ce matériau, les cations Zn^{2+} sont entourés par des atomes d'oxygène et les métaux de transition sont entourés d'anions O^{2-} formant ainsi des octaèdres FeO_6 et OsO_6 . Ces octaèdres sont arrangés dans le cristal d'une manière alternée par couches selon la direction verticale (axe c) c.à.d. $FeO_6/OsO_6/FeO_6$ comme illustré dans la **figure I.16**. Chaque

couche d'ions magnétiques forme un réseau triangulaire bidimensionnel. Nous nous intéressons ici uniquement aux ions magnétiques Fe^{3+} et Os^{5+} . Une maille hexagonale ($a = b = 5.204 \text{ \AA}$ et $c = 13.785 \text{ \AA}$) contient 6 ions magnétiques : 3 ions Fe^{3+} et 3 ions Os^{5+} . Les coordonnées des ions sont présentées dans le **tableau I.1**.

Atomes	x/a	y/a	z/c
Fe1	0	0	0.22015
Os1	2/3	1/3	0.04864
Fe2	2/3	1/3	0.55348
Os2	1/3	2/3	0.38198
Fe3	1/3	2/3	0.88682
Os3	0	0	0.71531

Tableau I.1 : Coordonnées des 6 ions (Fe^{3+} et Os^{5+}) dans la maille hexagonale de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$.

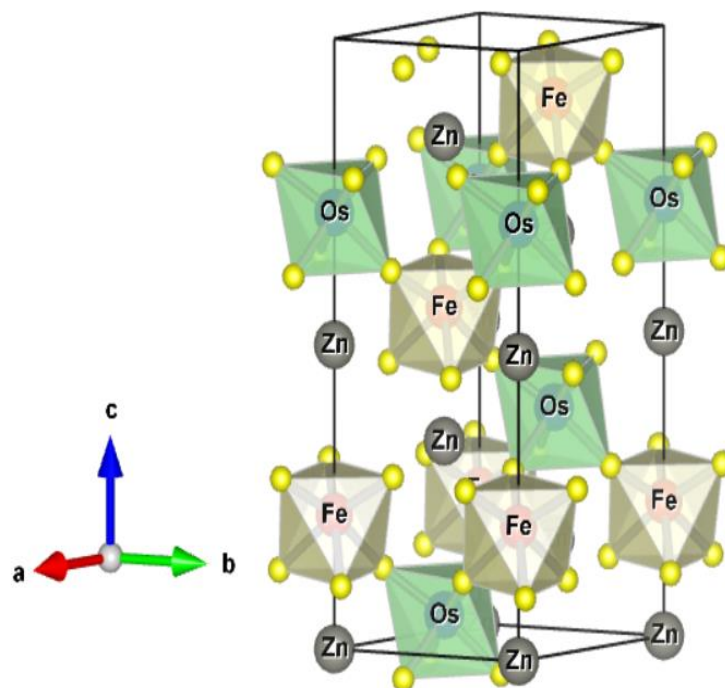


Figure I.16 : Structure pérovskite double de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$.

I.6.3.2. Propriétés magnétoélectriques

La plupart des matériaux pérovskites doubles sont généralement obtenus grâce à des techniques de synthèse à haute pression. À ce jour, parmi les 14 composés dérivés du corindon (pérovskite double) trouvés, certains composés comme $\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$ et $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ ont été synthétisés à pression ambiante [46]. D'autres, comme $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ n'ont été étudiés que par modélisation parce qu'il nécessite une forte pression pour être fabriqué [46]. Par conséquent, les propriétés magnétoélectriques de ce composé n'ont été étudiées que par modélisation. Dans une étude réalisée par Wang et *al.* [45], ils ont adopté le modèle de Heisenberg en tenant en compte des interactions jusqu'aux deuxièmes voisins, ainsi que des interactions DM et l'anisotropie magnéto-cristalline. Ils ont trouvé que ce matériau présente une transition de phase paramagnétique \leftrightarrow ferrimagnétique à la température $T_C = 394$ K. De plus, la transition de phase paraélectrique \leftrightarrow ferroélectrique se produit à une température distincte, $T_C^E = 2425$ K [84]. Dans la phase ferroélectrique, la polarisation électrique spontanée est perpendiculaire au plan de facile aimantation. Cela signifie que toute modification de la direction de la polarisation électrique par application d'un champ électrique entraînera une modification de l'orientation du plan de facile aimantation comme illustré dans la **figure I.17**.

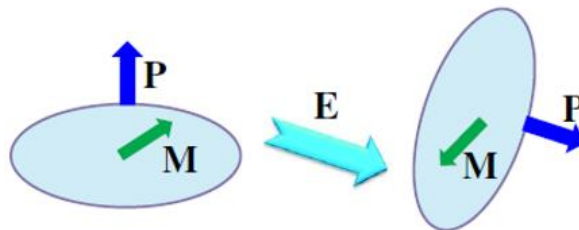


Figure I.17 : Illustration du couplage magnétoélectrique dans le composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$.

I.7. Applications des matériaux multiferroïques

Actuellement, en raison de leur couplage magnétoélectrique encore mal compris et de leurs nombreuses applications potentielles, les matériaux multiferroïques font l'objet de nombreuses recherches. Ces matériaux offrent des possibilités pour des applications comme le stockage de l'information. Le couplage magnétoélectrique permettra d'augmenter la

performance des dispositifs existants (dans le stockage des informations par exemple). Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques applications des matériaux multiferroïques.

Stockage des informations (MERAM)[47]

Dans les mémoires magnétiques actuelles MRAM (Magnetic Random Access Memories), qui utilisent des jonctions tunnel magnétiques, l'écriture des données nécessite des courants électriques élevés au sein de la mémoire (dans les lignes d'adressage) pour générer un champ magnétique nécessaire pour écrire les données. Ces courants font augmenter la température dans les mémoires, ce qui réduit leur durée de vie. Une solution possible pour réduire cet échauffement est d'utiliser les MERAM (Magneto-Electric Random Access Memory).

Les mémoires MERAM sont constituées de matériaux multiferroïques qui présentent un couplage magnéto-électrique. Cette mémoire est composée de cinq parties : deux couches ferromagnétiques, FM I (avec une aimantation fixe) et FM II (avec une aimantation libre), séparées par une couche non magnétique (\equiv jonction tunnel magnétique), une couche magnéto-électrique (ME) et l'électrode comme illustré dans la **figure I.18**. Le fonctionnement de ces mémoires est le suivant : lors de l'écriture, on applique un champ électrique qui oriente la polarisation de la couche ME. Lorsque le couplage magnétoélectrique est suffisamment fort, la modification de l'orientation de la polarisation \vec{P} modifie l'orientation de l'aimantation dans la couche ME. Ceci entraîne une rotation de l'aimantation de la couche ferromagnétique FM II via le couplage d'interface entre les deux couches (ME et FM II) et l'information est stockée. Les informations sont lues en mesurant la résistance de la jonction tunnel magnétique par la magnéto-résistance géante (GMR). Le bit sera 0 si les aimantations dans FM I et FM II sont parallèles et 1 si les aimantations sont antiparallèles.

Il est important de noter que les mémoires MERAM présentent l'avantage d'une consommation d'énergie extrêmement faible lors de l'écriture par rapport aux mémoires actuelles. Cependant, ces mémoires sont encore en développement. Des recherches supplémentaires sont nécessaires afin d'améliorer les performances et la fiabilité de ces mémoires.

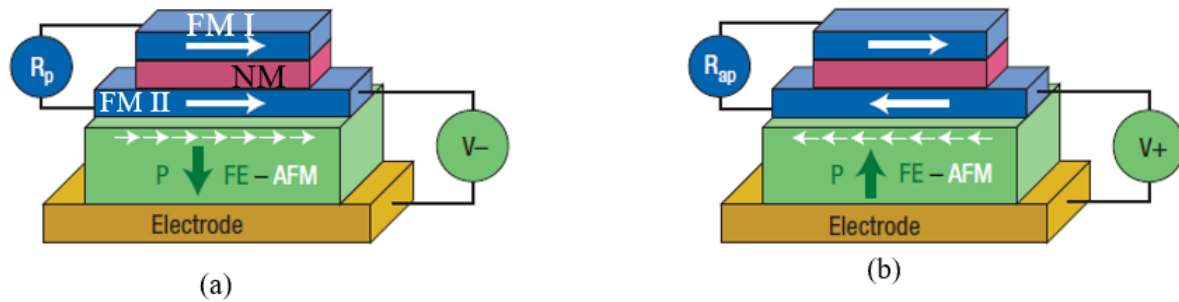


Figure I.18 : Représentation des parties d'une mémoire MERAM : deux couches ferromagnétiques (bleu), une couche non-magnétique NM (rouge), la couche multiferroïque (vert) et l'électrode. (a) bit « 0 » et (b) bit « 1 » [48].

Applications biomédicales

Dans ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés dans l'application des matériaux multiferroïques au domaine biomédical (application *in vivo*). Le domaine d'application biomédicale est la délivrance ciblée de médicaments assistée magnétiquement *in vivo*, c'est-à-dire par application d'un champ magnétique à distance. Un champ magnétique est utilisé pour guider les particules multiferroïques portant des médicaments vers les cellules choisies dans le corps. Ensuite, sous l'effet d'un champ magnétique oscillant, le couplage entre les propriétés magnétiques, ferroélectriques et élastiques permet de modifier à la fois la polarisation électrique et la forme des particules, ce qui déclenche la libération du médicament dans les cellules choisies. Les particules utilisées sont des nanoparticules cœur-coquille composées d'un cœur FeGa ferromagnétique et magnétostrictif entouré d'un polymère ferroélectrique et piézoélectrique [49], ainsi que des nanoparticules composites ferrimagnétiques CoFe_2O_4 /ferroélectriques BaTiO_3 en céramique [50], [51]. Des tests sur des souris ont montré que ces nanoparticules peuvent être guidées magnétiquement à travers la barrière hémato-encéphalique, sans causer de toxicité ni de trouble du comportement [52].

Photovoltaïque

Les matériaux multiferroïques présentent, aussi, un potentiel prometteur en tant que matériaux pour la récupération d'énergie, notamment à partir de la lumière solaire. Dans les processus photovoltaïques et photocatalytiques, un semi-conducteur absorbe les photons du soleil et les convertit en paires électron-trou. Ensuite, ces paires génèrent un courant électrique ou initient une réaction chimique. Les matériaux multiferroïques se prêtent idéalement à ces deux tâches grâce aux champs électriques internes associés à la ferroélectricité et à la présence d'états de

transition métalliques, qui réduisent le gap énergétique permettant la capture des photons solaires de basse énergie. De plus, il existe des possibilités de contrôle de la direction du photocourant à la fois par champ électrique et magnétique.

Malgré la complexité théorique de la réponse photovoltaïque des matériaux multiferroïques par rapport aux matériaux ferroélectriques classiques en raison de l'interaction entre leurs propriétés magnétiques et ferroélectriques [53], le processus semble être limité par des facteurs externes. La recherche sur l'optimisation de l'efficacité photovoltaïque est donc un domaine important. La plupart des études se sont concentrées sur BiFeO₃ [54], en raison de sa facilité de synthèse et de sa polarisation ferroélectrique importante. Les hétérostructures avec des électrodes inférieures en SrRuO₃, des couches actives de BiFeO₃ et des électrodes supérieures transparentes en oxyde d'indium dopé à l'étain sont particulièrement prometteuses pour les applications photovoltaïques.

I.8. Transitions de phases

Nous distinguons deux types de transitions de phases : les transitions du premier ordre et les transitions du second ordre. Les transitions de phases magnétiques à T et H constants sont caractérisées par le comportement des dérivées de l'énergie libre (de Gibbs) $F(T,H) = U(T,H) - T S(T,H) - M(T,H) H$ à la transition.

I.8.1. Transitions du 1^{er} ordre

Les transitions du premier ordre sont des transitions qui mettent en jeu une chaleur latente. Lors de ces transitions, le système absorbe ou émet une quantité de chaleur. La fusion glace - eau à pression atmosphérique à 0° C est une transition du premier ordre. Dans un système infini, et lors d'une transition du premier ordre, les dérivées premières de F par rapport à T et H , sont discontinues à la transition c.à.d. que l'entropie S et l'aimantation M sont discontinues à la transition (**figure I.19.a**). Lors d'une transition du premier ordre, il y a coexistence de la phase ordonnée et de la phase désordonnée.

I.8.2. Transitions du 2nd ordre

Les transitions du second ordre se produisent lorsque le système passe d'une phase désordonnée à une phase ordonnée d'une façon continue sans coexistence des deux phases à la transition. Les dérivées premières de l'énergie libre (de Gibbs) sont continues à la

transition, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de chaleur latente lors de la transition, ni de discontinuité du paramètre d'ordre. Les dérivées secondes proportionnelles à la susceptibilité et la capacité thermique sont discontinues ou divergentes à la transition.

La transition ferromagnétique - paramagnétique est un exemple de transition du second ordre, où le paramètre d'ordre (ici l'aimantation) est continu à la transition comme illustré dans la **figure I.19.b**.

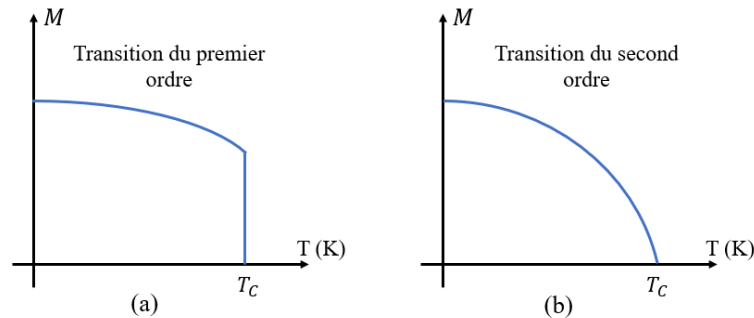


Figure I.19 : Variation thermique du paramètre d'ordre $M(T)$ pour les transitions (a) du premier ordre et (b) du second ordre.

Lors d'une transition de second ordre, les grandeurs thermodynamiques varient, au voisinage de la température de transition T_c , en lois de puissance ($T < T_c$) :

$$M(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad (\text{I. 34})$$

$$C(T) \sim |T - T_c|^{-\alpha} \quad (\text{I. 35})$$

$$\chi(T) \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad (\text{I. 36})$$

où α , β et γ sont appelés exposants critiques.

Passant maintenant à la fonction de corrélation qui permet de mesurer l'influence de l'orientation d'un spin \vec{S}_i sur l'un des voisins \vec{S}_j qui se trouve à une distance r_{ij} de \vec{S}_i . La fonction de corrélation est définie par [55]:

$$G_{ij}(r_{ij}, T) = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (\text{I. 37})$$

Avec $\langle S_{i,j} \rangle$ est la valeur de moyenne de $\vec{S}_{i,j}$ et $\langle S_i S_j \rangle$ est la valeur moyenne du produit $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$. La fonction de corrélation décroît exponentiellement quand r_{ij} augmente ($T > T_c$). Elle varie comme :

$$G_{ij}(r_{ij}, T) \sim e^{-r_{ij}/\xi(T)} \quad (\text{I. 38})$$

Avec $\xi(T)$ est la longueur de corrélation qui tend vers $+\infty$ si $T \rightarrow T_C$. Elle s'exprime en loi de puissance, lors d'une transition de second ordre, par :

$$\xi(T) \sim |T - T_C|^{-\nu} \quad (\text{I. 39})$$

où ν est un autre exposant critique.

Les valeurs des exposants critiques permettent de classer les transitions de phase dans différentes catégories appelées classes d'universalité. Le **tableau I.2** montre les valeurs des exposants critiques du modèle d'Ising ferromagnétique sur des réseaux bidimensionnels (réseau carré, triangulaire, etc.), du modèle d'Ising ferromagnétique sur des réseaux tridimensionnels (réseau cubique simple, cubique centré, cubique à face centré, etc.) et du modèle d'Heisenberg ferromagnétique dans les réseaux tridimensionnels. Il est important de noter que les exposants critiques sont universels, c.à.d. qu'ils ne dépendent que de la dimension du réseau et pas de la géométrie particulière du réseau. Les exposants critiques sont les caractéristiques de la transition et vérifient les relations

$$d\nu = 2 - \alpha = 2\beta + \gamma \quad (\text{I. 40})$$

où d est la dimension du système.

	α	β	γ	ν
Modèle d'Ising 2D	0	0,125	1,750	1
Modèle d'Ising 3D	$\approx 0,110$	$\approx 0,326$	$\approx 1,237$	$\approx 0,630$
Modèle d'Heisenberg 3D	- 0,118	0,364	1,390	0,706

Tableau I.2 : Tableau représentant les valeurs des exposants critiques pour les modèles d'Ising 2D et 3D [56], [57] et Heisenberg 3D ferromagnétiques [58] (seules les valeurs du modèle d'Ising 2D sont des valeurs exactes)

Chapitre II : Modèles et simulation numérique

L'étude du diagramme de phases $B - T$ du composé CuCrO_2 ainsi que l'étude des propriétés magnétiques du composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ ont été réalisées par simulations numériques Monte Carlo à partir de données issues de calculs *ab initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité). Dans ce chapitre, nous présentons en détail les modèles et la méthode Monte Carlo utilisés.

II.1. Description des modèles

II.1.1. Modèle de CuCrO_2

Le matériau CuCrO_2 présente une structure delafossite qui appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$, avec des axes hexagonaux (l'angle entre \vec{a} et \vec{b} est 120° et \vec{c} est perpendiculaire au plan ab). Il est composé de plans ab triangulaires de CrO_6 , empilés entre les couches de Cu^+ suivant la direction c . Pour étudier les différentes phases magnétiques, il suffit de prendre en compte les ions magnétiques Cr^{3+} ($S = 3/2$) situés aux sommets des plaquettes triangulaires dans chaque plan ab . Chaque ion Cr^{3+} est représenté par un spin à trois composantes (S_x, S_y, S_z), ce qui signifie que chaque spin peut tourner dans toutes les directions de l'espace. Chaque ion Cr^{3+} interagit avec 6 premiers voisins, 6 seconds voisins, 6 troisièmes voisins et 6 quatrièmes voisins (**figure II.1**). Les 1^{ers}, 2^{èmes} et 3^{èmes} voisins sont dans le plan ab alors que les 4^{èmes} voisins sont dans les plans ab du dessus et du dessous.

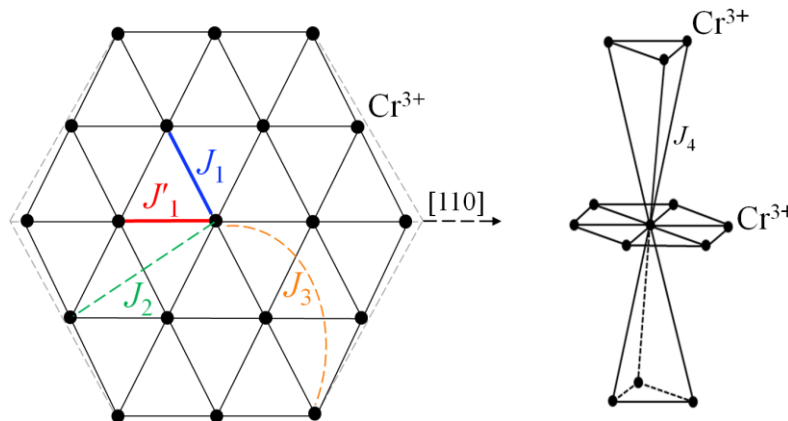


Figure II.2 : Figure représentant les interactions d'échange jusqu'aux 4^{ème} voisins dans CuCrO_2 . Sans distorsion, $J_1 = J'_1$.

Notre hamiltonien est défini par :

$$E = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D_x \sum_i S_{ix}^2 - D_z \sum_i S_{iz}^2 + g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (\text{II.1})$$

où J_{ij} représente les interactions d'échanges jusqu'aux 4^{èmes} voisins. $D_x < 0$ et $D_z > 0$ sont les constantes d'anisotropie qui définissent l'axe difficile $Ox \equiv [110]$ et l'axe facile $Oz \equiv [001]$ respectivement, et \vec{B} est le champ magnétique appliqué.

II.1.2. Modèle de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$

Le composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ a une structure double pérovskite. Nous nous intéressons uniquement aux ions magnétiques Fe^{3+} et Os^{5+} . Chaque ion magnétique (Fe^{3+} ou Os^{5+}) est entouré de 18 « proches » voisins, répartis de la manière suivante : 3 ions premiers voisins de nature chimique différente dans le plan ab situé à une distance d_1 (vert), 3 ions seconds voisins de nature chimique différente dans le plan ab situé à une distance d_2 (rouge), 6 ions troisièmes voisins de même nature chimique dans le même plan ab et 6 ions quatrièmes voisins de même nature chimique dans les plans ab situés à une distance $d_1 + d_2$ comme illustré dans la **figure II.2**.

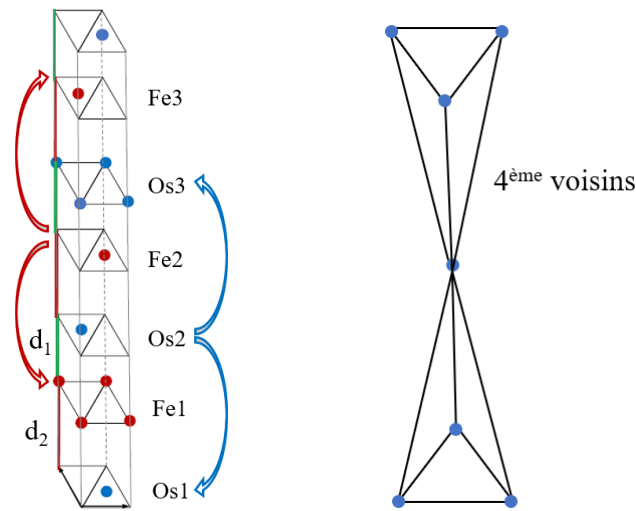


Figure II.2 : Représentation des 6 ions magnétiques de la maille hexagonale. Les flèches rouges et bleues montrent les 4^{èmes} voisins des ions Fe^{3+} et Os^{5+} , respectivement.

Lors de l'étude de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, nous avons utilisé l'hamiltonien de Heisenberg généralisé (équation I.1) : lorsque l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale est prise en compte, l'hamiltonien total devient :

$$E = E_{ech} + E_{anis} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x \ S_i^y \ S_i^z) \begin{pmatrix} J_{ij}^{xx} & J_{ij}^{xy} & J_{ij}^{xz} \\ J_{ij}^{yx} & J_{ij}^{yy} & J_{ij}^{yz} \\ J_{ij}^{zx} & J_{ij}^{zy} & J_{ij}^{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_j^x \\ S_j^y \\ S_j^z \end{pmatrix} - D_z^{Fe} \sum_i (S_{Fe,i}^z)^2 - D_z^{Os} \sum_i (S_{Os,i}^z)^2 \quad (\text{II. 2})$$

où $D_z^{Fe} < 0$ et $D_z^{Os} > 0$ sont les constantes d'anisotropie qui indiquent que l'axe z est un axe difficile pour les atomes Fe et un axe facile pour les atomes Os. Il est important de noter que les valeurs des constantes d'anisotropie utilisées ici ont été calculées par DFT par Wang et al. [45].

II.2. Simulation numérique

II.2.1. Intérêt des simulations numériques

Aujourd'hui, les simulations numériques sont utilisées dans différents domaines tels que la physique, la sociologie, l'économie, etc. En physique, les simulations numériques sont largement utilisées pour étudier les transitions de phases (magnétiques), l'explosion nucléaire, les phénomènes d'irradiation, etc. Cette utilisation récurrente des simulations est due à l'augmentation des performances des supercalculateurs, ainsi qu'au développement de nouveaux algorithmes. Les simulations numériques peuvent être considérées comme des techniques complémentaires aux approches théoriques et expérimentales. Elles peuvent remplacer certaines expériences difficiles et/ou coûteuses et/ou dangereuses (ex : la bombe atomique). De plus, elles offrent la possibilité d'analyser facilement l'effet de chaque paramètre du modèle sur les résultats indépendamment les uns des autres, ce qui est difficile à réaliser expérimentalement. Par ailleurs, elles permettent de vérifier des calculs analytiques approchés. Dans la suite, nous présenterons la méthode de Monte Carlo que nous avons adoptée dans notre étude.

II.2.2. Méthode Monte Carlo (MC)

II.2.2.1. Généralités

La méthode Monte Carlo (MC) [59] est une méthode stochastique basée sur des séquences de nombres aléatoires. Elle est largement utilisée dans de nombreux domaines tels que : la finance, la physique, la biologie... Elle permet, par exemple, d'analyser les propriétés physiques d'un système à l'équilibre pour une température donnée même avec un nombre

d'atomes suffisamment élevé (de l'ordre de 10^6). Cette technique consiste à générer un grand nombre de configurations (micro-états) possibles (les plus probables) pour chaque température, ce qui permet d'estimer les différentes grandeurs thermodynamiques à l'équilibre telles que l'énergie interne, la capacité thermique, l'aimantation, la susceptibilité, etc. Cette méthode peut également être utilisée pour identifier les configurations magnétiques stables à très basse température. En conséquence, la méthode MC est un outil précieux pour étudier les propriétés physiques d'équilibre d'un système.

La méthode MC est basée sur le principe de chaîne de Markov qui est une suite des micro-états $X (\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N)$ où N est le nombre de spins dans le système. Dans une chaîne de Markov, la probabilité de transition qui permet de passer d'un micro-état à un autre ne dépend que du micro-état actuel, et pas des micro-états précédents. La propriété essentielle d'une chaîne de Markov est l'existence d'une distribution stationnaire $P(X)$ vers laquelle le processus Markovien converge. Pour cela, les probabilités de transition (par unité de temps), $W(X, X')$, associées au passage d'un micro-état X à un micro-état X' , doivent vérifier la condition de réversibilité microscopique :

$$W(X, X')P(X) = W(X', X)P(X') \quad (\text{II. 3})$$

II.2.2.2. Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis [60] est un algorithme dans l'ensemble canonique qui consiste à générer la nouvelle configuration X' en ne réactualisant qu'un seul spin à la fois :

$$X = (\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_i, \dots, \vec{S}_N) \rightarrow X' = (\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}'_i, \dots, \vec{S}_N).$$

Le spin réactualisé est choisi au hasard. Dans l'ensemble canonique, la distribution de probabilité $P_T(X)$ à une température donnée vérifie :

$$P_T(X) = \frac{e^{\frac{-E(X)}{k_B T}}}{Z(T)} \quad (\text{II. 4})$$

où $E(X)$ est l'énergie de la configuration X , k_B est la constante de Boltzmann et $Z(T) = \sum_X e^{\frac{-E(X)}{k_B T}}$ est la fonction de partition à la température T . La condition de réversibilité microscopique (**équation II.3**) peut être alors réécrite de la façon suivante :

$$\frac{W(X, X')}{W(X', X)} = \frac{P(X')}{P(X)} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{II. 5})$$

où $\Delta E = E(X') - E(X)$ est la différence d'énergie entre la configuration X et la configuration X' . Il existe donc de nombreuses probabilités de transition qui vérifient cette condition. Metropolis *et al.* [60] ont choisi le critère suivant :

$$W(X, X') = \min \left\{ 1, e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \right\} \quad (\text{II. 6})$$

En conséquence, si $\Delta E < 0$ c.à.d. l'énergie du système diminue, la nouvelle configuration X' est toujours acceptée ($W(X, X') = 1$). Par contre, si $\Delta E > 0$, la transition est acceptée avec un taux $W(X, X') = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} < 1$. De ce fait, l'algorithme de Metropolis se déroule comme suit :

1. Spécifier une configuration initiale X_0 .
2. Choisir aléatoirement un site i .
3. Choisir une nouvelle valeur \vec{S}_i et calculer la variation d'énergie ΔE .
4. Calculer la probabilité de transition $W(X, X')$ d'après (**équation II.6**).
5. Si $\Delta E < 0$, alors la transition est acceptée.

Sinon, tirer aléatoirement un nombre aléatoire $0 < x < 1$.

- Si $x < e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$, la transition est acceptée.
- Si $x > e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$, la transition est refusée.

6. Retour à l'étape 2.

La répétition N fois des opérations de 2 à 5 correspond à un pas MC. Il est à noter que cet algorithme minimise l'énergie libre $U - TS$ à chaque température car la distribution d'équilibre vers laquelle le processus converge est $P_T(X) = \frac{e^{\frac{-E(X)}{k_B T}}}{Z(T)}$. En conséquence, il permet, lorsqu'il est appliqué à très basse température, de minimiser U et de déterminer les configurations d'énergie minimale (états fondamentaux).

II.2.2.3. Calcul des grandeurs thermodynamiques

Notre programme simule un refroidissement (lent) du système à partir d'une configuration magnétique initiale aléatoire dans le but de converger vers l'un de ses états fondamentaux à

très basse température. La température varie suivant une suite arithmétique ($T_{n+1} = T_n - \Delta T$) ou géométrique ($T_{n+1} = \tau T_n$ avec $\tau < 1$). Au fur et à mesure que la température diminue, le système devient de plus en plus ordonné et son énergie interne diminue progressivement. Soit A une grandeur thermodynamique quelconque (énergie interne, aimantation ...), la moyenne de Gibbs (moyenne statistique) est définie par :

$$\langle A \rangle_T = \sum_X A(X) P_T(X) = \frac{\sum_X A(X) e^{-\frac{E(X)}{k_B T}}}{\sum_X e^{-\frac{E(X)}{k_B T}}} \quad (\text{II. 7})$$

D'après le principe d'ergodicité, ces moyennes peuvent être estimées par une moyenne temporelle durant la simulation :

$$\langle A \rangle_T \approx \frac{1}{N_{MCS} - N_{MCS}^{(0)}} \sum_{p=N_{MCS}^{(0)}+1}^{N_{MCS}} A(X_p) \quad (\text{II. 8})$$

où $N_{MCS}^{(0)}$ est le nombre pas MC nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique à la température T comme illustré sur la **figure II.3**. Il est à noter que la valeur de N_{MCS} a une influence sur la précision des résultats.

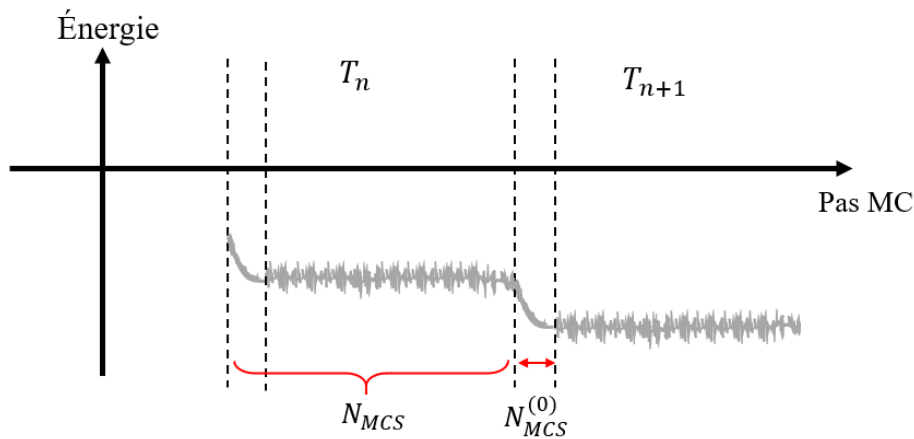


Figure II.3 : Variation de l'énergie en fonction des pas MC pour deux températures T_n, T_{n+1} ($T_{n+1} < T_n$).

L'énergie interne par spin $U(T)$, par exemple, a été calculée à partir de la relation :

$$U(T) = \frac{1}{N \times (N_{MCS} - N_{MCS}^{(0)})} \sum_{r=N_{MCS}^{(0)}+1}^{N_{MCS}} E(X_r) \quad (\text{II. 9})$$

où N est le nombre de spins. Dans le cas de CuCrO_2 , le nombre de spins est égale à $N = 3 \times L^2 \times L_z$, alors que N est égale à $N = 6 \times L^2 \times L_z$ dans le cas de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$. E est l'énergie de la configuration Xr définie dans l'équation II.1 pour CuCrO_2 et dans l'équation II.2 pour $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$.

En outre, la capacité thermique par spin $C(T)$ est obtenue à partir de la relation :

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{\langle E^2 \rangle_T - \langle E \rangle_T^2}{Nk_B T^2} \quad (\text{II. 10})$$

Cette grandeur permet de déterminer la température de transition T_N du cristal infini à partir de la position du pic.

- Grandeurs thermodynamiques pour l'étude de CuCrO_2

Afin de mettre en évidence l'ordre dans chaque sous-réseau (il y a trois sous-réseaux dans chaque plan ab , (**figures I.14 - I.15**), nous avons considéré la moyenne des spins pour chaque sous-réseau p définie par :

$$\vec{\sigma}_p = \frac{1}{N_s} \sum_i \vec{S}_i^p \quad (\text{II. 11})$$

avec $N_s = \frac{L^2}{3}$ est le nombre de spins appartenant à chaque sous-réseau. Ensuite, nous avons calculé la grandeur σ définie par :

$$\sigma(T) = \frac{1}{N_{sr}} \sum_s \langle \|\vec{\sigma}_s\| \rangle_T \quad (\text{II. 12})$$

$N_{sr} = 9 \times L_z$ est le nombre de sous-réseaux dans le cristal fini. Cette grandeur, proportionnelle à l'aimantation de chaque sous-réseau, doit augmenter lorsque la température diminue et tendre vers la valeur à saturation $S = 3/2$ à 0 K (**figure II.4**).

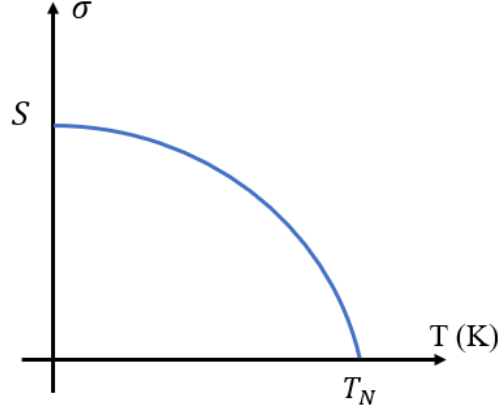


Figure II.4 : Variation thermique de σ en champ nul.

Dans notre cas, $\sigma(T)$ n'est pas un bon paramètre d'ordre, parce qu'en raison du champ appliqué, il n'est pas nul à haute température. Donc, pour distinguer la phase paramagnétique et UUD, nous avons défini un nouveau paramètre d'ordre $\langle \eta \rangle_T$ où :

$$\langle \eta \rangle_T = \frac{1}{4SN_p} \sum_p \left(\left| \frac{\sigma_{1,z}^{(p)} + \sigma_{2,z}^{(p)}}{2} - \sigma_{3,z}^{(p)} \right| + \left| \frac{\sigma_{3,z}^{(p)} + \sigma_{1,z}^{(p)}}{2} - \sigma_{2,z}^{(p)} \right| + \left| \frac{\sigma_{2,z}^{(p)} + \sigma_{3,z}^{(p)}}{2} - \sigma_{1,z}^{(p)} \right| \right) \quad (\text{II. 13})$$

où la somme porte sur les plans ab , $N_p = 3 \times L_z$ est le nombre de plans ab et $\sigma_{1,z}^{(p)}$, $\sigma_{2,z}^{(p)}$ et $\sigma_{3,z}^{(p)}$ sont les composantes suivant Oz du spin moyen des sous-réseaux 1, 2 et 3, respectivement, du plan numéro p . Puisque les trois sous-réseaux ont la même valeur de σ_z dans la phase paramagnétique, on a $\langle \eta \rangle_T = 0$ dans cette phase. Dans la phase UUD à 0 K, l'aimantation de chaque sous-réseau est saturée suivant $+Oz$ ou $-Oz$, donc la composante suivant Oz du spin moyen de chaque sous-réseau est égale à S ou $-S$: $\sigma_{1,z}^{(p)} = S$ et $\sigma_{2,z}^{(p)} = \sigma_{3,z}^{(p)} = -S$. On a donc :

$$\langle \eta \rangle_{0K} = \frac{N_p}{4SN_p} (|S| + |S| + |-S - S|) = 1$$

Dans la phase CY à 0 K, le vecteur spin moyen de deux sous-réseaux fait un angle ψ avec l'axe Oz et la composante suivant Oz est $-S \cos(\psi)$ et le vecteur spin moyen du troisième sous-réseau est suivant Oz , donc sa composante suivant Oz est S . Il vient donc :

$$\langle \eta \rangle_{0K} = \frac{1}{4SN_p} \left[\left(\left| \frac{-S \cos(\psi) - S \cos(\psi)}{2} - S \right| + \left| \frac{S - S \cos(\psi)}{2} + S \cos(\psi) \right| + \left| \frac{S - S \cos(\psi)}{2} + S \cos(\psi) \right| \right) \times N_p \right]$$

$$\Rightarrow \langle \eta \rangle_{0K} = \frac{1}{4SN_p} \left[\left(2 \times \left| \frac{S}{2} (1 + \cos(\psi)) \right| + |S(1 + \cos(\psi))| \right) \times N_p \right]$$

$$\Rightarrow \langle \eta \rangle_{0K} = \frac{1}{2} (1 + \cos(\psi))$$

Un autre paramètre d'ordre, la chiralité $\langle \Gamma \rangle_T$, a été prise en compte afin de distinguer les phases magnétiques UUD et CY. Pour cela, on définit tout d'abord le vecteur chiralité par plan $\vec{\kappa}_p$ par :

$$\vec{\kappa}_p = \frac{2}{N_{up} \times S^2 \times 3\sqrt{3}} \sum_i (\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \wedge \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \wedge \vec{S}_1)_i \quad (\text{II. 14})$$

où la somme s'étend sur les plaquettes triangulaires « up » du plan ab (numéro p) considéré (**figure II.5**) et N_{up} est le nombre de plaquettes triangulaires « up » dans ce plan. La chiralité $\langle \Gamma \rangle_T$ définie par :

$$\langle \Gamma \rangle_T = \frac{1}{N_{plan}} \sum_p \langle \|\vec{\kappa}_p\| \rangle_T \quad (\text{II. 15})$$

où N_{plan} est le nombre de plan.

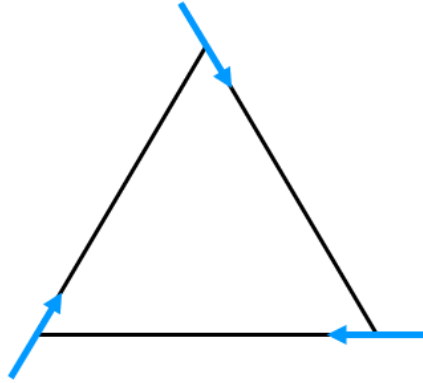


Figure II.5 : Plaquette triangulaire « up ».

Les paramètres d'ordre $\langle \eta \rangle_T$ et $\langle \Gamma \rangle_T$ permettent donc de distinguer les différentes phases magnétiques (paramagnétique, CY et UUD) comme le montre leurs valeurs dans les différentes phases regroupées dans le **tableau II.1**.

	Phase paramagnétique	Phase UUD	Phase CY
$\langle \eta \rangle_T$	0	1	$\frac{1}{2}(1 + \cos(\psi))$
$\langle \Gamma \rangle_T$	0	0	$\frac{2 S^2}{3 \sqrt{3}} [2 \sin(\pi - \psi) + \sin(2 \psi)]$

Tableau II.1 : Valeurs des paramètres d'ordre $\langle \eta \rangle_T$ et $\langle \Gamma \rangle_T$ dans la phase paramagnétique et dans les phases UUD et CY à 0 K.

De plus, pour chaque paramètre d'ordre, nous avons calculé la susceptibilité associée par la relation :

$$\chi(T) = \frac{\langle \rho^2 \rangle_T - \langle \rho \rangle_T^2}{N k_B T} \quad (\text{II. 16})$$

où $\rho \equiv \eta$ ou Γ . La susceptibilité permet de déterminer la nature de transition et la température de transition dans le cristal infini.

Nous avons considéré également le paramètre de Binder associé au paramètre d'ordre η défini par :

$$U'_4(T) = 1 - \frac{\langle \eta^4 \rangle_T}{3 \langle \eta^2 \rangle_T^2}$$

Cependant, dans notre étude nous avons étudié le paramètre appelé « Binder ratio » définie par :

$$U_4(T) = \frac{\langle \eta^4 \rangle_T}{\langle \eta^2 \rangle_T^2} \quad (\text{II. 17})$$

Le « Binder ratio » présente un grand intérêt car ses courbes de variation thermique $U_4(T)$ pour différentes tailles se coupent en un seul point dont l'abscisse est égale à la température de transition T_N du cristal infini [61], [62].

- Grandeurs thermodynamiques pour l'étude de Zn_2FeOsO_6

Lors de l'étude de Zn_2FeOsO_6 , qui est un matériau ferrimagnétique, nous avons adopté l'aimantation comme paramètre d'ordre définie par :

$$M(T) = \langle \|\vec{m}\| \rangle_T \quad (\text{II. 18})$$

où $\vec{m} = \frac{-g}{N} \sum_i \vec{S}_i$ est le vecteur aimantation par atome en μ_B .

Ainsi, nous avons calculé la susceptibilité associée à l'aimantation qui est exprimé par :

$$\chi_M(T) = \frac{\langle \|\vec{m}\|^2 \rangle_T - \langle \|\vec{m}\| \rangle_T^2}{Nk_B T} \quad (\text{II. 19})$$

II.2.3. Conditions aux limites et effets de taille finie

II.2.3.1. Conditions aux limites

En simulation, le système étudié est nécessairement de taille finie. La taille du système est limitée par des contraintes (temps de simulation maximum) et la puissance du supercalculateur. Les simulations sont alors effectuées sur un nombre fini N de spins. Dans le cas de $CuCrO_2$, $N = 3 \times L^2 \times L_z$ où L est le nombre de mailles suivant $[100]$ et $[010]$ et L_z le nombre de mailles suivant $[001]$. Afin de réduire les effets de surface, nous avons implémenté les conditions aux limites périodiques (CLP) qui permettent d'avoir le même nombre de voisins en interactions pour tous les atomes de la « boîte de simulation » contrairement aux conditions aux bords libres. La **figure II.6** montre un réseau triangulaire de taille $L = 4$ auquel on a appliqué les CLP suivant $[100]$ et $[010]$. L'application des CLP suivant a et b consiste à répéter le réseau de taille L dans le plan ab . Il est à noter que nous avons implémenté aussi les CLP suivant la direction $[001]$. Donc, tous les atomes du système (« boîte de simulation ») ont le même nombre de voisins en interactions (6 premiers, 6 seconds, 6 troisièmes et 6 quatrièmes voisins). Cependant, dans les simulations avec CLP, il faut choisir L avec précautions afin que les résultats de simulation ne soient pas perturbés par les CLP. En effet, lorsque l'état fondamental est périodique suivant les directions $[100]$ et $[010]$, L doit être un multiple de la période. Dans l'étude de $CuCrO_2$, il est donc nécessaire de choisir L multiple de 3. La **figure II.7** illustre ce problème pour une chaîne de spins suivant la direction Ox de taille $L = 5$ puis $L = 6$ dans le cas d'un état fondamental du type CY. Pour $L = 6$, l'environnement

du premier et du dernier spin avec CLP est le même que dans la phase CY et la simulation convergera bien vers l'état fondamental CY à très basse température. Par contre, pour $L = 5$, si la simulation convergerait vers la phase CY comme montré sur la **figure II.7**, l'environnement du premier et du dernier spin avec CLP ne serait pas le même que dans la phase CY, ce qui créerait un excès d'énergie. Dans un tel cas, afin de réduire le surplus d'énergie aux bords du système, les moments magnétiques près des bords à la fin de la simulation présenteront donc une déviation par rapport à la phase CY : la simulation ne convergera pas vers la phase CY à très basse température.

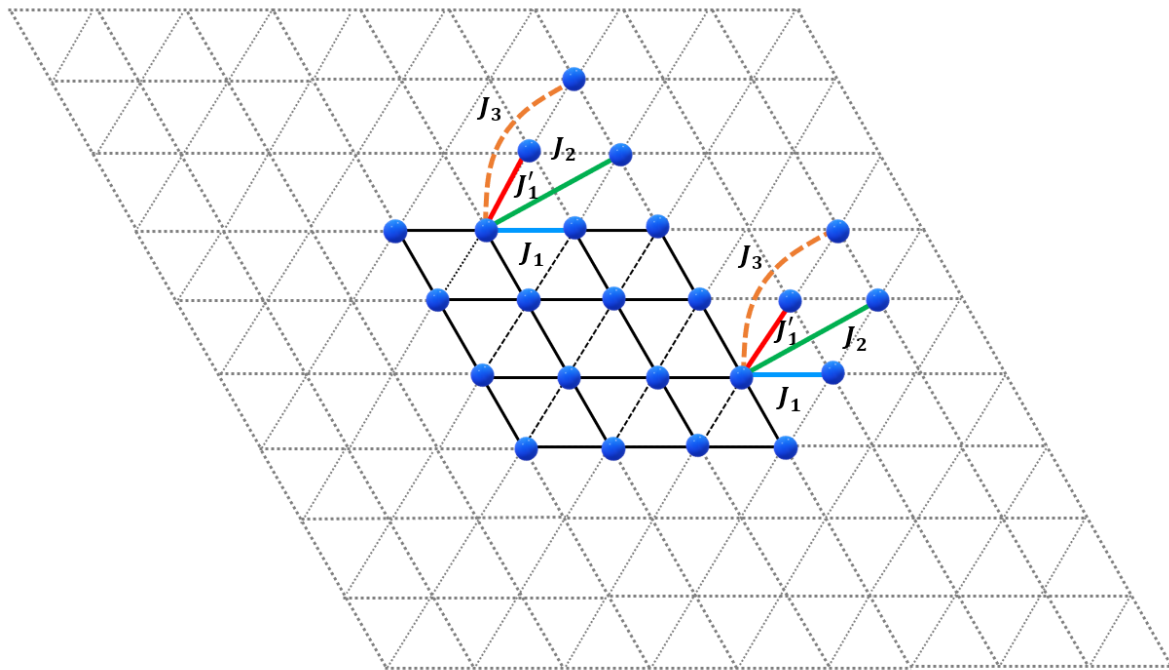


Figure II.6 : Application des conditions aux limites périodiques suivant a et b pour un réseau triangulaire de taille $L = 4$.

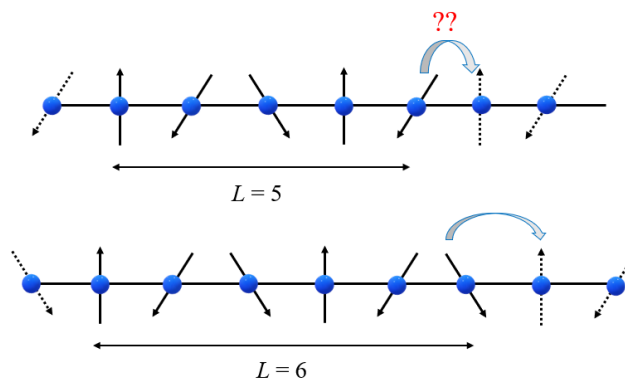


Figure II.7 : Application des CLP à une chaîne des spins de taille $L = 5$ et 6 dans le cas d'un état fondamental de type CY.

II.2.3.2. Effets de taille finie lors d'une transition de phase du second ordre

Puisque les simulations numériques sont réalisées sur des systèmes de taille finie et que la transition de phases du second ordre ne peut avoir lieu que dans un cristal infini, il est essentiel de comprendre les effets de taille finie pour pouvoir extrapoler au cas du cristal infini.

Dans un système de taille finie, les singularités des dérivées de l'énergie libre de Gibbs qui apparaissent lors d'une transition à T et H constants sont remplacées par des points d'inflexion en ce qui concerne le paramètre d'ordre et l'entropie S et par des maxima pour la capacité thermique C et la susceptibilité χ (associée au paramètre d'ordre). L'abscisse et la valeur de ces maxima dépendent de la taille du système comme illustré dans la **figure II.8**.

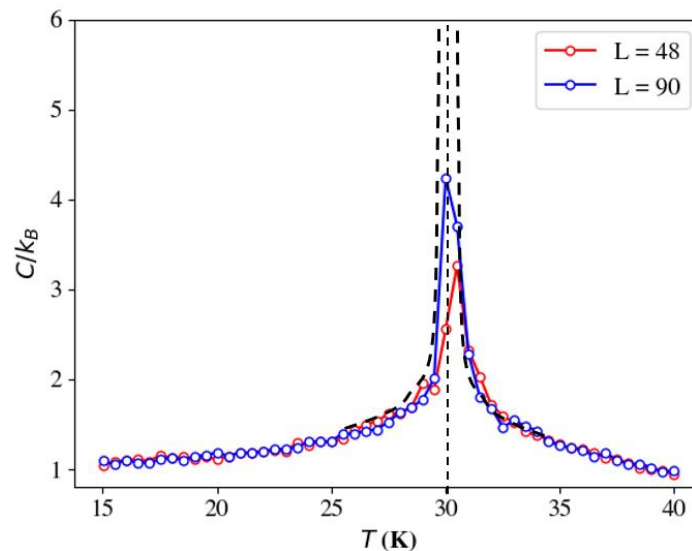


Figure II.8 : Effets de taille finie sur la capacité thermique par spin pour deux tailles $L = 48$ et 90 . La courbe pointillée correspond au cristal infini.

L'énergie libre, dans un réseau de dimension d ($d = 2$ ou 3 en général), de taille finie contenant N spins, est donnée par la relation suivante :

$$F(L, T) = L^{-(2-\alpha)/\nu} \mathcal{F}(\varepsilon L^{1/\nu}) \quad (\text{II. 20})$$

où $L = N^{1/d}$, $\varepsilon = \frac{|T-T_c|}{T_c}$ ($T_c = T_N$ pour les matériaux antiferromagnétiques et $T_c = T_C$ pour les matériaux ferro-ferrimagnétiques) et, α et ν sont deux exposant critiques. En dérivant

l'énergie libre (équation II.20), il est possible d'exprimer les différentes grandeurs thermodynamiques en loi de puissance [63]:

$$C(T, L) = L^{\alpha/\nu} C^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (\text{II. 21})$$

$$M(T, L) = L^{-\beta/\nu} \mathcal{M}^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (\text{II. 22})$$

$$\chi(T, L) = L^{\gamma/\nu} \wp^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (\text{II. 23})$$

où $C^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right)$, $\mathcal{M}^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right)$, $\wp^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right)$ sont les fonctions d'échelles et, β et γ sont les deux autres exposants critiques.

L'intérêt des relations précédentes est d'estimer les exposants critiques si on connaît la température de transition du système infini T_c . Par contre, lorsqu'on ne connaît pas T_c , nous pouvons analyser la dépendance en taille des maxima de C et de χ . En effet, C_{max} et χ_{max} s'expriment également en lois de puissance de L :

$$C_{max} \sim \begin{cases} L^{\alpha/\nu}, & \alpha \neq 0 \\ \ln(L), & \alpha = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 24})$$

$$\chi_{max} \sim L^{\gamma/\nu} \quad (\text{II. 25})$$

Les positions des pics de C et de χ , notées T_{max}^C et T_{max}^χ et appelées « températures effectives de transition » varient également en loi de puissance :

$$T_{max}^C - T_c \sim L^{-1/\nu}, \quad T_{max}^\chi - T_c \sim L^{-1/\nu} \quad (\text{II. 26})$$

Après avoir estimé la température de transition T_c , à partir des équations II.26, il est possible d'utiliser les équations (II.21-23) pour vérifier les valeurs des exposants critiques. En effet, à T_c ($\varepsilon = 0$), les fonctions $C^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right)$, $\mathcal{M}^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right)$, $\wp^0 \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right)$ se réduisent à des constantes de proportionnalité, ce qui conduit à [64] :

$$C(T_c, L) \sim \begin{cases} L^{\alpha/\nu}, & \alpha \neq 0 \\ \ln(L), & \alpha = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 27})$$

$$\chi(T_c, L) \sim L^{\gamma/\nu} \quad (\text{II. 28})$$

$$\langle \rho \rangle_{T_c, L} \sim L^{-\beta/\nu}, \rho = \eta \text{ ou } \Gamma \quad (\text{II. 29})$$

II.3. Erreur statistique

Dans une simulation MC, à cause de la limitation de calcul, on est confronté à choisir entre effectuer des simulations avec un grand nombre de pas MC (N_{MCS}) de petites tailles ou avec un petit N_{MCS} de grandes tailles. Ces limitations sont à l'origine des erreurs dites erreurs statistiques [59], [65], [66].

La fonction d'autocorrélation d'une grandeur physique A est définie par :

$$\varphi_A(t) = \frac{\langle A(0)A(t) \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (\text{II. 30})$$

Elle vérifie $\varphi_A(0) = 1$ et $\varphi_A(t) \rightarrow 0$ lorsque $t \rightarrow \infty$. On définit également le temps d'autocorrélation τ_A par :

$$\tau_A = \int_0^{\infty} \varphi_A(t) dt \quad (\text{II. 31})$$

Lors d'une transition du second ordre, le temps d'autocorrélation d'un système se comporte au voisinage de la transition suivant :

$$\tau_A(T) \sim |T - T_C|^{-z\nu} \quad (\text{II. 32})$$

Avec z est un exposant critique dynamique.

Lors d'une transition de second ordre et pour un système de taille finie à T_C , le temps d'autocorrélation est défini par :

$$\tau_A(L) \sim L^z \quad (\text{II. 33})$$

Afin d'expliquer l'erreur statistique, supposons qu'on fasse n mesures successives $\{A_1, \dots, A_n\}$ d'une grandeur physique A . On considère l'espérance mathématique du carré de l'erreur statistique sur la mesure de $\langle A \rangle$:

$$\langle (\delta A)^2 \rangle = \left\langle \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (A_i - \langle A \rangle) \right]^2 \right\rangle \quad (\text{II.34})$$

On peut montrer que, dans une simulation MC, l'espérance mathématique ci-dessus est liée à la fonction d'autocorrélation φ_A par :

$$\langle (\delta A)^2 \rangle \approx \frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{n} \left(1 + \frac{2}{\delta t} \int_0^{t_n} (1 - t/t_n) \varphi_A(t) dt \right) \quad (\text{II.35})$$

Où δt est l'intervalle de temps (en pas MC) entre deux mesures successives de A , $t_n = n \delta t$ et $\delta t \ll t_n$. De plus, si l'on suppose que la fonction d'autocorrélation est presque nulle lorsque $\tau_A \ll t_n$, la principale contribution à l'intégrale de (II.35) est obtenue pour $t \ll t_n$. On peut donc négliger t/t_n devant 1 et remplacer la borne supérieure de l'intégrale par ∞ et suite à l'équation (II.31), on obtient :

$$\langle (\delta A)^2 \rangle \approx (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \frac{2\tau_A + \delta t}{n \delta t} \quad (\text{II.36})$$

Par ailleurs, si $\delta t \ll \tau_A$, on peut simplifier l'équation II.36 à :

$$\langle (\delta A)^2 \rangle \approx (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \frac{2\tau_A}{n \delta t} \quad (\text{II.37})$$

L'erreur statistique relative est donnée par :

$$\rho_A = \frac{\sqrt{\langle (\delta A)^2 \rangle}}{\langle A \rangle} \approx \sqrt{\left(\frac{2\tau_A}{n \delta t} \right) \frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2}} \quad (\text{II.38})$$

On constate que l'erreur statistique relative est indépendante de l'intervalle de temps δt entre deux mesures successives, mais dépend essentiellement du rapport entre le temps d'autocorrélation τ_A et est le nombre de pas MC, $n \delta t$, à l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, pour réduire l'erreur statistique, on doit augmenter le nombre de pas MC à chaque température. Par exemple, pour une erreur statistique de 1%, le nombre de pas MC nécessaire est de l'ordre de 10^4 .

Suite à l'équation II.33, la loi de dépendance en taille à T_C de l'erreur statistique relative, pour une transition de second ordre, est exprimée par :

$$\rho_A(L) \sim \frac{1}{\sqrt{n \delta t}} L^{(z-x)/2} \quad (\text{II. 39})$$

Où $0 \leq x \leq d$ avec d est la dimension du système. Lorsque la taille du système augmente, l'erreur statistique relative peut donc diminuer à condition que $x > z$. Pour des raisons pratiques, il est usuel de travailler à « temps de simulations constant », c.à.d. $n \delta t L^d = cte$. L'erreur statistique relative varie, alors, suivant :

$$\rho_A(L) \sim L^{\frac{d+z-x}{2}} \quad (\text{II. 40})$$

Dans ce cas, l'erreur statistique relative augmente toujours avec la taille du système. Dans le cas favorable ($x = d$), $\rho_A(L)$ varie suivant :

$$\rho_A(L) \sim L^{z/2} \quad (\text{II. 41})$$

En ce qui concerne la capacité thermique par spin, l'erreur statistique de la capacité thermique par spin varie, pour $T = T_C$, suivant [67]:

$$\frac{\delta C}{C} \sim \frac{L^{z/2}}{\sqrt{n \delta t}} \quad (\text{II. 42})$$

Ce qui montre que l'erreur statistique relative de la capacité thermique augmente avec l'augmentation de la taille du système.

Pour l'algorithme de Metropolis, z est égale à 2,17 pour le modèle d'Ising 2D. Cela signifie que pour garder les erreurs statistiques constantes au voisinage de T_C , il faut multiplier par 4 le nombre de pas MC lorsqu'on double la taille L en 2D. Cependant, lorsque le système est suffisamment grand, il est impossible d'augmenter de nombre de pas MC en raison des contraintes sur les ressources informatiques. Dans ce cas, on pourra réaliser des simulations parallèles. Puisque, les simulations sur différents cœurs sont indépendantes, l'erreur statistique décroît comme $1/\sqrt{N_{\text{cœurs}}}$.

II.4. « Cross-over » 2D – 3D

Dans le contexte des transitions de phase magnétique, le terme « cross-over » 2D – 3D signifie que la transition de phase passe d'un comportement bidimensionnel (2D) à un comportement tridimensionnel (3D). Dans un système magnétique 2D, tel qu'un film mince, les interactions magnétiques sont localisées principalement dans le plan du film. Alors que dans un système magnétique 3D, les interactions magnétiques se produisent dans les trois directions. Le passage du comportement 2D au 3D se produit donc, par exemple, en faisant varier l'épaisseur d'un film mince [68,69]. Ainsi, M. Parnaste et *al.* [68] ont trouvé un « cross-over » 2D - 3D en augmentant l'épaisseur. Toutefois, lorsque l'interaction inter-plans est faible, le comportement 3D ne peut être observé que dans une petite région autour du point critique. Au-delà de ce point, le système se comporte de manière effective comme un système bidimensionnel.

Chapitre III : Diagramme de phases $B - T$ de CuCrO_2

Le matériau CuCrO_2 présente un diagramme de phases $B - T$ complexe qui a été étudié expérimentalement [35], [37], [38] ainsi que par simulations numériques [70]. Cependant, les mesures expérimentales n'ont été faites que pour quelques valeurs du champ et de la température et elles sont, de plus, difficiles à interpréter. Par ailleurs, les simulations numériques ont été réalisées avec un modèle « minimal » de Heisenberg 2D qui n'a pris en compte que les interactions avec les premiers proches voisins. De plus, compte tenu de la taille limitée du réseau utilisé (pour limiter les temps de calculs), ils ont utilisé des interactions d'échange pour lesquelles la phase stable a pour vecteur d'onde $q = 0,3125$ qui est plus petit que la valeur expérimentale ($q = 0.329$) [31]. Donc, nous nous sommes intéressés à compléter le diagramme de phases à partir d'un modèle de simulation réaliste qui a été testé dans des études précédentes [36], [71], [72], [73] et nos résultats seront comparés au diagramme expérimental. Ce chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats de l'étude des phases magnétiques sous champ, $70 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$, en fonction de la température en utilisant la méthode Monte Carlo ainsi qu'à l'étude de la dépendance en taille des grandeurs thermodynamiques afin de déterminer le type de transitions de phases. Il est important de noter que les valeurs des interactions d'échanges J_{ij} et les constantes d'anisotropie, utilisés dans notre étude ont été calculées par DFT [71], [73]. Elles sont présentées dans le **tableau III.1**.

J_1	J'_1	J_2	J_3	J_4	D_x	D_z
-2,395	-2,516	0,012	-0,266	-0,060	-0,0004	0,033

Tableau III.1 : Valeurs numériques des intégrales d'échange et des constantes d'anisotropie (en meV) [71], [73].

III.1. Tests de simulation

Nous avons réalisé plusieurs simulations tests afin de trouver les bons paramètres à adopter dans les simulations suivantes pour avoir des résultats fiables. Nous présentons ici l'influence du nombre de pas MC, du nombre de cœurs et de la valeur de ΔT . Toutes les simulations ont

consisté en un refroidissement lent du cristal de taille finie de T_i jusqu'à T_f en suivant une loi de refroidissement arithmétique ($T_{n+1} = T_n - \Delta T$). La configuration magnétique initiale est une configuration aléatoire qui varie d'une simulation à l'autre.

III.1.1. Choix de nombre de pas MC écartés

Dans le but de déterminer le nombre de pas MC nécessaires pour que le système atteigne l'équilibre, nous avons tracé la variation de l'énergie en fonction du nombre de pas MC. Des simulations ont été effectuées autour de la température de transition avec une taille $L = 102$ et $L_Z = 2$ ($N = 62424$) et pour $\Delta T = 0,2$ K et $0,5$ K. Les courbes de l'énergie en fonction des pas MC pour les deux valeurs de ΔT autour de la température de transition sont présentées sur les figures III.1.a et III.1.b.

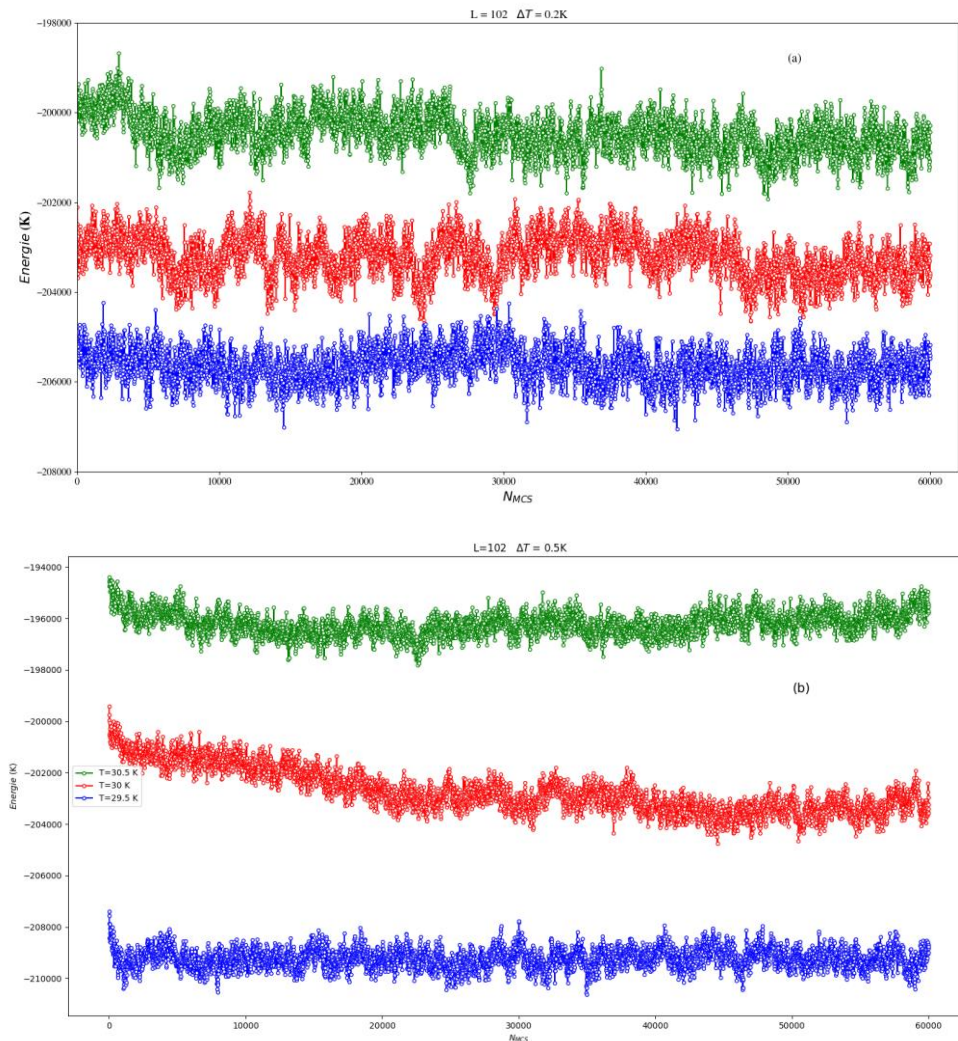


Figure III.1: Énergie en fonction des pas MC pour trois températures autour de la température de transition pour (a) $\Delta T = 0,2$ K et (b) $\Delta T = 0,5$ K.

Nous remarquons que, pour $\Delta T = 0,2$, moins de 10^4 pas MC sont nécessaires pour que le système atteigne l'équilibre. Par contre, le système a besoin de $\sim 3 \times 10^4$ pas MC (à 30 K) dans le cas $\Delta T = 0,5$ K. Pour avoir des résultats fiables, il faut donc écarter $\sim 10^4$ ou 3×10^4 pas MC suivant que $\Delta T = 0,2$ K ou 0,5 K, respectivement.

III.1.2. Influence du nombre de pas MC (1 cœur)

Notre objectif était ici d'étudier l'influence du nombre de pas MC (N_{MCS}) sur les résultats. Pour cela, nous avons effectué des simulations sous champ $B = 90$ T en utilisant les mêmes paramètres présentés dans le **tableau III.2** pour toutes les simulations.

Taille L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)
36	1	40,01	0,01	0,5

Tableau III.2 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude de l'influence de nombre de pas MC ($N = 3888$ spins).

Nous avons fait varier le nombre de pas MC : $N_{MCS} = 10^4$, 3×10^4 et 10^5 en écartant 3000, 10^4 et 2×10^4 , respectivement. La **figure III.2** montre la variation de la capacité thermique et de la susceptibilité chirale en fonction de la température pour différentes valeurs de N_{MCS} .

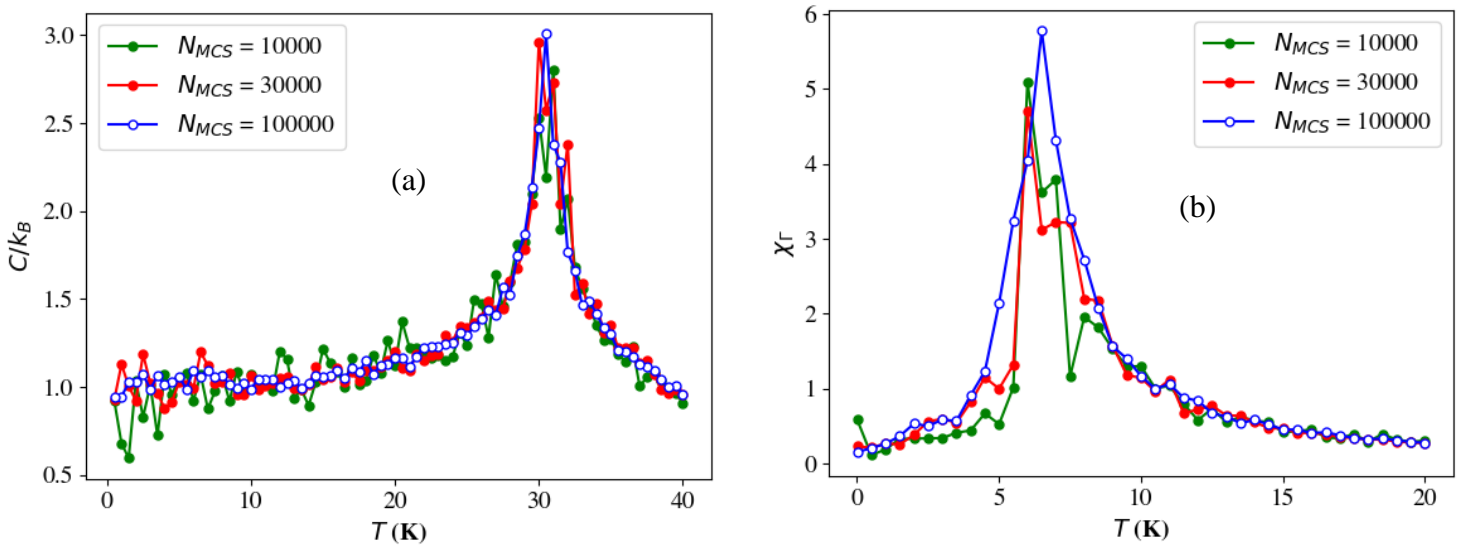


Figure III.2 : Variation thermique de (a) la capacité thermique et de (b) la susceptibilité chirale pour différentes valeurs de nombre de pas MC.

Nous remarquons, à partir de la variation thermique de la capacité thermique et de la susceptibilité chirale obtenue avec $N_{MCS} = 10^4$, que les fluctuations relatives sont significatives. Toutefois, ces fluctuations diminuent avec l'augmentation de nombre de pas MC et elles sont faibles pour 10^5 pas MC. Il sera donc nécessaire d'effectuer quelques 10^5 MCS quand nous souhaiterons avoir une grande précision, comme nous le verrons plus tard.

Le **tableau III.3** montre les valeurs de l'énergie interne par spin à T_f pour les trois simulations en comparaison avec l'énergie théorique. Il est à noter que la formule de l'énergie par spin théorique de la phase CY a été établie par D. Ledue et *al.* [36]. Donc, à partir de cette formule, nous avons calculé l'énergie par spin théorique pour $B = 90$ T où $\Psi = 22,14^\circ$. Nous remarquons que l'augmentation de N_{MCS} conduit à une énergie interne par spin plus proche de la valeur théorique. Donc, pour obtenir une précision suffisante sur l'énergie de l'état fondamental, il est nécessaire d'augmenter le nombre de pas MC au-delà de 10^5 .

N_{MCS}	10^4	3×10^4	10^5	Énergie théorique
$U/k_B (T_f)$	-132,94963	-132,99591	-133,01911	-133,03748

Tableau III.3 : Valeurs de l'énergie interne par spin à T_f pour différentes valeurs de N_{MCS} comparées à la valeur théorique.

III.1.3. Influence du nombre de cœurs

Le calcul parallèle consiste à effectuer des simulations sur différents cœurs qui diffèrent l'une de l'autre par la configuration magnétique initiale et la suite de nombres aléatoires générées. Deux simulations effectuées sur deux cœurs différents conduisent ainsi à des résultats « légèrement » différents (aux incertitudes statistiques près). Les résultats obtenus finalement sont les moyennes sur tous les cœurs. L'intérêt de réaliser des simulations sur plusieurs cœurs est de diminuer l'erreur statistique qui décroît comme $\frac{1}{\sqrt{N_{coeurs}}}$. Pour évaluer l'influence du nombre de cœurs, nous avons réalisé des simulations en adoptant les paramètres présentés dans le **tableau III.4**.

Taille L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$
36	1	40,01	0,01	0,5	10^5	3×10^4

Tableau III.4 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude de l'influence du nombre de cœurs ($N = 3888$ spins).

Les **figures III.3.a** et **III.3.b** montrent la variation de la capacité thermique et de la susceptibilité chirale en fonction de la température, respectivement pour 1, 30 et 50 cœurs.

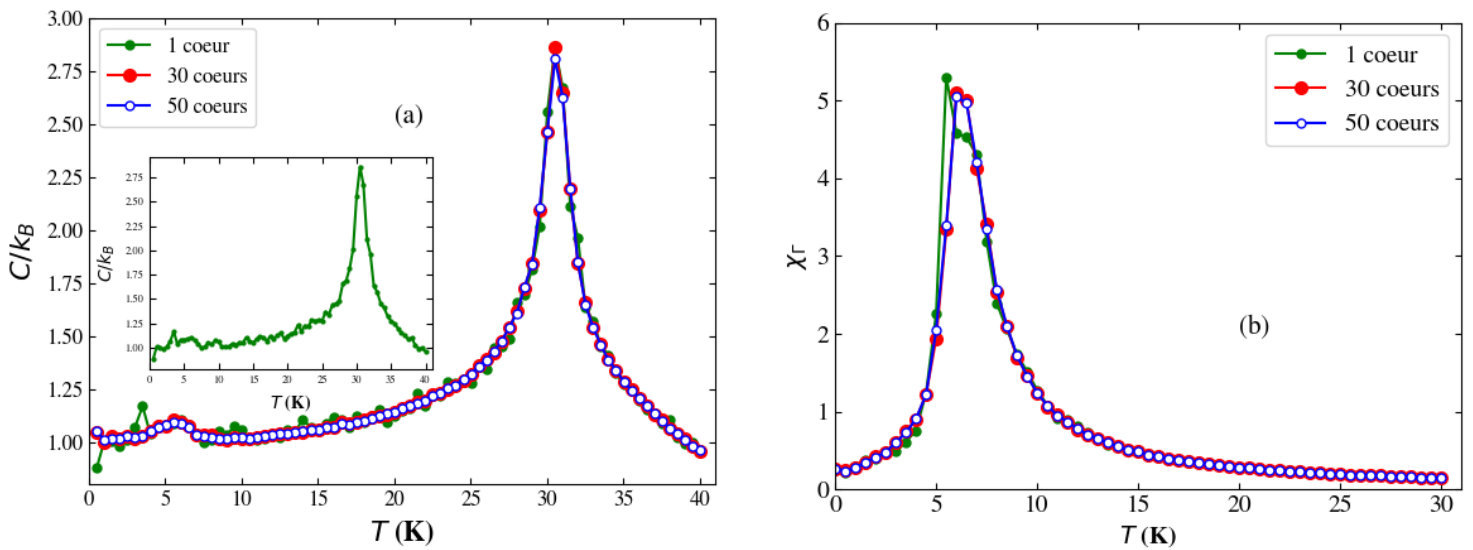


Figure III.3 : Variation thermique (a) de la chaleur spécifique et (b) de la susceptibilité chirale pour 1, 30 et 50 cœurs.

Dans la **figure III.3.a**, il est clair que les fluctuations relatives de la capacité thermique sont plus importantes lorsqu'un seul cœur est utilisé. Ces fluctuations diminuent significativement lorsque nous réalisons des simulations sur plusieurs cœurs comme le montrent les courbes pour 30 et 50 cœurs. La courbe de la susceptibilité chirale χ_r (**figure III.3.b**) montre une dépendance plus marquée vis-à-vis du nombre de cœurs, au voisinage du maximum, que la capacité thermique. En fait, la prise en compte d'un grand nombre de cœurs (30 à 50) est déterminante lorsqu'on souhaite déterminer avec précisions les valeurs de C_{max}/k_B , χ_{max} et la position des pics ($\Delta T \approx 10^{-2}$ K) pour en déduire les exposants critiques et la température critique (partie 2.2).

Cependant, il convient de noter que les fluctuations relatives sont également influencées par la taille du système. Pour cela, nous présentons dans la partie suivante l'influence de la taille sur les fluctuations statistiques.

III.1.4. Influence de la taille (1 cœur)

Dans le but d'étudier l'effet de la taille sur les fluctuations relatives, des simulations avec différentes tailles, $L = 12, 48$ et 72 ($N = 432, 6912$ et 15552 spins respectivement), ont été réalisées en adoptant les paramètres donnés dans le **tableau III.5**.

L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$	B (T)
1	40,01	0,01	0,5	10^5	3×10^4	90

Tableau III.5 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude de l'influence de la taille.

Les **figures III.4.a** et **III.4.b** montrent la variation thermique de la capacité thermique et de la susceptibilité chirale, respectivement.

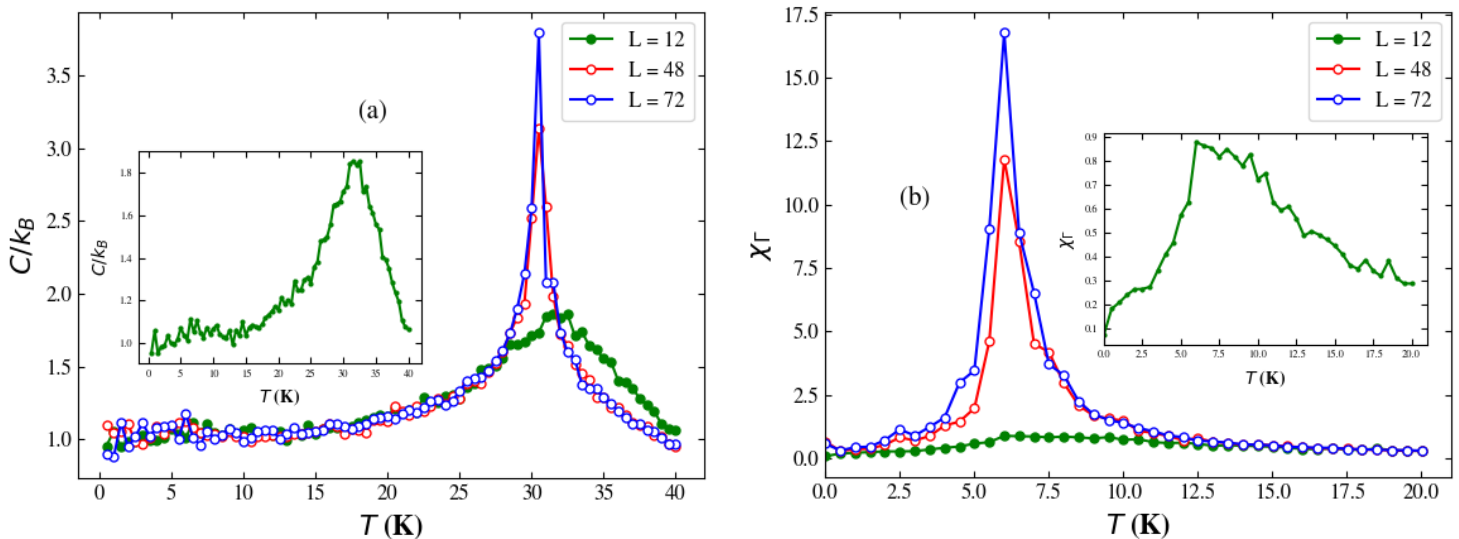


Figure III.4 : Variation thermique (a) de la capacité thermique et (b) de la susceptibilité chirale pour différentes tailles du système.

Dans la **figure III.4.a**, les fluctuations relatives autour du maximum sont plus importantes pour $L = 12$. Il en est de même pour la susceptibilité chirale (**figure III.4.b**). Cependant, rappelons que, puisque les simulations ont été réalisées avec un nombre de pas MC constant, l'erreur statistique relative de la capacité thermique et de la susceptibilité augmente avec l'augmentation de la taille du système L à la température de transition (**équation II.42**). Ceci montre que l'analyse visuelle des fluctuations relatives ne donne pas d'information précise sur l'incertitude statistique.

III.1.5. Influence de ΔT

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de ΔT ($\Delta T = 0,2$ ou $0,5$). Les paramètres utilisés sont regroupés dans le **tableau III.6**.

	L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$	B (T)
C (T)	48	1	35,0	19,0	10^5	3×10^4	90
χ_Γ (T)	48	1	16,01	0,01	10^5	3×10^4	90

Tableau III.6 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude de l'influence de ΔT ($N = 6912$ spins).

Les **figures III.5.a et III.5.b** représentent la variation thermique de la capacité thermique par spin et de la susceptibilité chirale pour $L = 48$ et $\Delta T = 0,2$ K et $0,5$ K.

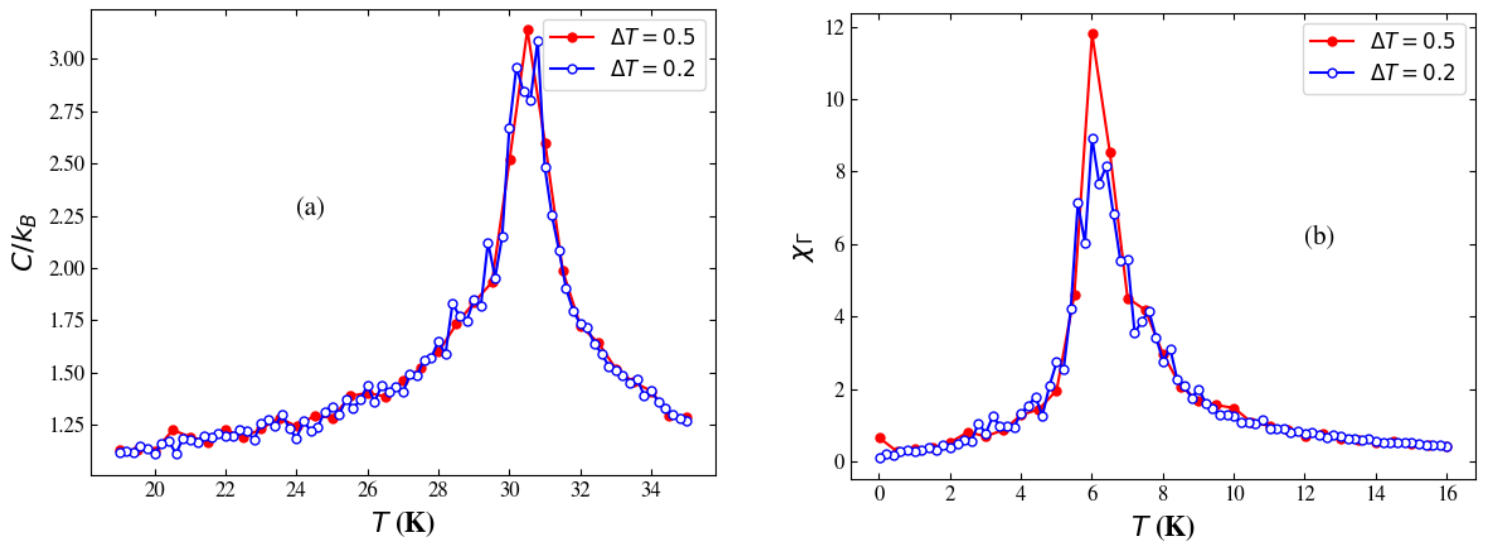


Figure III.5 : Variation thermique (a) de la capacité thermique et (b) de la susceptibilité chirale pour $\Delta T = 0,2$ K et $0,5$ K ($L = 48$).

La diminution du pas ΔT entraîne une augmentation significative des fluctuations relatives de la capacité thermique par spin et de la susceptibilité chirale au voisinage du maximum.

Afin de diminuer les fluctuations pour $\Delta T = 0,2$ K, il est donc nécessaire de diminuer l'erreur statistique relative en augmentant le nombre de pas MC (**équation II.42**). L'augmentation des fluctuations relatives lorsque ΔT diminue sera un problème crucial lorsque nous analyserons

les effets de taille finie pour estimer les exposants critiques car nous devons prendre des valeurs de ΔT très faible ($\Delta T = 0,02$ K). Dans la partie suivante, nous allons présenter l'étude des transitions de phases sous un champ $B = 90$ T.

III.2. Transition de phases sous champ $B = 90$ T

III.2.1. Variation thermique des grandeurs thermodynamiques

Pour $B = 90$ T, la phase CY est la phase stable à très basse température [36]. Des simulations ont été effectuées en adoptant les paramètres du **tableau III.7**.

L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$
72	1	40,01	0,01	0,5	10^5	3×10^4

Tableau III.7 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude du cas $B = 90$ T ($N = 15552$ spins).

Les grandeurs thermodynamiques tracées ci-dessous ont donc été obtenues en faisant la moyenne sur l'ensemble des processeurs.

La **figure III.6.a** montre la variation thermique de la capacité thermique par spin. Elle montre la présence d'un pic autour de 30,4 K, ce qui suggère la présence d'une transition de phase. Ce pic est accompagné par une forte augmentation de $\sigma(T)$ (**figure III.6.b**) qui traduit une mise en ordre ferromagnétique dans chaque sous-réseau. Il est important de noter que $\sigma(T)$ (proportionnel à l'aimantation des sous-réseaux) n'est pas nul à haute température, c.à.d. dans la phase paramagnétique, à cause du champ magnétique appliqué et qu'il tend vers $S = 3/2$ (valeur à saturation) à $T = 0$ K.

La présence d'une anomalie dans la courbe de capacité thermique et dans la courbe $\sigma(T)$ autour de 5,8 K, nous a mené à étudier la susceptibilité chirale et la chiralité définies par (**équation II.15** et **II.16**) respectivement (**figures III.6.c** et **III.6.d** respectivement). La **figure III.6.c** montre un pic de la susceptibilité chirale autour de ~ 6 K qui s'accompagne d'une augmentation rapide de la chiralité (**figure III.6.d**). Ces observations suggèrent l'existence d'une deuxième transition de phase à basse température.

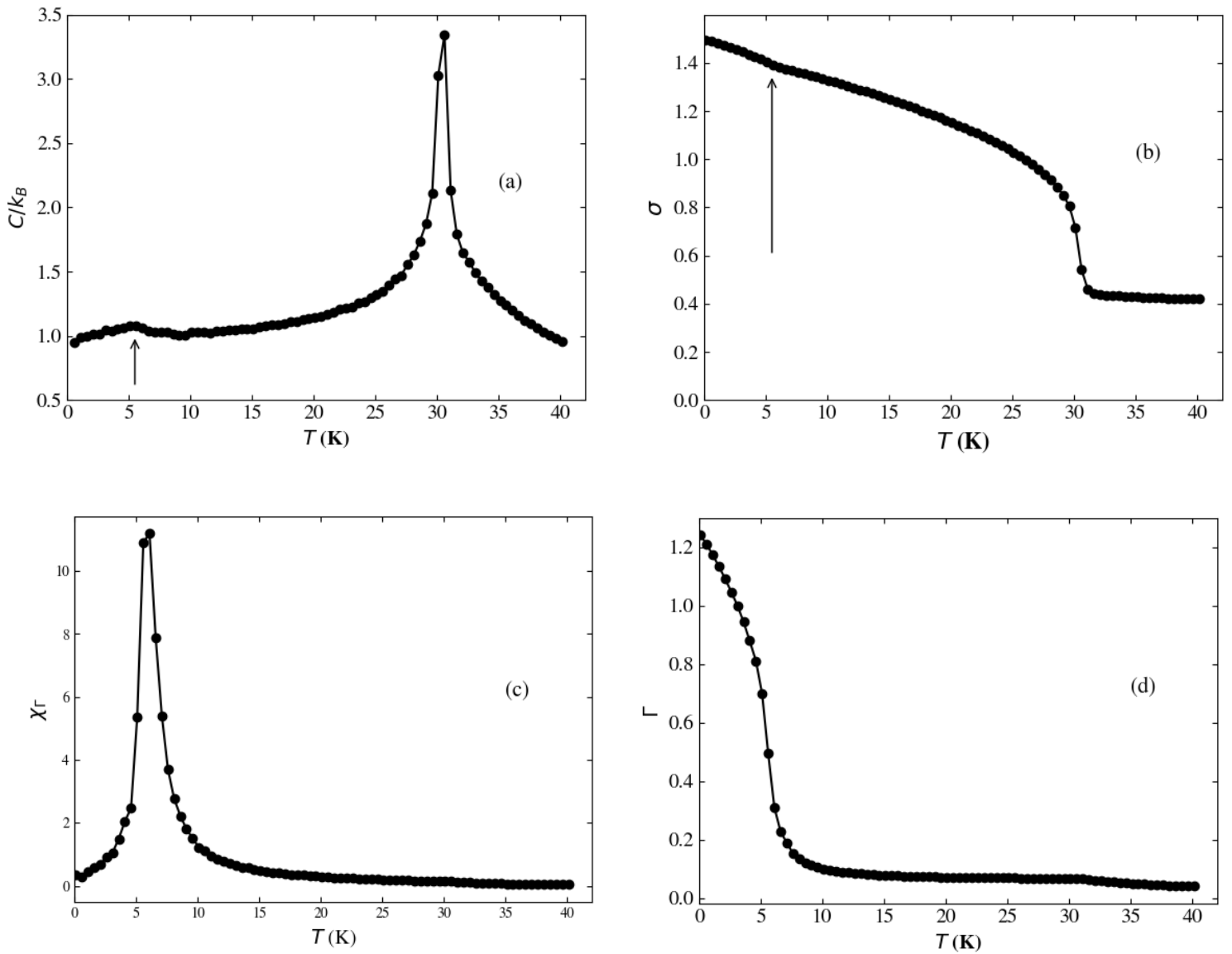


Figure III.6: Variation thermique (a) de la capacité thermique par spin, (b) de σ , (c) de la susceptibilité chirale et (d) de la chiralité.

La valeur simulée de la chiralité à $T = 0,1$ K est égale à $\langle \Gamma \rangle_{0K} = 1,239$, cette valeur est très proche de la valeur théorique de $\langle \Gamma \rangle$ dans la phase CY défini dans (**tableau II.1**) qui est 1,257 ($\psi = 22,14^\circ$) [36]. Ceci confirme que la phase à très basse température est bien la phase CY comme attendu. Il reste donc à identifier la phase intermédiaire entre 30,4 et 6 K qui a une chiralité nulle.

Afin d'identifier cette phase intermédiaire, nous avons étudié la variation thermique de la susceptibilité χ_η et du paramètre d'ordre $\langle \eta \rangle$ qui permet de caractériser la phase UUD (voir chapitre II). Ces courbes sont présentées dans les **figures III.7.a** et **III.7.b**, respectivement. La susceptibilité χ_η présente un maximum autour de 30,4 K accompagné par une augmentation du paramètre d'ordre $\langle \eta \rangle$ (**figure III.7.b**). Ceci indique que la phase intermédiaire ordonnée à chiralité nulle est la phase UUD.

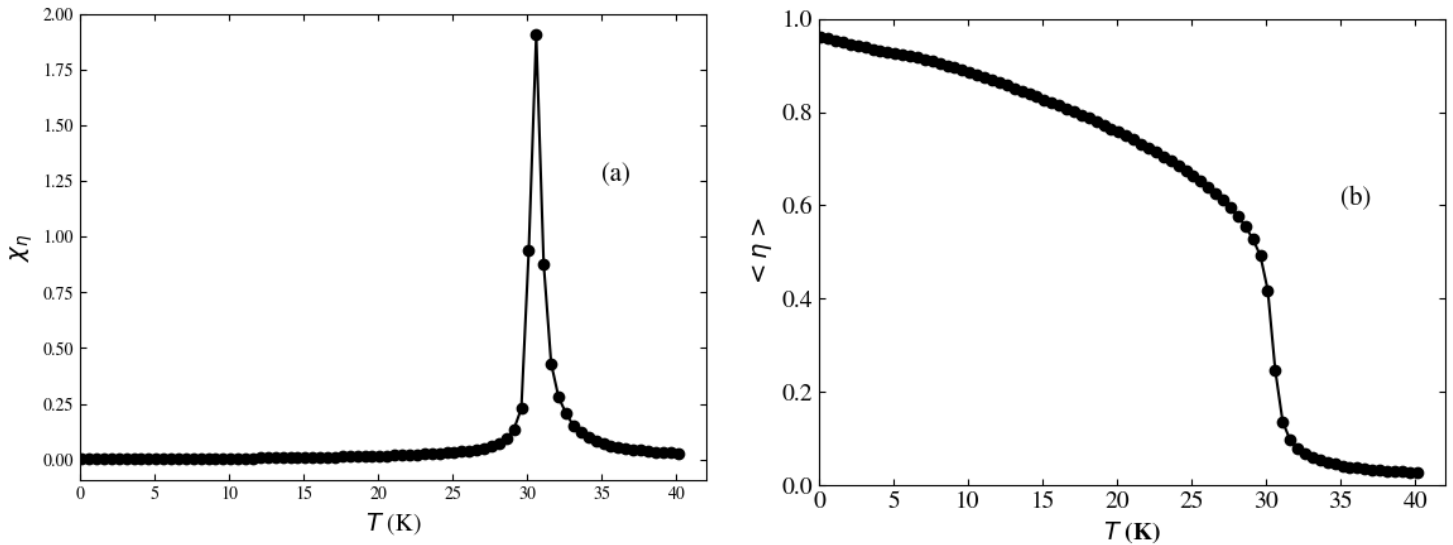


Figure III.7 : Dépendance en fonction de la température (a) de la susceptibilité associée à η et (b) du paramètre d'ordre η (la valeur $\langle \eta \rangle_{0\text{K}}$ est celle de la phase CY qui vaut 0,963).

Afin de confirmer la nature de phase intermédiaire ordonnée, nous avons tracé la variation des composantes du spin moyen (mettre le numéro de la formule) de chaque sous-réseau d'un plan ab en fonction de la température (**figure III.8**).

Nous remarquons que le spin moyen de deux sous-réseaux 1 et 2 (**figures 8 III.a** et **III.8.b**) est suivant $-Oz$, c'est-à-dire antiparallèle au champ magnétique appliqué, tandis que le spin moyen du troisième sous-réseau est suivant $+Oz$ (**figure III.8.c**), ce qui correspond bien à la phase UUD. Il est important de noter que le sens du spin moyen du sous-réseau est opposé à celui de l'aimantation du sous-réseau.

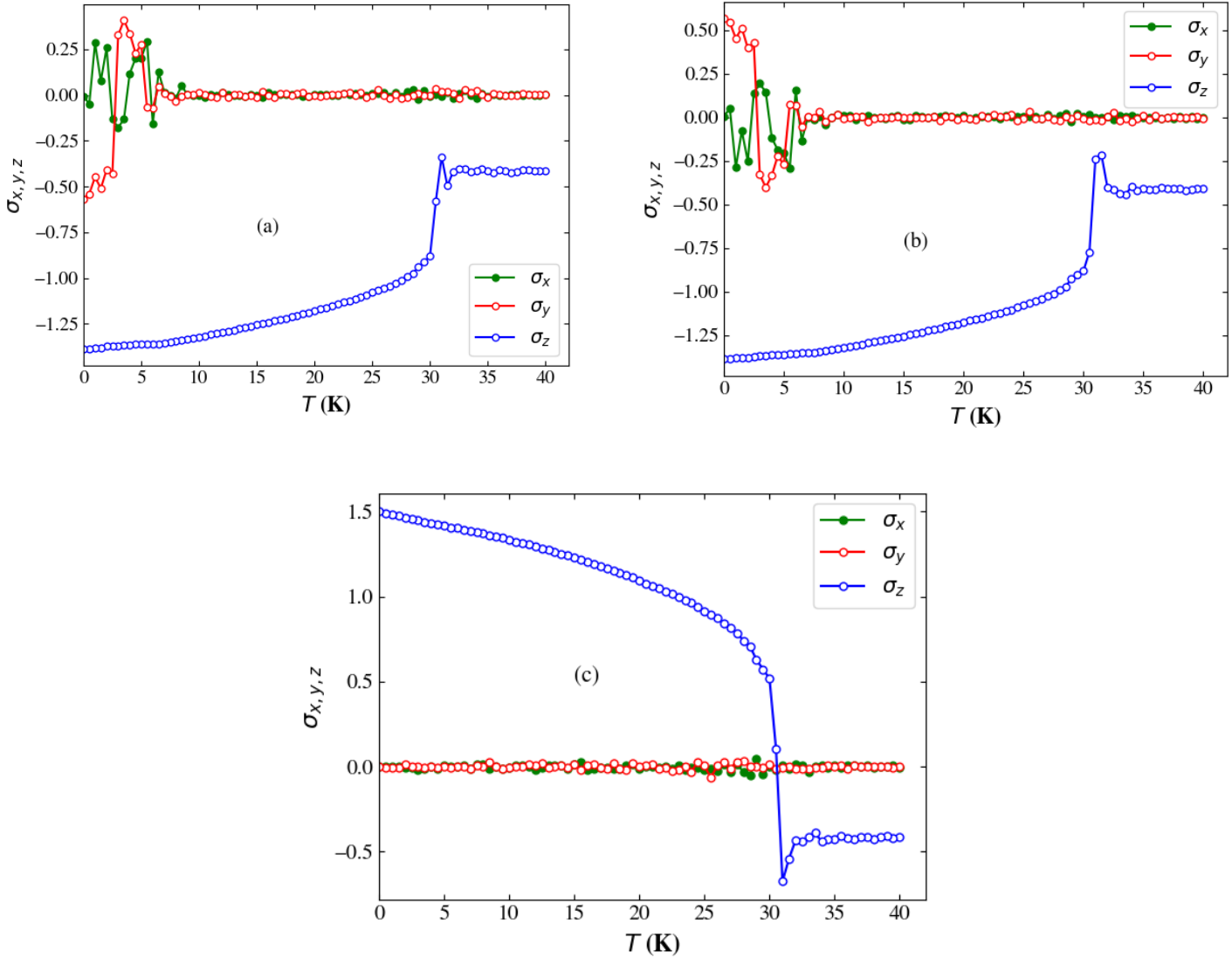


Figure III.8 : Variation thermique des composantes du spin moyen du sous-réseau (a) numéro 1, (b) numéro 2 et (c) numéro (3) d'un plan ab en fonction de la température.

D'autre part, dans les **figures III.8.a et III.8.b** les fluctuations des composantes σ_x et σ_y apparaissent au-dessous de ~ 7 K à cause de la seconde transition de phase au voisinage de 6 K. Nous pouvons vérifier, qu'à 0 K :

- la composante σ_x est nulle pour les trois sous-réseaux ce qui indique que les spins sont dans le plan perpendiculaire à $Ox \equiv [110]$ car Ox est un axe difficile ;
- la composante σ_y de la **figure III.8.a** est opposée à celle de la **figure III.8.b** et la composante σ_z est identique conformément à ce qui est attendu dans la phase CY.

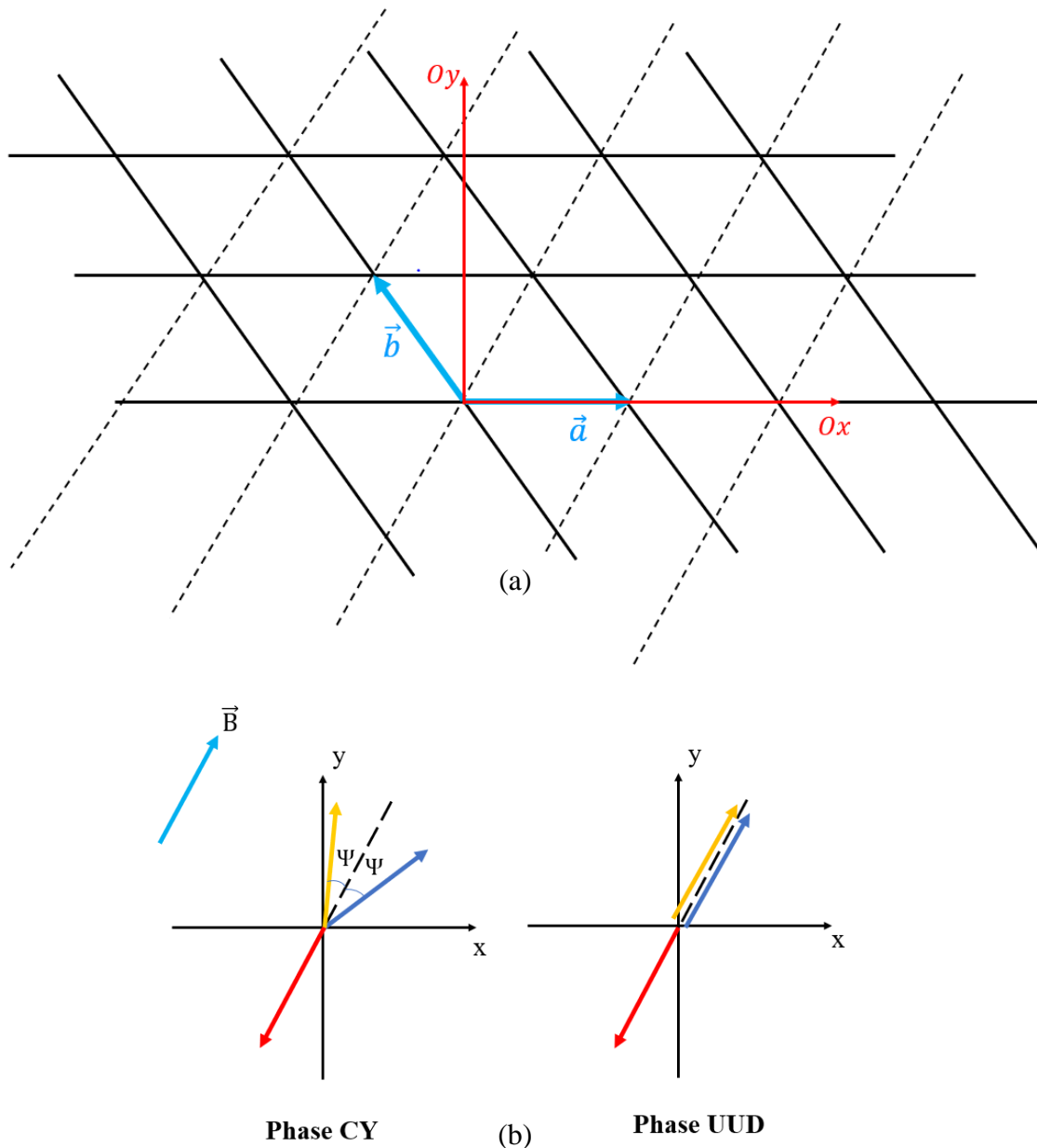


Figure III.9 : (a) Représentation du repère (\vec{a}, \vec{b}) et le repère de la visualisation (Ox, Oy) . (b) Configurations d'aimantation des sous-réseaux dans la phase CY et la phase UUD.

Il est à noter, qu'à basse température, les spins sont dans le plan Oyz (perpendiculaire à l'axe difficile $[110]$). Il est donc difficile de visualiser en 2D en même temps le réseau triangulaire des plans ab (qui contient l'axe Ox) et les spins qui ne sont pas dans les plans ab .

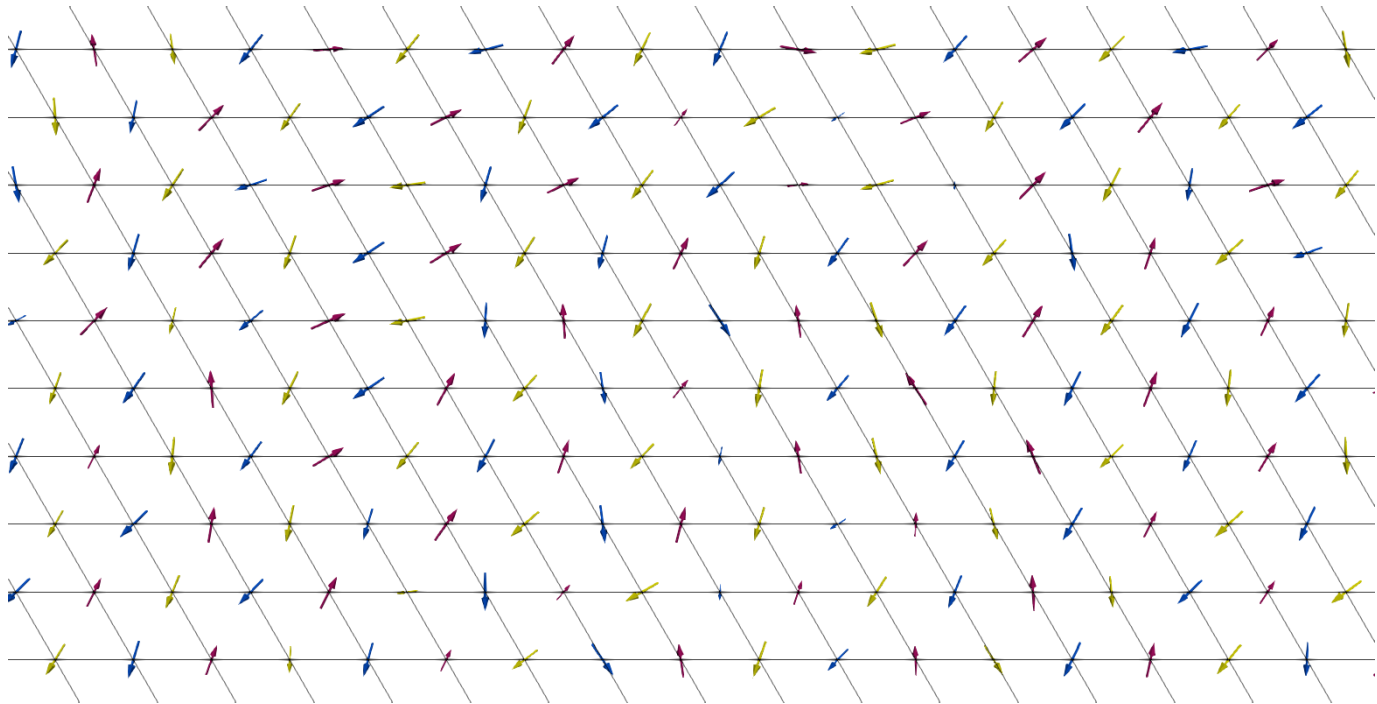
Afin de rendre la visualisation plus claire, nous avons donc choisi de représenter les spins dans le plan ab . Pour cela, nous représentons les spins en effectuant la transformation suivante :

$$\vec{S}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ S_i^y \\ S_i^z \end{pmatrix} \rightarrow \vec{s}_i = \begin{pmatrix} S_i^z \\ S_i^y \\ 0 \end{pmatrix}$$

Les nouveaux spins \vec{s}_i ainsi obtenus sont dans le plan $xy \equiv$ plan ab comme on peut le voir sur la **figure III.9.a**.

Les **figures III.10.a** et **III.10.b** montre les configurations de spins sous un champ $B = 90$ T à 15 K, 7 K et à 0,01 K (**figure III.10.c**).

D'après la **figure III.10.a**, le système se trouve dans la phase UUD mais les fluctuations sont importantes en raison de l'effet thermique à 15 K ce qui explique pourquoi les spins ne sont pas parfaitement colinéaires. À 7 K (**figure III.10.b**), la température a moins d'impact et les spins deviennent quasiment colinéaires. Deux des spins (rouge et bleu) sont presque opposés à la direction du champ appliqué, tandis que le troisième spin (jaune) est parallèle. À 0,01 K, il n'y a aucun effet de la température. Nous pouvons distinguer clairement, dans la **figure III.10.c**, la phase CY.



(a)

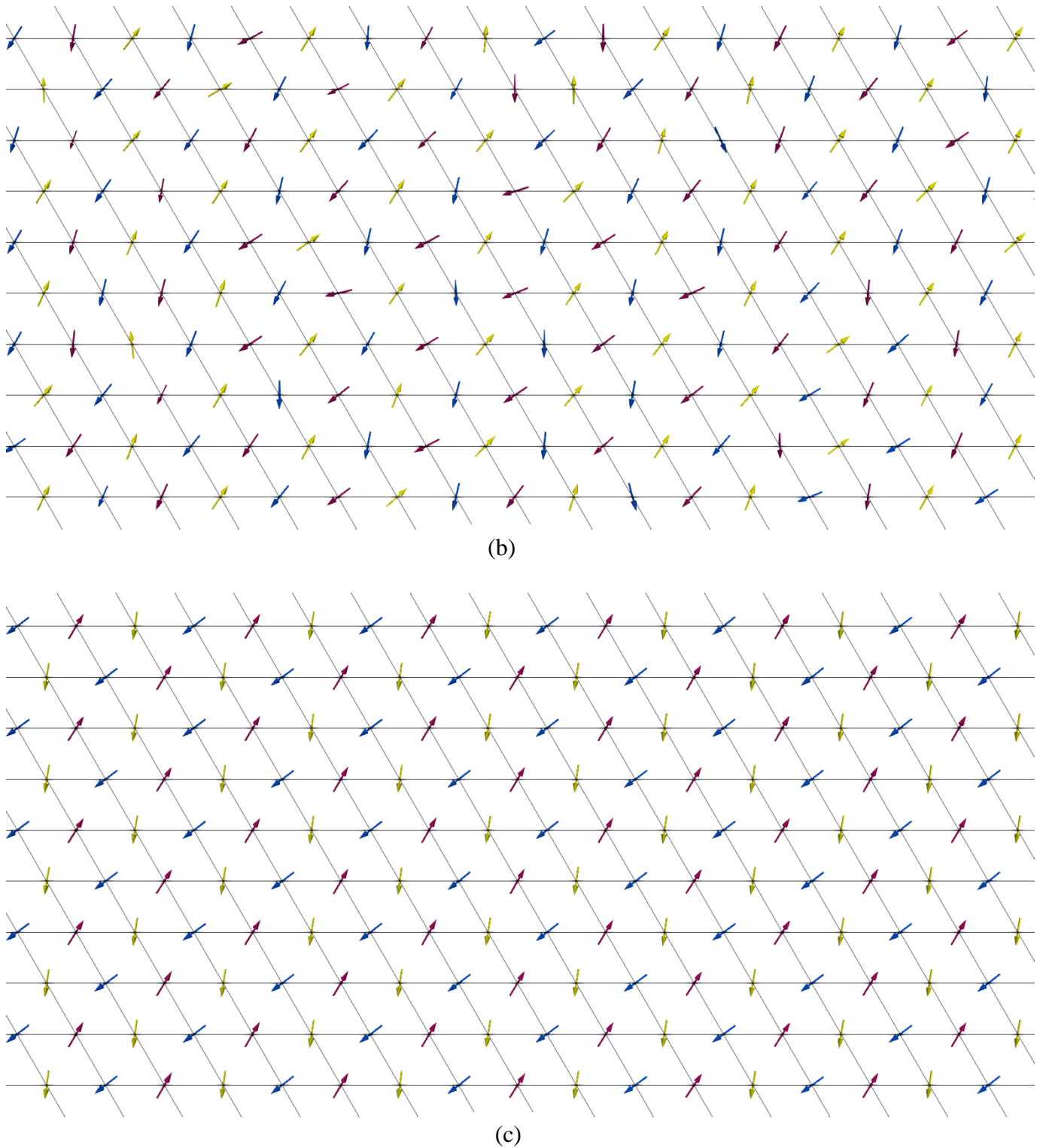


Figure III.10 : Représentation des structures magnétiques pour $B = 90 \text{ T}$ à (a) 15 K , (b) 7 K et (c) $0,01 \text{ K}$. (Les 3 sous-réseaux sont représentés de différentes couleurs). Il est à noter que les spins sont opposés aux moments magnétiques atomiques.

Nous concluons donc à l'existence de deux transitions de phase pour $B = 90 \text{ T}$: la première est autour de $\sim 30,4 \text{ K}$ de la phase paramagnétique à la phase UUD et la deuxième entre la

phase UUD et la phase CY autour de ~ 6 K. Afin de confirmer que les pics de C/k_B et χ (associé à η et T) correspondent bien à deux transitions de phase et pour déterminer leur nature, nous allons analyser la dépendance en taille des différentes grandeurs thermodynamiques.

III.2.2. Dépendance en taille des grandeurs thermodynamiques

Des simulations avec différents nombres d'atomes $N = 3 \times L^2 \times L_z$ ($36 \leq L \leq 120$) ont été effectuées autour de la température de transition T_N avec un pas $\Delta T = 0,02$ K et quelques millions de pas MC afin d'avoir une précision suffisante sur l'estimation des maximas (C_{max} , $\chi_{max} \dots$) et des positions des pics (T_{max}^C et T_{max}^χ). Pour chaque taille L , nous partons d'une température initiale T_i légèrement au-dessus de T_N . À chaque température, nous avons écarté 5×10^4 pas MC pour atteindre l'équilibre. De plus, nous faisons la moyenne de nos résultats sur 50 processeurs afin de réduire l'erreur statistique. Il est à noter que la taille L_z est maintenue constante ($L_z = 1$) pour des raisons de temps de calcul.

III.2.2.1. Transition paramagnétique \leftrightarrow UUD

Pour la transition paramagnétique – UUD, nous avons étudié la dépendance en taille de C_{max} , $\chi_{\eta,max}$, T_{max}^C et T_{max}^χ . Nous rappelons que $C_{max}(L) \sim \ln(L)$ si la transition est du second ordre avec $\alpha = 0$, alors que $C_{max}(L) \sim L^d$ où d est la dimension du système si la transition est du premier ordre. Il est à noter que CuCrO_2 se comporte comme un cristal 2D car l'interaction inter-plans J_4 est très faible par rapport à J_1 et J'_1 . La **figure III.11** montre la variation thermique de la capacité thermique pour $J_4/k_B = -0,702$ K et $J_4 = 0$ K. Nous constatons bien que les résultats sont identiques aux incertitudes statistiques près. La dimension linéaire à prendre en compte dans l'analyse des effets de taille finie est donc celle des plans ab , c'est-à-dire L .

Pour déterminer le type de transition, nous avons tracé C_{max} en fonction de $\ln(L)$ sur la **figure III.12.a**. Ce graphique indique une variation linéaire de C_{max} en fonction de $\ln(L)$, ce qui montre que la transition est du second ordre avec $\alpha = 0$. Suite à l'équation (**équation II.25**), nous traçons $\ln(\chi_{max})$ en fonction de $\ln(L)$ qui doit être une droite de pente γ/ν . La variation de $\ln(\chi_{max})$ en fonction de $\ln(L)$ est présentée **figure III.12.b**. La dépendance en taille de $\ln(\chi_{max})$ est bien linéaire avec une pente $\gamma/\nu \approx 1,749 \pm 0,005$. En utilisant l'**équation I.31** avec $d = 2$,

nous pouvons déduire que $\nu = 1$, $\beta = 0,125$ et $\gamma = 1,75$. Ce qui suggère que la transition appartient à la classe d'universalité du modèle d'Ising 2D.

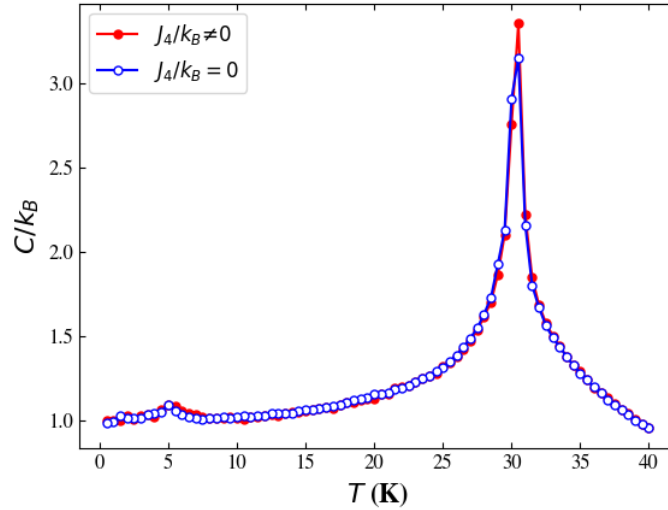


Figure III.11 : Variation thermique de la capacité thermique par spin avec et sans l'interaction inter-plans J_4 ($L = 72$).

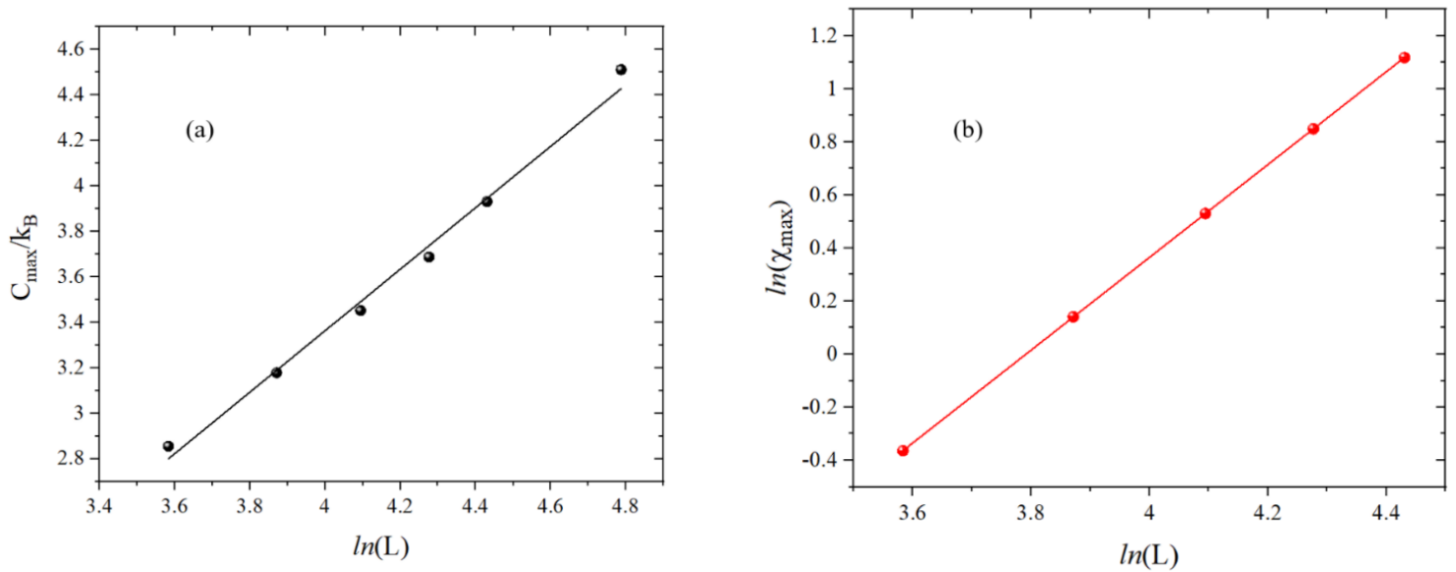


Figure III.12 : Dépendance en taille du maximum (a) de la capacité thermique et (b) de la susceptibilité associée à η (les barres d'erreur sont plus petites que les symboles).

La température de transition du cristal infini peut être estimée à partir de l'étude de la dépendance en taille des températures effectives de transition (équation II.26) avec $\nu = 1$. Nous avons tracé, dans la **figure III.13**, T_{\max}^C et T_{\max}^χ en fonction de $1/L$. Les valeurs de T_N obtenues à partir de C et χ sont, respectivement, $30,25 \pm 0,02$ K et $30,22 \pm 0,025$ K.

En outre, nous pouvons estimer la température T_N à partir du paramètre de Binder pour différentes tailles puisque les différentes courbes doivent se croiser à T_N . Mais il faut que les tailles soient larges. Si les tailles utilisées sont trop petites, il y aura des termes de correction à prendre en compte [74]. En effet, nous pouvons voir, **figure III.14**, que pour $L \geq 66$, les courbes s'intersectent entre 30,28 K et 30,30 K. Donc, nous avons estimé que $T_N = 30,29 \pm 0,01$ K qui est en accord avec les estimations précédentes.

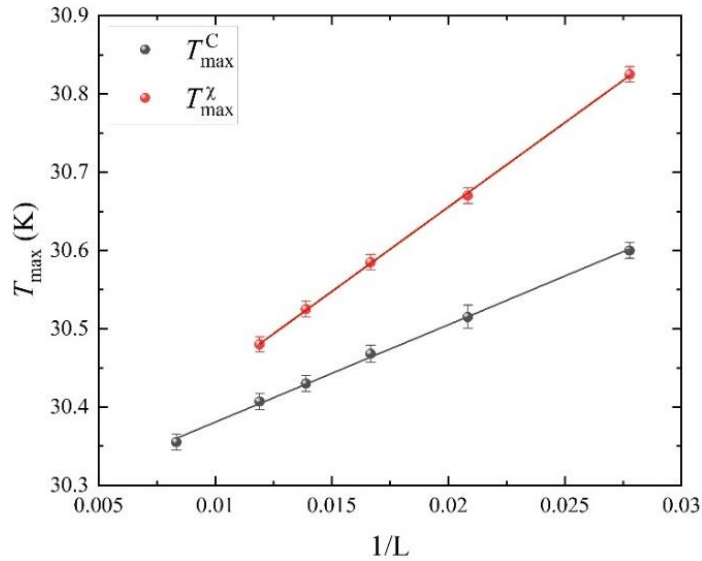


Figure III.13 : Dépendance en taille des températures effectives de transition T_{\max}^C et T_{\max}^X .

Le paramètre de Binder du modèle d'Ising 2D à T_N est égal à $U_4^{ising} \approx 1,1679$ [75], alors que nous avons trouvé ici que $U_4(T_N) = 1,193 \pm 0,008$. Selke *et al.* ont montré que la valeur du paramètre de Binder, à T_N , dépend de plusieurs facteurs comme les conditions aux limites, la forme du réseau et l'anisotropie des interactions [76], [77], [78], [79]. Donc, la petite différence entre $U_4(T_N)$ et U_4^{ising} observée ici peut s'expliquer par les interactions d'échange anisotropes qui ont été prises en compte dans notre Hamiltonien.

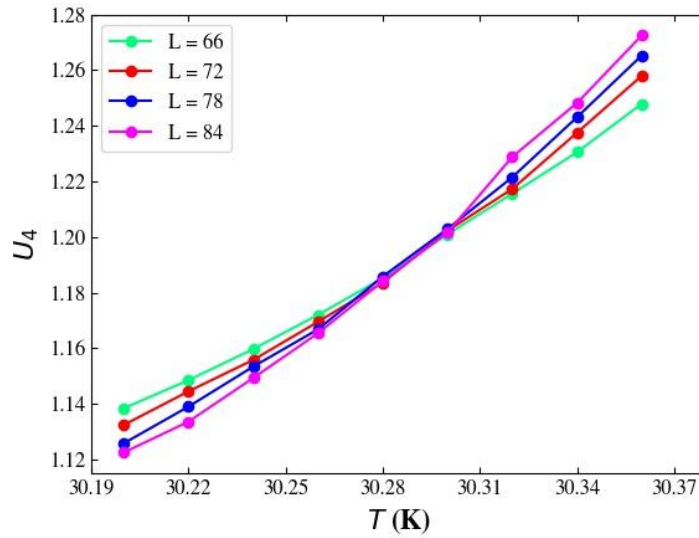


Figure III.14 : Variation thermique du paramètre de Binder autour de T_N pour des différentes tailles.

Afin de vérifier nos estimations des exposants critiques, nous avons étudié C , $\ln(\langle\eta\rangle)$ et $\ln(\chi_\eta)$ en fonction de $\ln(L)$ à des températures proches de T_N . En effet, à partir des formules définies (équations II.38 – 40), la variation doit être linéaire pour C et des droites de pente $-\beta/\nu$ et γ/ν pour $\ln(\langle\eta\rangle)$ et $\ln(\chi_\eta)$, respectivement. La **figure III.15** montre $C/k_B(T_N, L)$ en fonction de $\ln(L)$. La variation semble linéaire entre 30,18 K et 30,26 K, ce qui est cohérent avec $\alpha = 0$ et avec les estimations précédentes de T_N .

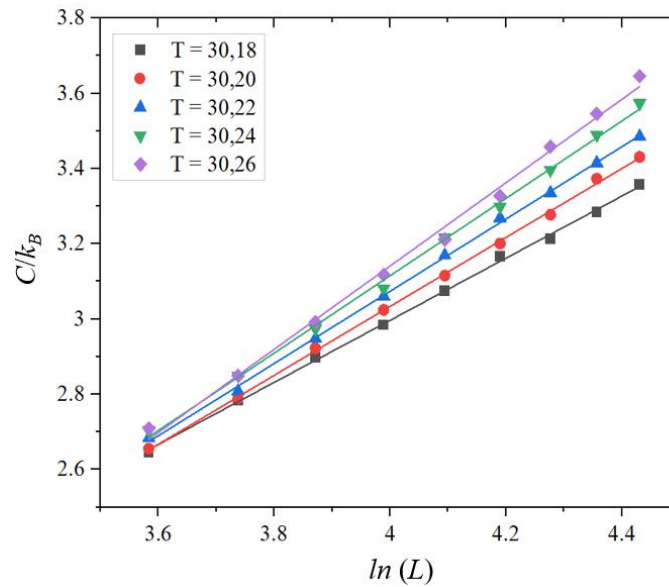


Figure III.15 : C/k_B en fonction de $\ln(L)$ pour les températures entre 30,18 K et 30,26 K.

Nous avons tracé, dans la **figure III.16**, $\ln(\langle\eta\rangle)$ en fonction de $\ln(L)$ autour de T_N . Les courbes sont des droites entre 30,22 K et 30,30 K. Les pentes des droites à 30,26 K et 30,28 K sont respectivement $-0,11$ et $-0,13$, ce qui est en bon accord avec la valeur $\beta/\nu = 0,125$ du modèle d'Ising 2D.

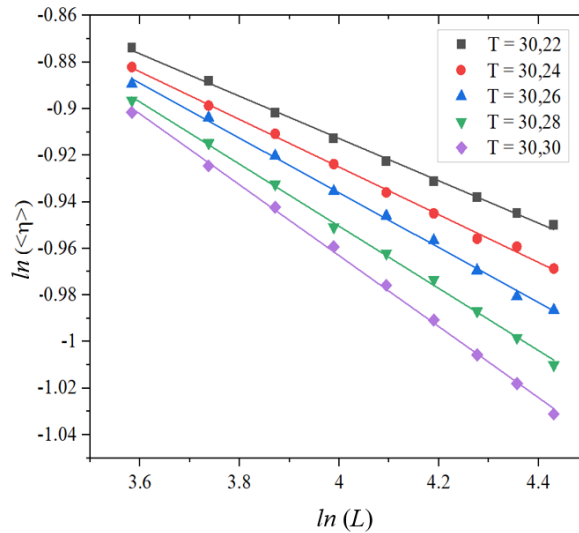


Figure III.16 : $\ln(\langle\eta\rangle)$ en fonction de $\ln(L)$ pour des températures entre 30,22 K et 30,30 K.

Les courbes de $\ln(\chi_\eta)$ en fonction de $\ln(L)$ pour différentes températures sont présentées dans la **figure III.17**. La variation semble linéaire pour $30,20 \text{ K} \leq T \leq 30,30 \text{ K}$. Nous avons constaté que la pente de la droite à $T_N = 30,30 \text{ K}$ est égale 1,72 et à 1,746 en écartant les petites tailles, ce qui est encore cohérent avec la valeur $(\gamma/\nu)_{\text{Ising}} = 1,75$.

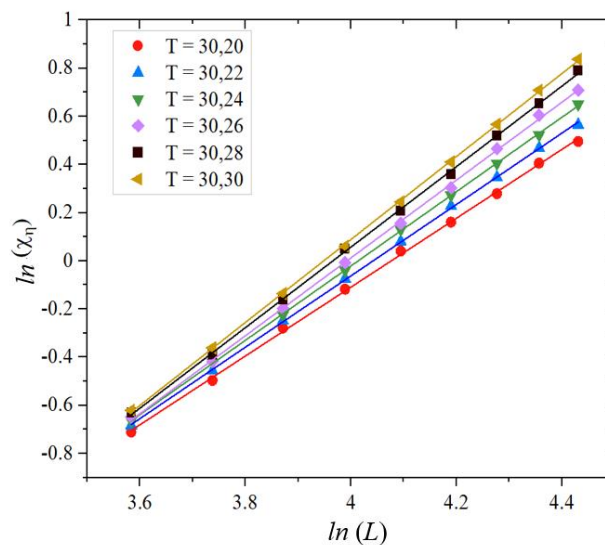


Figure III.17 : Dépendance en taille de $\ln(\chi_\eta)$ pour des températures entre 30,20 K et 30,30 K.

Nous avons donc montré, compte tenu des valeurs des exposants critiques estimées, que la transition paramagnétique \leftrightarrow UUD appartient à la classe d'universalité du modèle d'Ising 2D.

Afin d'expliquer pourquoi cette transition appartient à la classe d'universalité du modèle d'Ising 2D, il est important de noter que la phase UUD présente une dégénérescence discrète. En effet, trois configurations sont équiprobables à cause de la présence de trois sous-réseaux dans chaque plan ab , ce qui donne donc une dégénérescence triple. Cependant, comme deux sous-réseaux ont la même aimantation (**figure I.13**), deux configurations sont équivalentes, ce qui conduit à une dégénérescence effective double avec un paramètre d'ordre de type Ising qui peut prendre deux valeurs dans la phase UUD. Il est à noter que le champ magnétique appliqué n'affecte ni les valeurs des exposants critiques ni la classe d'universalité comme déjà observé par Bruno et *al.* [80].

III.2.2.2. Transition UUD \leftrightarrow CY

Afin de déterminer le type et la température de la transition UUD \leftrightarrow CY dans le cristal infini, nous avons étudié la dépendance en taille de χ_{max} (associé à la chiralité) et de la température effective $T_{max}^{\chi_r}$. La **figure III.18.a** montre une variation linéaire de $\ln(\chi_{max})$ en fonction de $\ln(L)$ avec une pente de $\gamma/\nu = 1,79 \pm 0,01$ et $1,77 \pm 0,01$ en écartant les petites tailles, ce qui est proche de la valeur $(\gamma/\nu)_{\text{Ising}} = 1,75$.

Dans le but d'estimer la température de transition du cristal infini T_N , nous supposons que $\nu = 1$, alors l'équation (**équation II.26**) devient $T_{max}^{\chi_r} - T_N \sim 1/L$. Nous avons tracé la variation de $T_{max}^{\chi_r}$ en fonction de $1/L$ (**figure III.18.b**) qui est bien linéaire, ce qui est bien compatible avec $\nu = 1$. De plus, nous pouvons extraire la température de transition T_N et nous avons obtenu $5,29 \pm 0,04$ K. Notre résultat suggère donc fortement que cette seconde transition chirale appartient également au modèle d'Ising 2D.

Pour cette transition, la chiralité, associée à chaque plaquette triangulaire, peut prendre des valeurs $\pm \langle F \rangle_{0K}$ dans l'état fondamental. De ce fait, la dégénérescence de l'état fondamental est d'ordre 2 et nous observons, à la transition, une brisure de symétrie Z_2 . Il semble donc logique que cette transition de phase soit de la même classe d'universalité que celle du modèle d'Ising 2D.

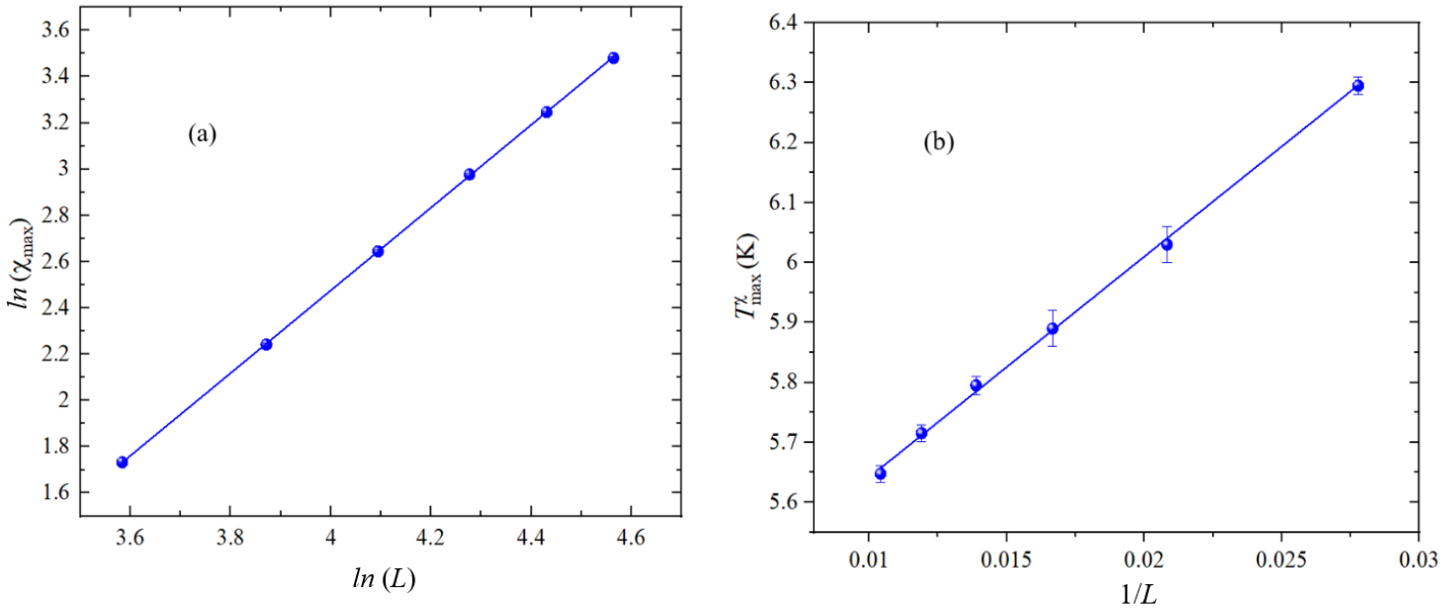


Figure III.18 : Dépendance en taille (a) du maximum de la susceptibilité chirale χ_{\max} et (b) du T_{\max}^{χ} . (Les barres d'erreurs de χ_{\max} sont plus petites que les symboles)

Dans notre analyse comparative avec des travaux antérieurs, il est important de noter que la valeur de J_4 (interaction entre les plans) bien que très faible joue un rôle crucial dans la détermination de la classe d'universalité. Il est à noter que, dans notre étude, nous avons maintenu L_z constante afin de garder des temps de calculs raisonnables. Une étude en faisant varier L_z serait nécessaire pour confirmer nos résultats car un comportement 3D n'est pas à exclure. Ce phénomène a été observé dans une étude antérieure sur le modèle d'Heisenberg antiferromagnétique dans un réseau cubique en faisant varier le rapport entre l'interaction inter-plans et les interactions intra-plans [81]. Ils ont constaté que le pic de la capacité thermique correspondant à la transition 3D dépend fortement de l'interaction inter-plan et peut-être difficile à détecter lorsque l'interaction inter-plan est très faible.

Par ailleurs, il est possible d'observer des transitions appartenant à la classe d'universalité du modèle d'Ising 2D pour le modèle d'Heisenberg 2D [62]. En effet, R. Tamura et *al.* ont trouvé que la transition de phase du modèle d'Heisenberg dans un réseau triangulaire 2D frustré (interactions aux 1^{ers} et 3^{èmes} voisins) appartient à la classe d'universalité du modèle d'Ising 2D. Cependant, A. Murtazaev et *al.* [82], qui ont étudié le modèle d'Heisenberg 3D dans un réseau hexagonal frustré en considérant des interactions antiferromagnétiques aux plus proches voisins dans les plans ab et entre les plans ab , ont trouvé une transition de phase qui appartient à une nouvelle classe d'universalité ($\nu = 0,65$, $\alpha = 0,18\dots$). Nos résultats diffèrent de ceux rapportés par A. Murtazaev et *al.* [82]. Nous ne pouvons donc pas exclure

qu'un comportement différent (3D) aurait pu être observé en faisant varier L_z et en faisant des simulations très précises au voisinage de la température critique.

III.3. Influence du champ magnétique sur les températures de transition

Nous avons effectué des simulations pour différentes valeurs du champ magnétique sur un système de taille $L = 72$. Les paramètres utilisés sont présentés dans le **tableau III.8**. Les simulations ont été réalisées en calcul parallèle sur 30 cœurs.

L	L_z	ΔT (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$
72	1	0,2	10^5	5×10^4

Tableau III.8 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude de l'influence du champ B sur les températures de transitions ($N = 15552$ spins).

La **figure III.19.a** montre la variation thermique de l'énergie interne par spin pour différentes valeurs de B . Pour chaque valeur de B , le point d'inflexion indique la transition paramagnétique \leftrightarrow UUD. Nous remarquons que le point d'inflexion se déplace vers les basses températures avec l'augmentation de B . Chaque point d'inflexion est accompagné par un pic dans la courbe de la capacité thermique par spin présentée **figure III.19.b**. et on retrouve bien que le pic se décale vers les basses températures quand B augmente.

Afin d'étudier l'influence de B sur la deuxième transition UUD \leftrightarrow CY, nous représentons sur la **figure III.20.a** les courbes de susceptibilité chirale pour $70 \text{ T} \leq B \leq 105 \text{ T}$. Le maximum de la susceptibilité chirale qui est accompagné par une augmentation de la chiralité (**figure III.20.b**) se déplace, également, vers les basses températures quand B augmente. Le pic disparaît pour $B = 106 \text{ T}$ car la phase CY et la phase UUD sont identiques pour cette valeur de B puisque $\Psi = 0$. De plus, la valeur de la chiralité $\langle \Gamma \rangle_{0K}$ diminue lorsque B augmente puisque l'angle Ψ diminue. Ces résultats nous permettent de proposer un diagramme de phase $B - T$ qui va être présenté dans le paragraphe suivant.

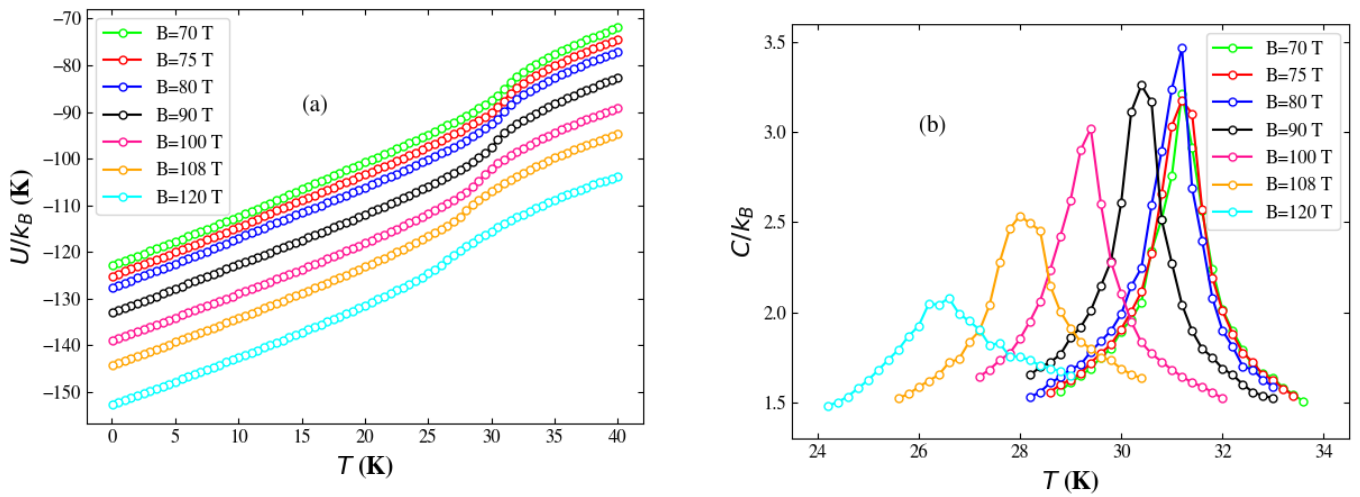


Figure III.19 : Variation thermique (a) de l'énergie interne et (b) de la capacité thermique pour des valeurs de B entre 70 T et 120 T.

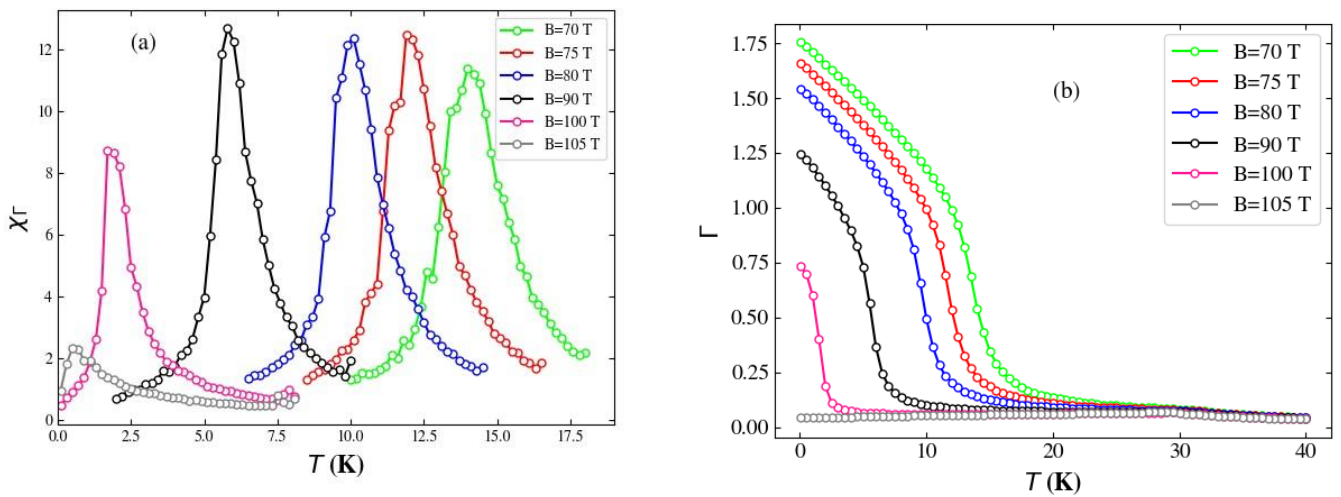


Figure III.20 : Variation thermique (a) de la susceptibilité chirale et (b) de la chiralité pour $70 \text{ T} \leq B \leq 105 \text{ T}$.

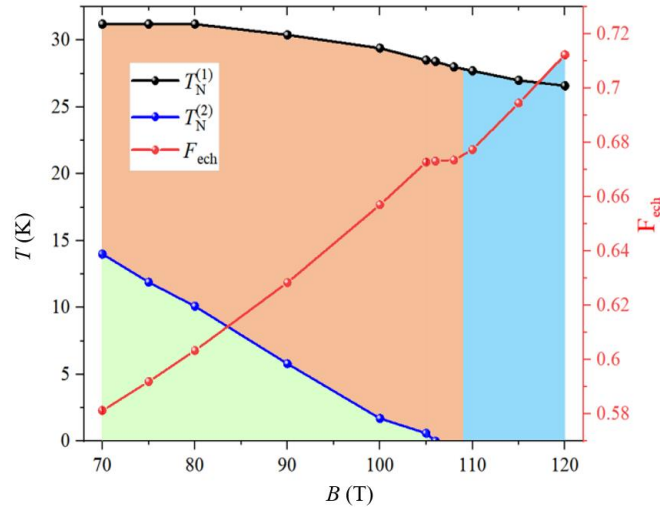


Figure III.21 : Variation des deux températures de transition $T_N^{(1)}$ et $T_N^{(2)}$ et de la frustration d'échange en fonction du champ B .

Afin d'expliquer pourquoi les deux températures $T_N^{(1)}$ (température de transition à « haute » température) et $T_N^{(2)}$ (température de transition à « basse » température) diminuent avec l'augmentation de B , nous avons étudié la variation de la frustration des interactions d'échange ($F_{ech} = 1 - \frac{E_{GS}^{ech}}{E_{min}}$ où E_{GS}^{ech} est l'énergie d'échange dans l'état fondamental (CY, UUD ou V) et E_{min} est l'énergie d'échange quand toutes les interactions sont satisfaites). La variation de la frustration d'échange et des températures $T_N^{(1)}$ et $T_N^{(2)}$ en fonction de B est présentée dans la **figure III.21**.

Pour $B < 106$ T, la frustration des interactions d'échange augmente avec B . La phase CY devient de plus en plus frustrée. Cette augmentation diminue la stabilité de la structure magnétique CY. Ce qui explique la diminution de la température de transition $T_N^{(2)}$. Ainsi que, nous avons constaté que la frustration augmente avec l'augmentation de B pour $B > 110$ T. Ce qui provoque une diminution de la température de transition $T_N^{(1)}$. Pour $B < 110$ T, il n'est pas évident d'expliquer la diminution de $T_N^{(1)}$.

III.4. Diagramme de phases $B - T$

Pour $70 \text{ T} \leq B \leq 105 \text{ T}$, nous avons observé que la phase UUD est la phase intermédiaire entre les phases paramagnétique et CY. Nous avons vérifié que la phase CY est bien la phase stable à 0 K en comparant la valeur théorique du paramètre d'ordre dans la phase CY à 0 K,

$\langle \eta \rangle_{0K}^{th} = \frac{1}{2}(1 + \cos(\Psi))$, avec la valeur obtenue par simulation, $\langle \eta \rangle_{0K}^{simulé}$, pour les différentes valeurs de B . Les valeurs sont présentées dans le **tableau III.9**.

B (T)	Ψ (°)	$\langle \eta \rangle_{0K}^{th}$	$\langle \eta \rangle_{0K}^{simulé}$
70	33,72	0,9159	0,9153
80	28,49	0,9395	0,9389
90	22,14	0,9630	0,9625
105	4,72	0,9983	0,9988

Tableau III.9 : Valeurs de Ψ , $\langle \eta \rangle_{0K}^{th}$ et $\langle \eta \rangle_{0K}^{simulé}$ dans la phase CY à 0 K pour différentes valeurs de B .

À partir de $B = 106$ T, il n'y a qu'une seule transition indiquée par le pic de la capacité thermique. D. Ledue et *al.* [36] ont trouvé, que la phase UUD est la phase stable pour $106 \text{ T} \leq B \leq 109 \text{ T}$. Au-delà de 109 T, la phase V devient la phase stable. Pour cela, nous pouvons dire que la transition de phase pour B compris entre 106 et 109 T correspond à une transition paramagnétique \leftrightarrow UUD et au-dessus de 109 T, il s'agit d'une transition entre la phase paramagnétique à la phase V. Dans notre étude, nous avons vérifié la présence de la phase V à l'état fondamental en comparant la valeur théorique du paramètre d'ordre dans la phase V à 0 K, $\langle \eta \rangle_{0K}^{th} = \frac{1}{2} |\cos(\theta - \varphi) - \cos(\varphi)|$, où θ et φ sont les angles présentés dans la **figure I.14** avec la valeur simulée, $\langle \eta \rangle_{0K}^{simulé}$. Les valeurs de $\langle \eta \rangle_{0K}$ sont présentés dans le **tableau III.10**.

B (T)	θ (°)	φ (°)	$\langle \eta \rangle_{0K}^{th}$	$\langle \eta \rangle_{0K}^{simulé}$
110	174,42	5,40	0,9886	0,9865
120	160,38	17,28	0,8772	0,8760

Tableau III.10 : Tableau représentant les valeurs de θ , φ , $\langle \eta \rangle_{0K}^{th}$ et $\langle \eta \rangle_{0K}^{simulé}$ pour $B = 110$ T et 120 T.

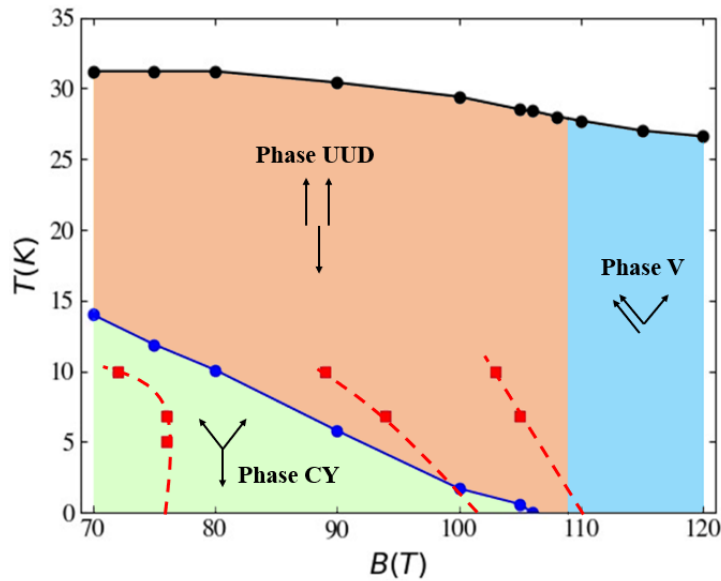


Figure III.22 : Diagramme de phases $B - T$ simulé pour $70 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$. (Les courbes rouges pointillées correspondent aux résultats expérimentaux obtenus par Miyata et *al.* [38]).

Nous pouvons donc en déduire le diagramme de phases suivant (**figure III.22**). Nous remarquons que la phase CY stable à très basse température pour $70 \text{ T} \leq B \leq 105 \text{ T}$ n'est stable qu'à basse température et que la phase UUD existe dans un domaine de température intermédiaire. La phase UUD est la seule phase ordonnée entre 106 T et 109 T. La phase V existe au-delà de 110 T. Dans une étude expérimentale récente réalisée à des températures comprises entre 5 K et 10 K, Miyata et *al.* [38] ont trouvé, que la phase CY est stable entre environ 75 T et 90 T, la phase UUD entre 90 K et 105 T et la phase V au-dessus de 105 T (**figure III.22**). Donc, les séquences des phases, que nous avons observées, sont en bon accord avec les leurs. Cependant, nous avons trouvé qu'à très basse température la phase CY est stable jusqu'à 105 T inclus qui est supérieur au domaine expérimental. Cela peut provenir du fait que leur domaine de stabilité de la phase CY à basse température est obtenu par une extrapolation des mesures effectuées entre 5 K et 10 K. Ainsi, la zone de stabilité de la phase UUD, entre 5 K et 10 K, est plus étendue (au détriment de la phase CY) que celle obtenue expérimentalement.

Chapitre IV : Propriétés magnétiques du Zn_2FeOsO_6

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés magnétiques du composé Zn_2FeOsO_6 de structure pérovskite double. Il n'existe à notre connaissance qu'une seule étude portant sur les propriétés magnétiques de ce matériau. De plus, compte tenu de la difficulté à synthétiser ce composé, cette étude a été réalisée à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de simulations Monte Carlo [45]. Nous souhaitons ici confirmer ou infirmer les résultats précédemment obtenus en prenant en compte les interactions d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques (interactions DM).

IV.1. Calcul DFT

Les calculs des intégrales d'échange ont été effectués par notre collaborateur Y.O. Kvashnin (Département de physique et d'astronomie, Université d'Uppsala, Suède). Il a adopté la structure cristalline R3 tiré de l'article de Wang [45]. Les calculs sont basés sur la DFT.

Les valeurs des moments magnétiques qui ne contiennent qu'une contribution de spin sont présentés dans le **tableau IV.1** (méthodes GGA et GGA + U).

	$m_{Fe} (\mu_B)$	$m_{Os} (\mu_B)$
GGA	3,51	1,4
GGA + U	3,93	1,66

Tableau IV.1 : Valeurs de moments magnétiques calculés par GGA et GGA + U.

Les valeurs des intégrales d'échange pour les 1^{ères} voisins $J_{Fe-Os}^{(1)} = J_{Os-Fe}^{(1)}$, les 2^{èmes} voisins $J_{Fe-Os}^{(2)} = J_{Os-Fe}^{(2)}$, les 3^{èmes} voisins $J_{Fe-Fe}^{(3)}$ et $J_{Os-Os}^{(3)}$, les 4^{èmes} voisins $J_{Fe-Fe}^{(4)}$, et $J_{Os-Os}^{(4)}$ (voir p. 30, chap. II), Les valeurs des intégrales d'échange isotropes sont présentées dans le **tableau IV.2**.

$J_{\text{Fe-Os}}^{(1)}$	$J_{\text{Fe-Os}}^{(2)}$	$J_{\text{Fe-Fe}}^{(3)}$	$J_{\text{Os-Os}}^{(3)}$	$J_{\text{Fe-Fe}}^{(4)}$	$J_{\text{Os-Os}}^{(4)}$
-19,9744	-19,0329	0.0680	-8,1011	0,1915	-3,4793

Tableau IV.2 : Valeurs numériques (en meV) des intégrales d'échange isotropes calculées par DFT+U.

La prise en compte des effets relativistes (couplage spin – orbite) d'interactions d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques. Les valeurs des tenseurs $[J_{ij}]$ sont données dans l'**annexe A**.

Cependant, ces valeurs n'étaient pas invariantes par rotation du système. Pour résoudre cela, nous avons réalisé une moyenne des tenseurs pour tous les proches voisins. Autrement dit, si $[J_{ij}]$ désigne le tenseur pour la liaison $i - j$. Le tenseur de liaison $i - j'$, $[J_{ij'}]$, se déduit de la liaison $i - j$ par une rotation de $+2\pi/3$ à partir de la formule suivante :

$$[J_{ij'}] = R[J_{ij}]t_R \quad (\text{IV. 1})$$

Ainsi que le tenseur $[J_{ij}]$ peut se déduire du tenseur de la liaison $i - j'$ par une rotation de $-2\pi/3$ selon la formule :

$$[J_{ij}] = t_R[J_{ij'}]R \quad (\text{IV. 2})$$

où R est la matrice de rotation de $+2\pi/3$ exprimé par : $\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ et $t_R = R^{-1}$:

rotation de $-2\pi/3$.

Soit un atome de fer qui a 3 atomes d'osmium comme premiers proches voisins, comme illustré dans la **figure IV.1**.

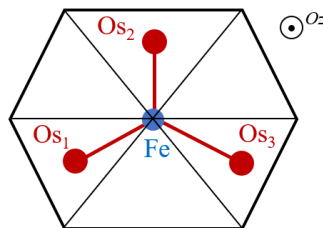


Figure IV.1: Représentation d'un atome de fer qui est dans le plan au-dessous et ces trois atomes d'osmium premiers proches voisins.

Soient les tenseurs $[J_{Fe-Os_1}]$, $[J_{Fe-Os_2}]$, $[J_{Fe-Os_3}]$ correspondant, respectivement, aux tenseurs d'interaction entre l'atome Fe et les atomes Os_1 , Os_2 et Os_3 . Si nous effectuons une rotation de $+2\pi/3$ autour de Oz , le cristal reste invariant par rotation, mais :

- L'atome Os_1 se substitue l'atome Os_3 .
- L'atome Os_2 se substitue l'atome Os_1 .
- L'atome Os_3 se substitue l'atome Os_2 .

Donc, le tenseur pour la liaison Fe – Os_1 , $[J_{Fe-Os_1}]$, se déduit du tenseur de la liaison Fe – Os_2 , $[J_{Fe-Os_2}]$, et du tenseur de la liaison Fe – Os_3 , $[J_{Fe-Os_3}]$, nous avons :

$$[J_{Fe-Os_1}] = R[J_{Fe-Os_2}]t_R \quad (IV.3)$$

$$[J_{Fe-Os_1}] = t_R[J_{Fe-Os_3}]R \quad (IV.4)$$

Pour déterminer le nouveau tenseur $[J_{Fe-Os_1}^{new}]$, nous avons utilisé les deux formules (IV.3) et (IV.4) ce qui nous donne :

$$[J_{Fe-Os_1}^{new}] = \frac{1}{3}([J_{Fe-Os_1}] + R[J_{Fe-Os_2}]t_R + t_R[J_{Fe-Os_3}]R) \quad (IV.5)$$

De même, les deux nouveaux tenseurs ont été déterminé de la même façon, d'où :

$$[J_{Fe-Os_2}^{new}] = \frac{1}{3}([J_{Fe-Os_2}] + R[J_{Fe-Os_3}]t_R + t_R[J_{Fe-Os_1}]R) \quad (IV.6)$$

$$[J_{Fe-Os_3}^{new}] = \frac{1}{3}([J_{Fe-Os_3}] + R[J_{Fe-Os_1}]t_R + t_R[J_{Fe-Os_2}]R) \quad (IV.7)$$

Il est à noter que les nouveaux tenseurs vérifient la symétrie du cristal. Nous avons suivi la même démarche pour calculer les nouveaux tenseurs associés aux 2^{èmes}, 3^{èmes} et 4^{èmes} voisins.

IV.2. Simulations tests

Dans cette section, nous rapportons les résultats de simulations tests afin de déterminer le nombre de pas MC, ainsi que le nombre de cœurs convenable.

IV.2.1. Choix du nombre de pas MC (1 cœur)

Afin de déterminer le nombre de pas MC suffisant pour que fluctuations statistiques soient « suffisamment faibles », nous avons effectué trois simulations avec 10^5 , 3×10^5 et 5×10^5 pas

MC, respectivement (en écartant respectivement 2×10^4 , 5×10^4 et 6×10^4 pas MC) sur un cristal de $N = 1728$ atomes en utilisant les paramètres présentés dans le **tableau IV.3**

Taille L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)
12	2	500,001	0,001	5

Tableau IV.3 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude de l'influence du nombre de pas MC ($N = 6 \times L^2 \times L_z = 1728$ spins).

La **figure IV.2** montre la variation thermique de la capacité thermique pour différentes valeurs de N_{MCS} . Nous remarquons que les fluctuations relatives sont significatives pour $N_{MCS} = 10^5$. Cependant, comme prévu, ces fluctuations diminuent avec l'augmentation de nombre de pas MC et deviennent suffisamment faibles à partir de 3×10^5 pas MC. Par conséquent, pour la suite, nous réaliserons des simulations avec 3×10^5 pas MC ou plus.

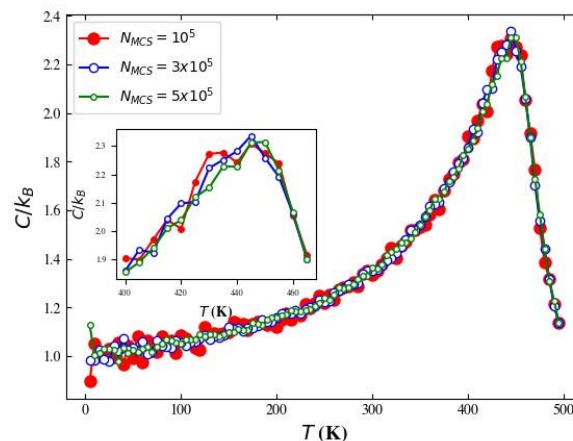


Figure IV.2 : Variation thermique de la capacité thermique pour différentes valeurs de N_{MCS} .

IV.2.2. Choix du nombre de cœurs

Des simulations parallèles ont été effectuées, afin de trouver le bon nombre de cœurs, en adoptant les paramètres présentés dans le **tableau IV.4**.

Taille L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$
12	2	500,001	0,001	5	3×10^5	5×10^4

Tableau IV.4 : Paramètres de simulation utilisés dans l'étude de l'influence du nombre de cœurs ($N = 1728$ spins).

La **figure IV.3** représente la variation de la capacité thermique en fonction de la température pour 1, 10, 20 et 30 cœurs.

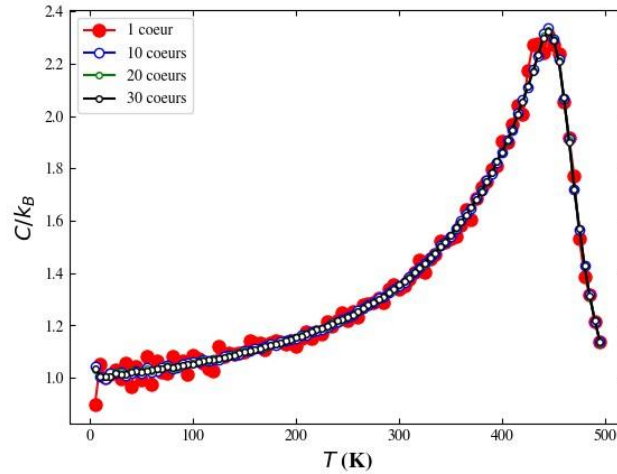


Figure IV.3: Variation thermique de la capacité thermique pour 1, 10, 20 et 30 cœurs.

Pour un seul cœur, nous pouvons voir que les fluctuations relatives sont importantes. Par contre, l'augmentation du nombre de cœurs diminuent significativement les fluctuations. Les courbes correspondant à 20 et 30 cœurs se superposent. Par conséquent, pour avoir des résultats fiables, il est préférable de réaliser des simulations à partir de 20 cœurs.

IV.3. Étude avec les termes d'échange isotropes uniquement

IV.3.1. Étude sans anisotropie magnéto-cristalline

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés magnétiques en ne prenant en compte que les termes d'échange isotropes (termes diagonaux). Les valeurs des intégrales d'échange pour sont reportées dans le **tableau IV.2**.

Des simulations parallèles sur 20 cœurs ont été effectuées avec les paramètres indiqués dans le **tableau IV.5**.

Taille L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$
12	2	650,001	0,001	5	3×10^5	5×10^4

Tableau IV.5 : Paramètres de simulations utilisés dans l'étude des propriétés de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ en ne prenant en compte que les interactions d'échange isotropes ($N = 1728$ spins).

La **figure IV.4.a** montre la variation thermique de l'énergie interne par spin. Elle présente un point d'inflexion autour de 440 K, auquel est associé un pic de capacité thermique (**figure IV.4.b**), ce qui suggère la présence d'une transition de phase.

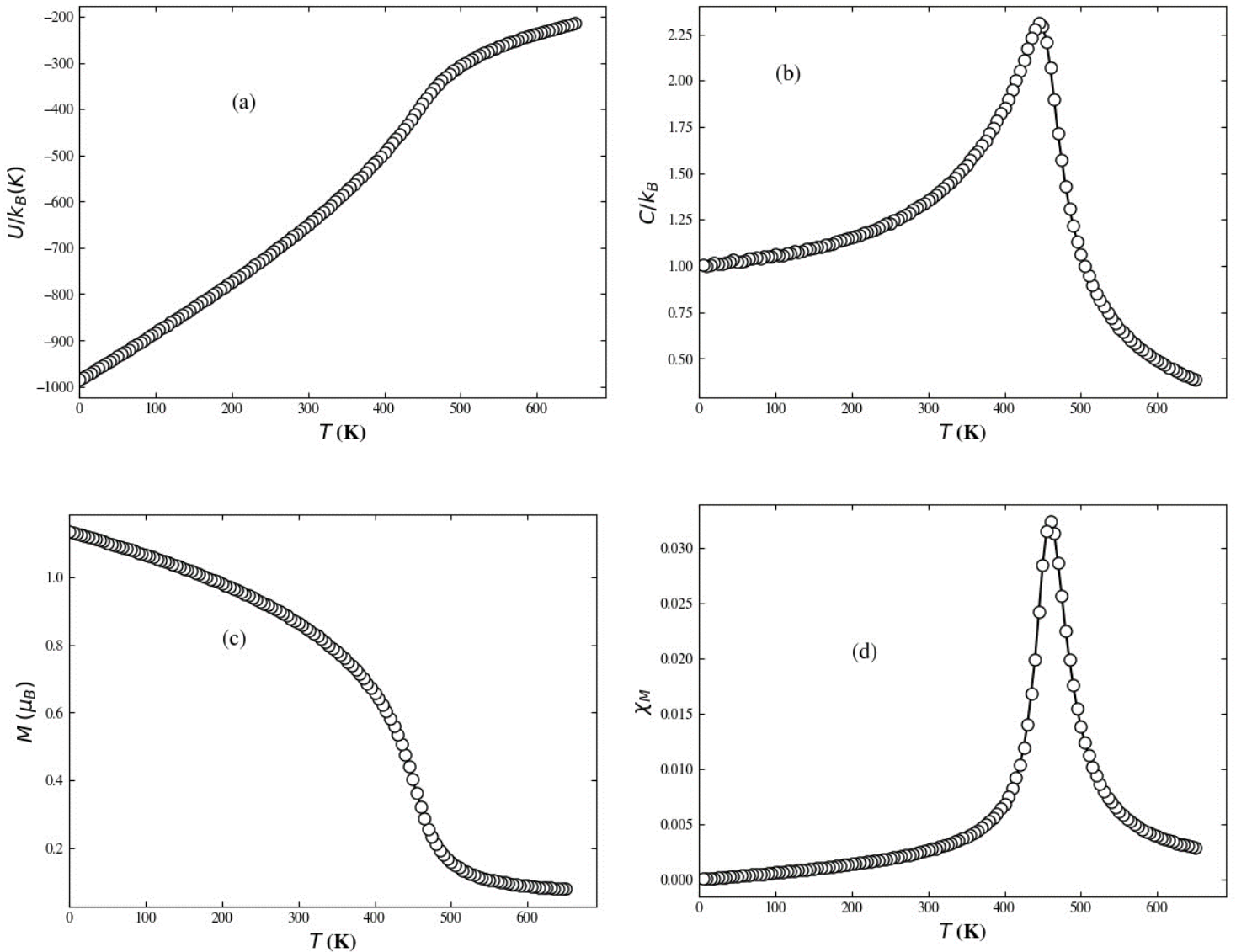


Figure IV.4 : Dépendance en température (a) de l'énergie interne par spin, (b) de la capacité thermique, (c) de l'aimantation et (d) de la susceptibilité avec prise en compte uniquement des interactions d'échange isotropes (pas d'anisotropie magnéto-cristalline).

L'aimantation (**figure IV.4.c**) augmente rapidement autour de 440 K. Cette augmentation de l'aimantation est associée à un pic de susceptibilité, représentée dans la **figure IV.4.d**, autour de 440 K. À $T_f = 10^{-3}$ K, l'aimantation simulée atteint la valeur $M_s(T_f) = 1,1346 \mu_B$, qui

correspond à la structure ferrimagnétique dans laquelle le sous-réseau des atomes de fer est antiparallèle au sous-réseau des atomes d'osmium (valeur théorique $1,135 \mu_B$). L'aimantation des sous-réseaux Fe et Os tendent, en même temps, vers 0 à haute température comme illustré dans la **figure IV.5**.

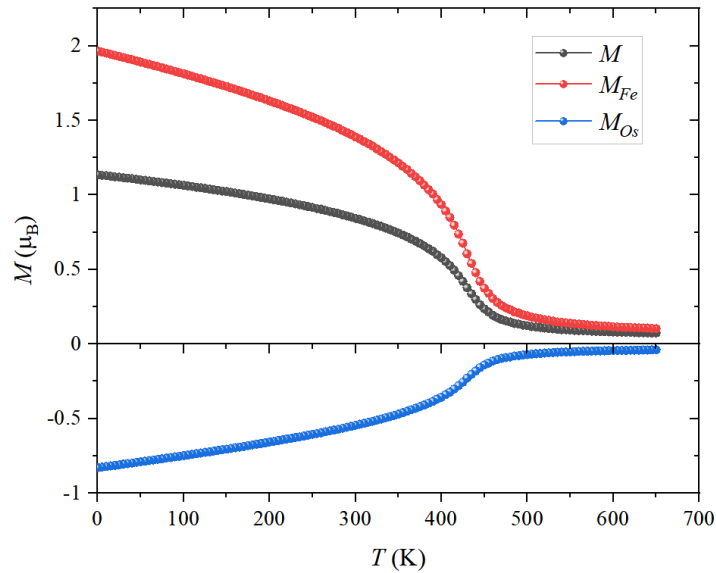
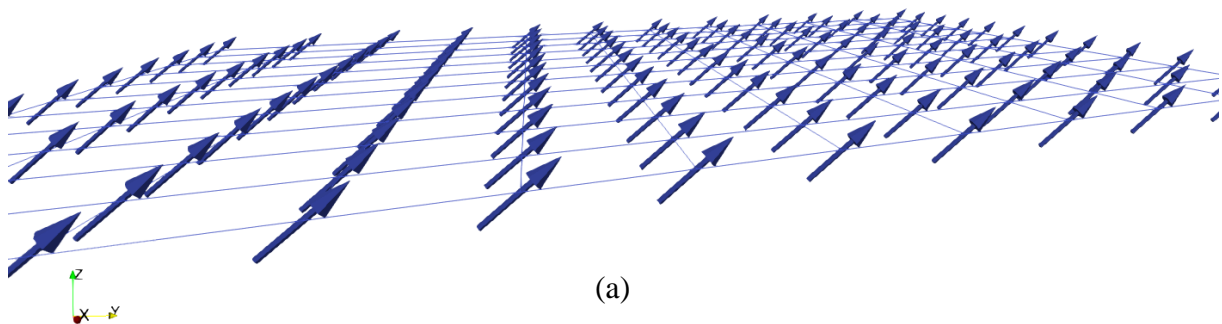


Figure IV.5 : Variation thermique de l'aimantation totale (M) et des deux sous-réseaux Fe et Os.

Afin de confirmer l'ordre ferrimagnétique à basse température, la structure magnétique à T_f est représentée **figures IV.6**.



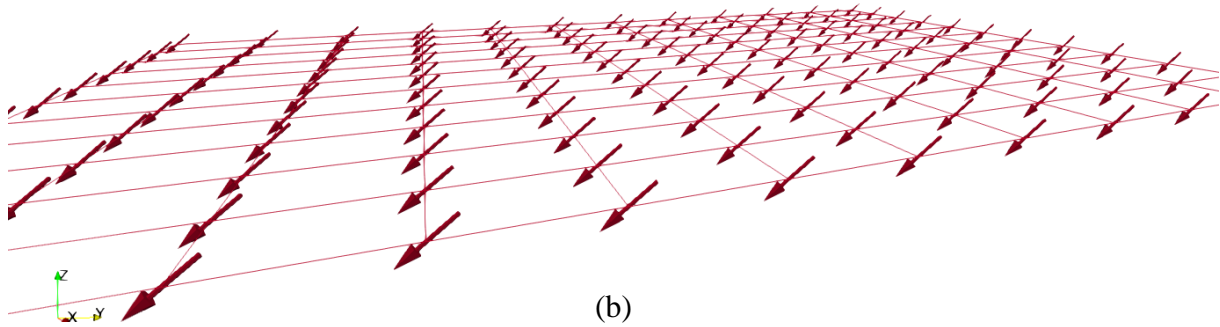


Figure IV.6 : Configuration des spins à l'état fondamental pour un plan (a) d'atomes de Fe et (b) d'atomes d'Os avec prise en compte des interactions d'échange isotropes uniquement.

Nous pouvons voir que les spins d'un même plan ab (monoatomique) sont parallèles et de même sens tandis que les spins de deux plans ab adjacents sont antiparallèles. L'énergie simulée (à $T_f = 10^{-3}$ K) de cette configuration est $U(T_f)/k_B = -985,93096$ K est très proche de l'énergie de la configuration ferrimagnétique $E_{th} = \frac{-1}{4} \left(-3J_{Fe-Os}^{(1)} S_{Fe} \cdot S_{Os} - 3J_{Fe-Os}^{(2)} S_{Fe} \cdot S_{Os} + 6J_{Fe-Fe}^{(3)} S_{Fe} \cdot S_{Fe} + 6J_{Fe-Fe}^{(4)} S_{Fe} \cdot S_{Fe} - 3J_{Os-Fe}^{(1)} S_{Os} \cdot S_{Fe} - 3J_{Os-Fe}^{(2)} S_{Os} \cdot S_{Fe} + 6J_{Os-Os}^{(3)} S_{Os} \cdot S_{Os} + 6J_{Os-Os}^{(4)} S_{Os} \cdot S_{Os} \right) = -985,98343$ K, ce qui confirme que la configuration ferrimagnétique parfaite (sans désalignement) est la configuration stable. D'autre part, la frustration F de cette configuration est égale à 0,21. Cette faible frustration résulte essentiellement des interactions Os – Os (3^{ème} et 4^{ème} voisins) qui sont négatives car les interactions Fe – Fe aux 3^{èmes} et 4^{èmes} voisins sont quasiment négligeables.

* Effets de la taille finie

Afin de confirmer l'existence d'une transition de phase vers 440 K, nous avons réalisé des simulations sur différentes tailles. La **figure IV.7** indique clairement une augmentation de C_{max} à mesure que la taille L augmente, ce qui confirme la transition de la phase paramagnétique – ferrimagnétique à environ 440 K.

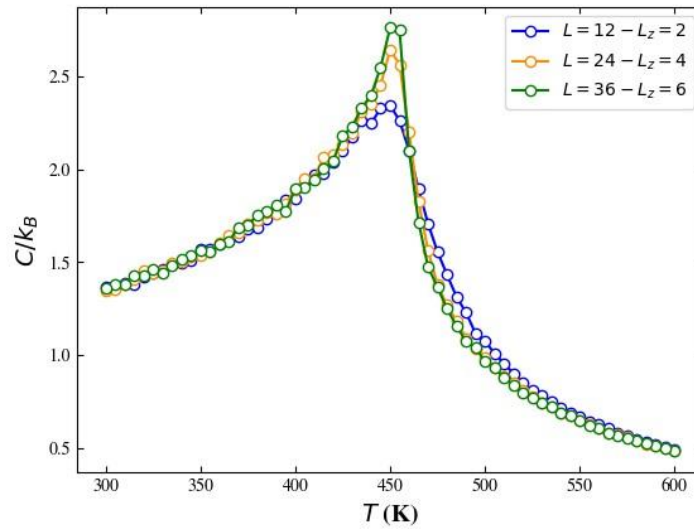


Figure IV.7 : Dépendance en température de la capacité thermique pour différentes tailles avec prise en compte uniquement des interactions d'échange isotropes.

IV.3.2. Étude avec les termes d'échange isotropes et d'anisotropie magnéto-cristalline

Dans cette partie, nous avons pris en compte l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline. Les valeurs des constantes d'anisotropie uniaxiale ont été tirées de l'article de Wang *et al.* [45], à savoir $D_z^{Fe} S_{Fe}^2 = -0,89$ meV et $D_z^{Os} S_{Os}^2 = 0,34$ meV. Étant donné que $D_z^{Fe} < 0$, Oz est un axe de difficile aimantation pour les spins Fe tandis que c'est un axe de facile aimantation pour les spins Os puisque $D_z^{Os} > 0$. Une simulation parallèle a été réalisée avec les mêmes paramètres indiqués dans le **tableau IV.5**. Les **figures IV.8.a, IV.8.b, IV.8.c, IV.8.d** illustrent la variation thermique de l'énergie interne par spin, de la capacité thermique, de l'aimantation et de la susceptibilité respectivement comparées à celles obtenues sans anisotropie magnéto-cristalline.

Nous pouvons voir sur les quatre courbes présentées que l'effet de l'anisotropie magnéto-cristalline est négligeable, ce qui est logique compte tenu des faibles valeurs de $D_z^{Fe} S_{Fe}^2$ et $D_z^{Os} S_{Os}^2$ par rapport aux termes d'échange. À $T_f = 10^{-3}$ K, l'énergie interne avec anisotropie $U(T_f)/k_B = -985,92822$ K est très proche de celle sans anisotropie $U(T_f)/k_B = -985,93096$ K.

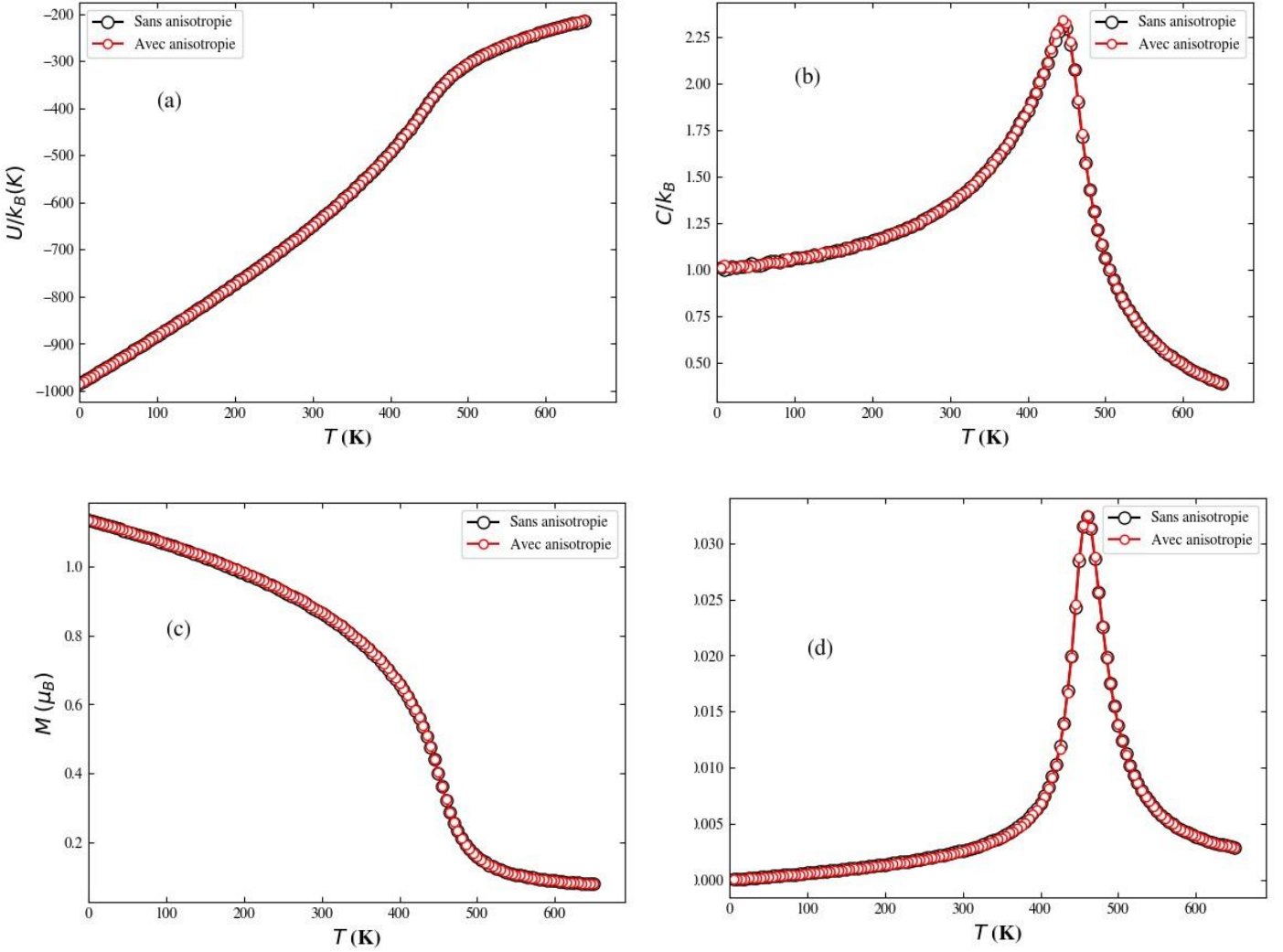


Figure IV.8 : Dépendance en température de (a) l'énergie interne par spin (b) de la capacité thermique, (c) de l'aimantation et (d) de la susceptibilité dans le cas de la prise en compte des interactions d'échange isotropes et de l'anisotropie magnéto-cristalline (comparaison au cas sans anisotropie magnéto-cristalline).

La configuration magnétique stable est représentée **figures IV.9.a et IV.9.b**. Nous pouvons voir que les spins sont dans les plans ab . Ceci est cohérent avec les valeurs (et le signe) retenues pour $D_Z^{Fe} S_{Fe}^2$ et $D_Z^{Os} S_{Os}^2$. En effet, soit ω l'angle entre un spin de Fe et l'axe Oz , l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline dans la configuration ferrimagnétique peut s'écrire :

$$E_D = -D_Z^{Fe} (S_{i,Z}^{Fe})^2 - D_Z^{Os} (S_{i,Z}^{Os})^2 = -D_Z^{Fe} S_{Fe}^2 \cos^2(\omega) - D_Z^{Os} S_{Os}^2 \cos^2(\pi + \omega) \quad (\text{IV.8})$$

Les extrémums de E_D sont alors donnés par :

$$\frac{dE_D}{d\omega} = 0 \Leftrightarrow \sin \omega \cos \omega (D_z^{Fe} S_{Fe}^2 + D_z^{Os} S_{Os}^2) = 0 \quad (\text{IV. 9})$$

Étant donné que $D_z^{Fe} S_{Fe}^2 + D_z^{Os} S_{Os}^2 < 0$, E_D est minimisée pour $\omega = \pi/2$ ou $3\pi/2$, c'est-à-dire lorsque les spins se trouvent dans le plan ab . Il est à noter que la direction des spins dans le plan ab est indéterminée.

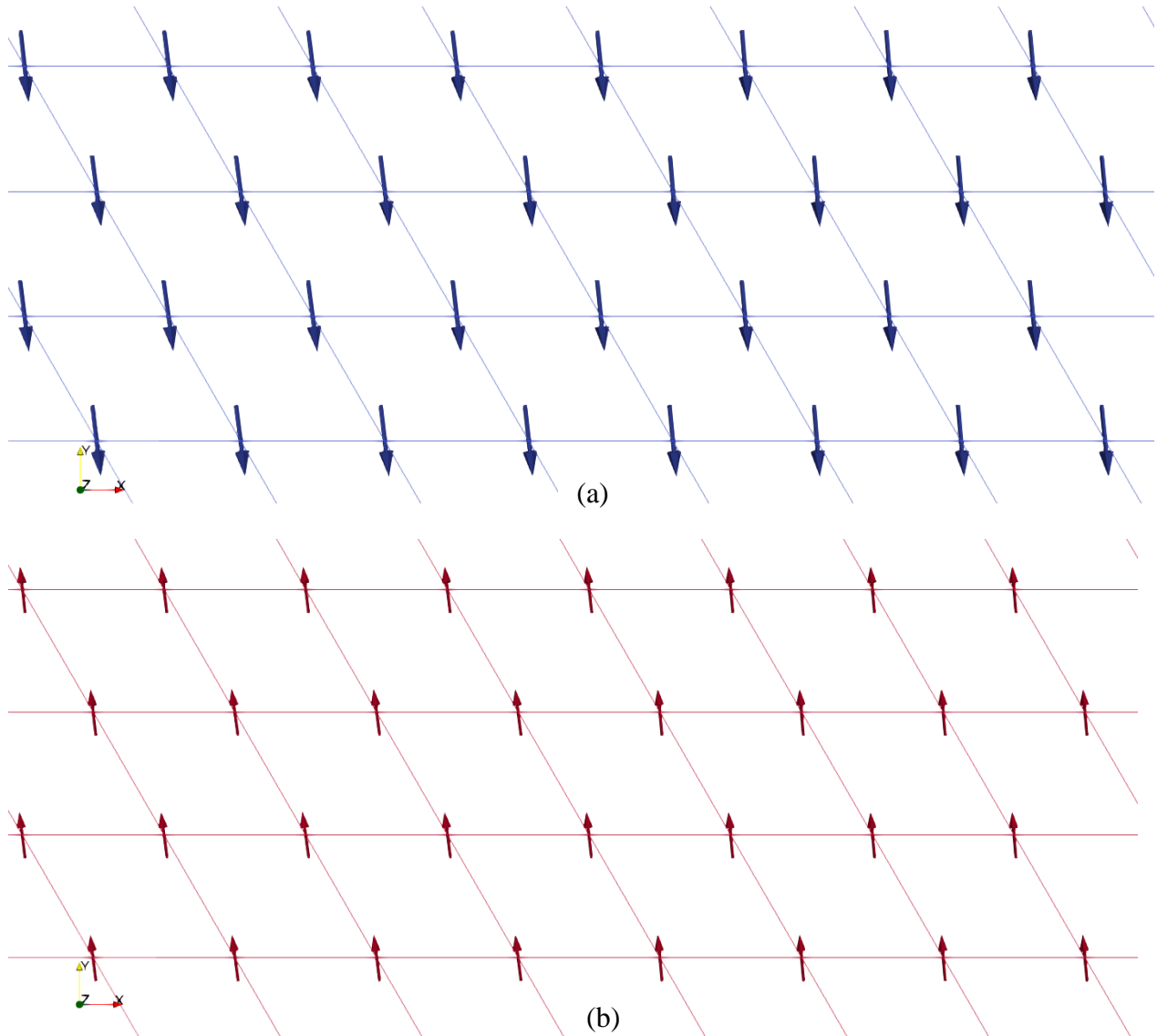


Figure IV.9 : Configuration des spins à T_f pour les deux plans : (a) plan Fe et (b) plan Os pour l'étude avec prise en compte des interactions d'échange isotropes et de l'anisotropie magnéto-cristalline.

Cette observation est en accord avec Wang et *al.* [45] qui ont également signalé la présence des spins dans le plan ab . Dans la partie suivante, nous allons présenter les résultats en tenant compte des termes d'échange non-diagonaux, c'est-à-dire les interactions d'échange anisotropes symétriques et anisotropes antisymétriques (DMI).

IV.4. Études avec les termes d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques

IV.4.1. Étude sans anisotropie magnéto-cristalline

Nous étudions, ici, les propriétés magnétiques de $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ avec les termes d'échange : isotropes, anisotropes symétriques et antisymétriques. Comme d'habitude, nous avons effectué des simulations parallèles (20 cœurs) avec les mêmes paramètres présentés dans le **tableau IV.5**. La **figure IV.10.a** montre la variation thermique de l'énergie interne par spin, comparée à celle obtenue avec uniquement les termes diagonaux. Nous voyons clairement que le point d'inflexion se situe autour de 425 K, légèrement inférieure à la température de transition obtenue avec les termes diagonaux uniquement. Avec les termes d'échange non-diagonaux, l'énergie simulée dans l'état fondamental est $(U(T_f)/k_B = -936,79172 \text{ K})$ qui est plus élevée que l'énergie obtenue avec uniquement les termes diagonaux $(U_{iso}(T_f)/k_B = -985,93096 \text{ K})$. Ce déplacement du point d'inflexion dans U/k_B s'accompagne également du déplacement du pic de la capacité thermique comme illustré dans la **figure IV.10.b**. Ce qui indique une transition de phase à une température $T_C \approx 425 \text{ K}$. La diminution de T_C lorsque nous prenons en compte les interactions d'échange anisotropes est liée à l'augmentation de la frustration. En effet, bien que la frustration soit plus difficile à calculer dans ce cas, nous pouvons estimer la borne inférieure de la frustration. En effet, puisque l'énergie minimale (lorsque toutes les interactions sont satisfaites) est plus faible en présence des termes d'échange anisotropes, le paramètre $F' = 1 - U(T_f)/E_{min}$, où E_{min} est l'énergie minimale uniquement en présence des interactions d'échange isotropes est inférieure à la valeur de la frustration réelle. Le paramètre F' est égal à 0,25, nous pouvons donc en conclure que la frustration en prenant en compte les termes non-diagonaux est légèrement supérieure à celle obtenue avec uniquement les termes diagonaux ($F = 0,21$). En effet, les termes d'échange anisotropes, et surtout l'interaction DM contribuent à orienter les spins perpendiculairement les uns aux autres tandis que les termes diagonaux (isotropes) favorisent l'alignement antiparallèle des spins.

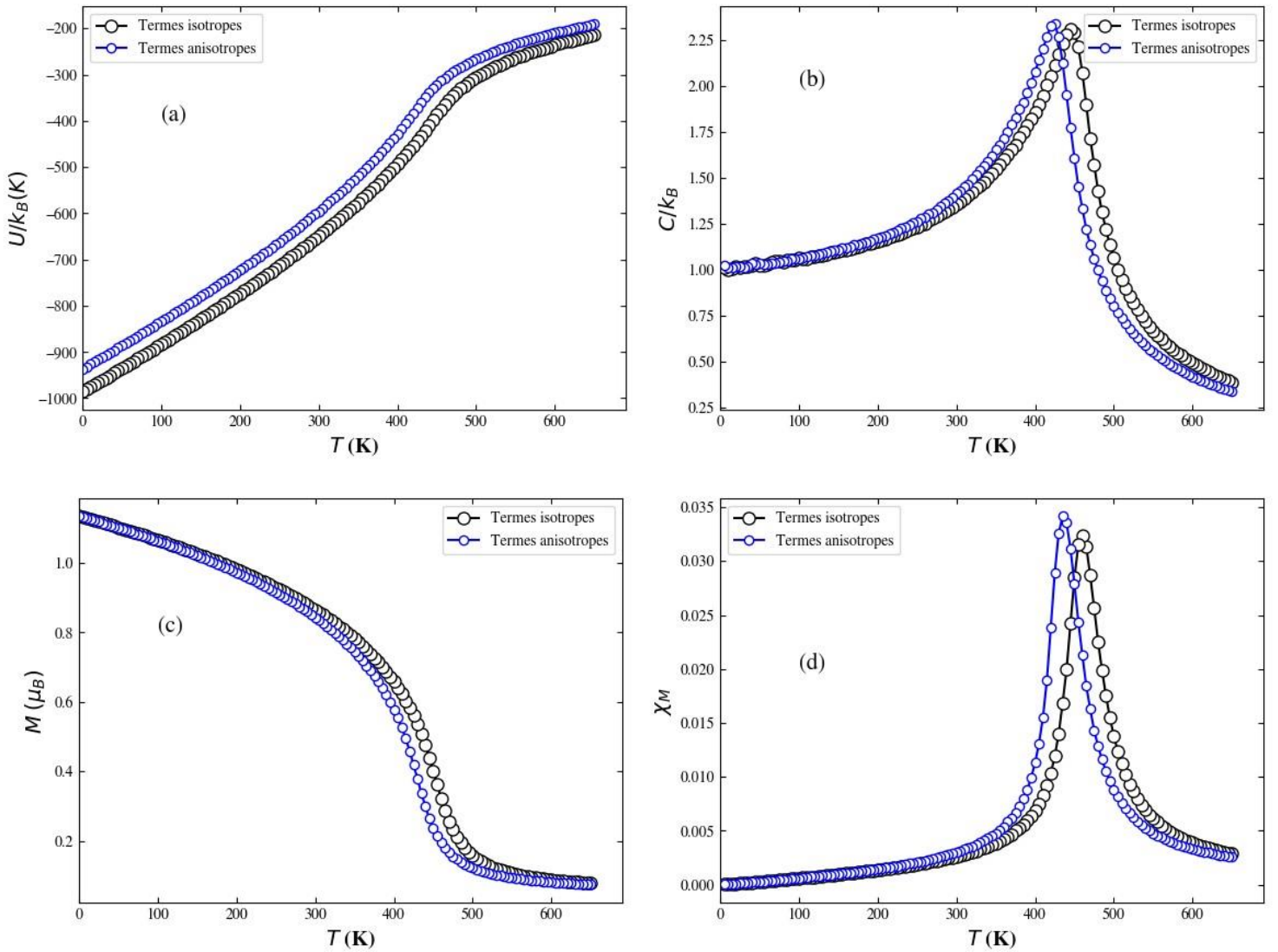


Figure IV.10 : Variation thermique (a) de l'énergie interne par spin, (b) de la capacité thermique, (c) de l'aimantation et (d) de la susceptibilité pour les simulations avec les termes d'échange non-diagonaux comparée avec ceux obtenus uniquement avec les termes diagonaux (sans anisotropie magnéto-cristalline).

Le point d'inflexion de l'aimantation (**figure IV.10.c**), associé à un pic dans la courbe de la susceptibilité (**figure IV.10.d**), s'est déplacé vers des températures plus basses par rapport à ceux obtenus avec les termes diagonaux. De plus, nous avons remarqué que l'aimantation à T_f est égale $1,1346 \mu_B$ qui est exactement égale à celle obtenue dans la partie 2.1. Ce qui indique que la configuration est ferrimagnétique.

La configuration magnétique à T_f est représentée dans les **figures IV.11.a** et **IV.11.b**. Nous pouvons voir que la configuration semble toujours ferrimagnétique avec des spins orientés suivant l'axe Oz . Les interactions d'échange anisotropes ne semblent donc pas modifier l'ordre ferrimagnétique mais favorisent l'orientation des spins perpendiculairement aux plans ab (nous avons vérifié que plusieurs simulations conduisaient au même résultat). À cause de la colinéarité des spins, l'énergie d'interaction DM (**équation I.5**) est nulle quelle que soit leur direction. On peut donc dire que l'orientation des spins suivant l'axe Oz résulte des interactions d'échange anisotropes symétriques.

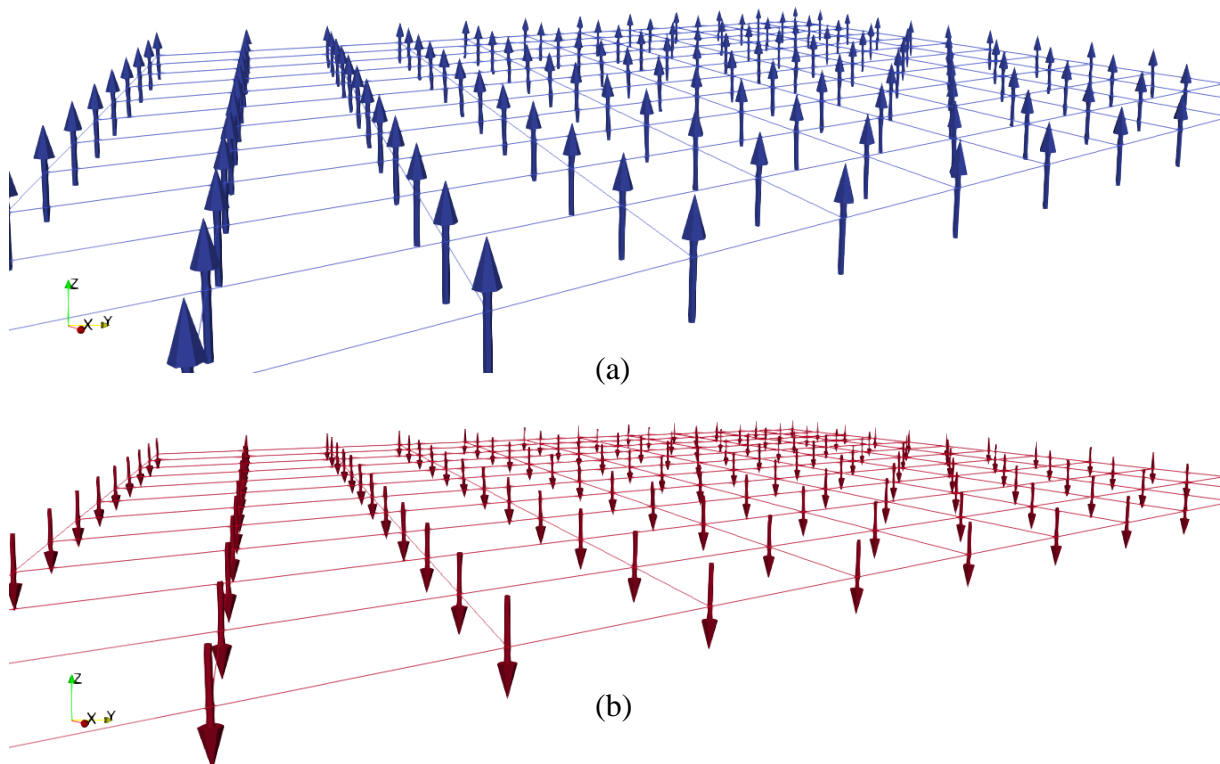


Figure IV.11 : Configuration des spins à T_f pour les deux plans : (a) plan Fe et (b) plan Os pour l'étude avec les termes d'échanges anisotropes (sans anisotropie magnéto-cristalline).

Afin de vérifier si les spins sont parfaitement antiparallèles, nous avons calculé l'énergie de la configuration ferrimagnétique dans laquelle les spins sont suivant Oz . Nous avons trouvé $E_{th} = -936,84939$ K. L'énergie interne à T_f , qui vaut $U(T_f)/k_B = -936,79172$ K, est légèrement supérieure à l'énergie de la configuration ferrimagnétique pour des raisons de convergence mais elle est très proche, ce qui confirme que l'état fondamental est toujours la configuration ferrimagnétique.

IV.4.2. Étude avec anisotropie magnéto-cristalline

Dans cette partie, nous avons inclus l'anisotropie magnéto-cristalline en utilisant les mêmes valeurs des constantes d'anisotropie D_z^{Fe} et D_z^{Os} que celles utilisées précédemment. Comme dans le paragraphe 2 (étude avec les interactions d'échange isotropes uniquement), l'anisotropie magnéto-cristalline n'a pas d'effet significatif sur les courbes des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température (U/k_B , C/k_B , M et χ). Par contre, elle a un effet sur l'orientation des spins dans l'état fondamental comme nous pouvons le voir sur les **figures IV.12.a** et **IV.12.b** où les spins sont presque dans les plans ab mais présentent une légère déviation par rapport à ceux-ci. L'énergie interne simulée à T_f est égale à $U(T_f)/k_B = -934,66769 \text{ K}$ qui est au-dessus de l'énergie interne sans anisotropie magnéto-cristalline $U(T_f)/k_B = -936,79172 \text{ K}$. Cette légère différence est due au changement d'orientation des spins en présence d'anisotropie magnéto-cristalline, ce qui entraîne une modification de l'énergie d'échange anisotrope.

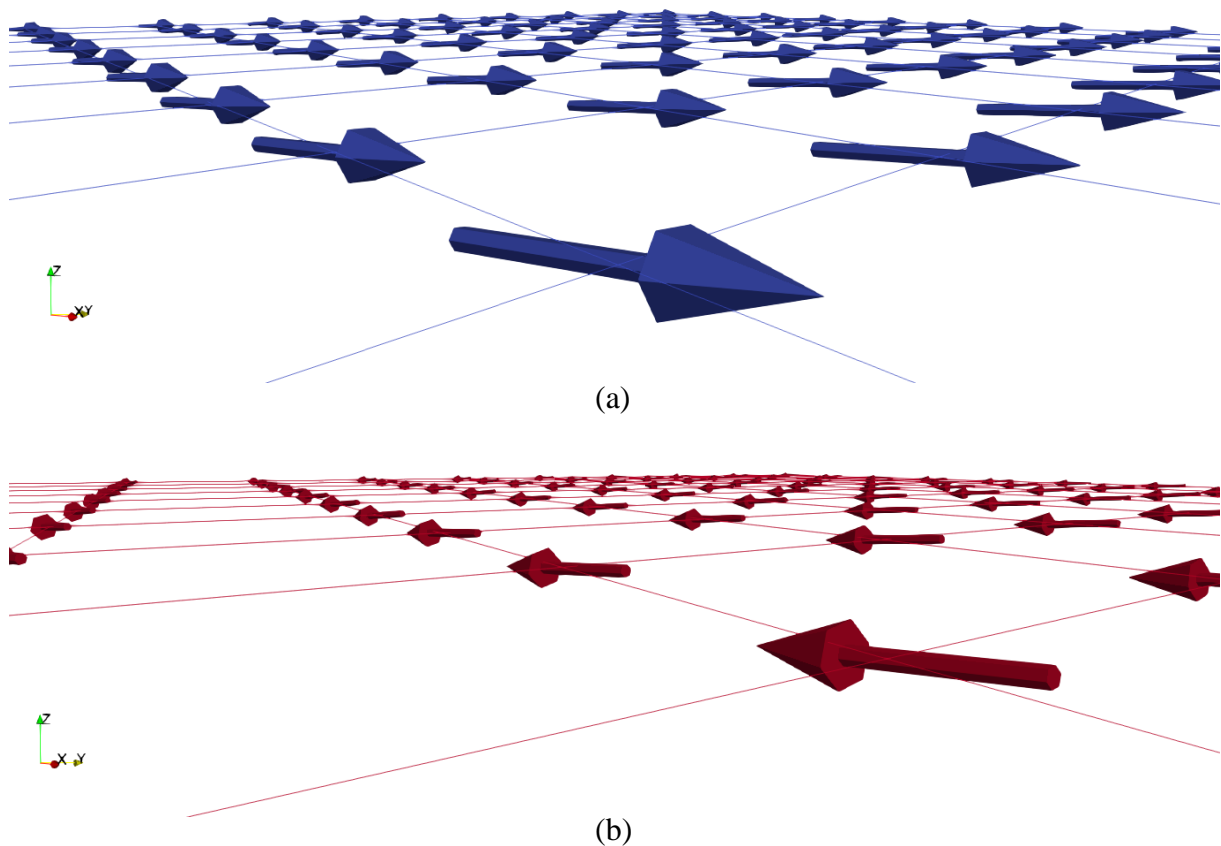


Figure IV.12 : Configuration des spins à T_f pour les deux plans : (a) plan Fe et (b) plan Os avec la prise en compte des termes d'échange anisotropes et l'anisotropie magnéto-cristalline.

Nous avons trouvé une température de transition $T_C \approx 425$ K qui est légèrement au-dessus de la température trouvée par Wang *et al.* ($T_C \approx 394$ K). Cela est due à la différence des valeurs des intégrales d'échange car nos valeurs sont légèrement plus grandes (en valeur absolue) que les leurs. De plus, Wang *et al.*[46] ont obtenu un état fondamental non colinéaire (avec une déviation de 6° entre les spins de Fe et Os) contrairement à nous. Cela est dû au fait que la norme des vecteurs \vec{D}_{ij} (qui sont en moyenne suivant Oz pour les interactions aux 1^{ers} et 2^{nds} voisins) est, dans notre étude, environ dix fois plus petite que dans celle de Wang ($D_z^1 + D_z^2 = -0.44$ meV $<$ $D_z^1 + D_z^2 = -4.34$ meV [84]).

IV.5. Susceptibilité linéaire

Dans le but de déterminer les températures caractéristiques θ_p et θ' , et les constantes ζ et τ de l'équation :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{\zeta} - \frac{\tau}{T - \theta'}$$

Nous avons réalisé des simulations pour différentes valeurs de B afin de déterminer les valeurs pour lesquelles on observe le comportement linéaire $M = \chi H$ dans la phase paramagnétique. Afin de nous affranchir des effets de taille, nous avons considéré $L = 72$ et $L_z = 12$ ($N = 373248$ atomes). Les paramètres utilisés dans ces simulations sont regroupés dans le **tableau IV.6**.

Taille L	L_z	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)	N_{MCS}	$N_{MCS}^{(0)}$
72	12	2×10^4	10^3	500	1×10^4	2×10^3

Tableau IV.6 : Paramètres de simulations utilisés dans l'étude de la susceptibilité linéaire ($N = 373248$ spins).

Les courbes de variation de $1/\chi$ en fonction de la température pour différentes valeurs de B sont représentées **figure IV.13**.

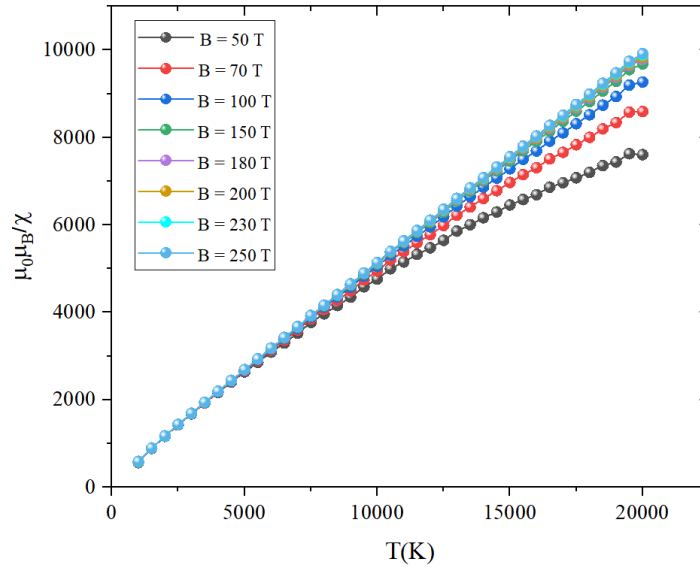


Figure IV.13 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité linéaire pour différentes valeurs du champ magnétique $\vec{B} // O_z$ en ne prenant en compte que les interactions d'échange isotropes avec anisotropie magnéto-cristalline.

Nous pouvons voir que les courbes sont confondues ($1000 \text{ K} \leq T \leq 20\,000 \text{ K}$) pour $180 \text{ T} \leq B \leq 250 \text{ T}$, ce qui indique que le comportement linéaire $M = \chi H$ est vérifié dans cette gamme de valeurs de B . En adoptant la courbe de $B = 230 \text{ T}$, nous pouvons déduire de la partie haute température ($T > 3\,000 \text{ K}$) la température caractéristique θ_p et la constante ζ de la loi de Curie-Weiss $\frac{T + \theta_p}{\zeta}$. Nous avons obtenu $\theta_p = -580.64 \text{ K}$ et $\zeta = 2.06$ ce qui est en très bon accord avec la théorie de champ moléculaire (TCM) qui donne $\theta_p^{cm} = -586.72 \text{ K}$ et $\zeta^{cm} = 2.05$. L'estimation des paramètres θ' et τ n'est pas évidente à partir des résultats de simulation, cependant, nous avons calculé les valeurs par la TCM et avons trouvé $\theta'^{cm} = 382.88 \text{ K}$ et $\tau^{cm} = 316741.82$. L'équation de l'inverse de la susceptibilité linéaire d'après la TCM est donc :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + 586.72}{2.05} - \frac{316741.82}{T - 382.88} \quad (\text{IV. 10})$$

La **figure IV.14** montre la dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité linéaire obtenue par simulation comparée à celle obtenue par l'équation **IV.10**.

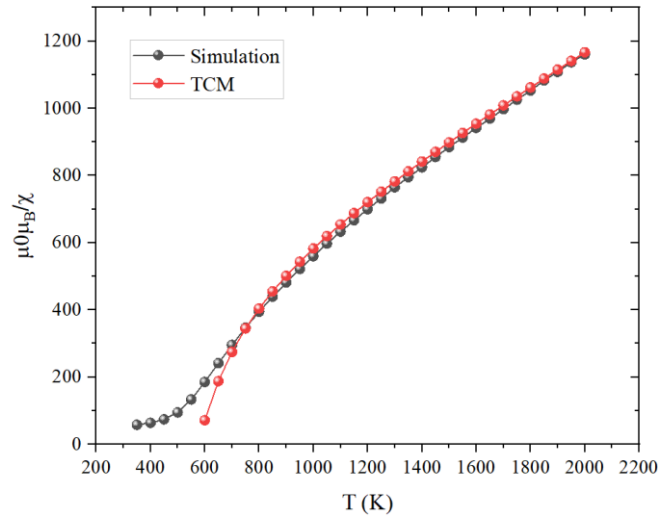


Figure IV.14 : Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité linéaire pour l'étude avec les termes d'échange isotropes avec anisotropie magnéto-cristalline comparée avec celle obtenue de TCM.

Nous pouvons voir que les résultats de simulation au-dessus de 1400 K sont en très bon accord avec la TCM. De plus, suite à la formule de T_C (équation I.26), nous avons obtenu $T_C^{cm} = 578,12$ K qui comme attendu est légèrement au-dessus de la température de transition $T_C = 440$ K. Ceci est dû au fait que la TCM ne prend pas en compte les corrélations à courte distance.

En tenant en compte les termes d'échange anisotropes, nous ne pouvons calculer que θ_p et ζ par TCM parce que la TCM ne prend pas en compte les interactions anisotropes. Les courbes de $1/\chi$ en fonction de la température avec les termes d'échange anisotropes sont présentés dans la **figure IV.15**. À haute température, les courbes se superposent. Nous avons trouvé $\theta_p^{anis} = -588,75$ K et $\zeta^{anis} = 2,07$. Par contre, on observe une petite différence légèrement au-dessus de la transition. L'un des buts de l'étude la susceptibilité linéaire est d'extraire des informations sur la frustration du système à partir de θ_p et θ' . En effet, dans le composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ (isotrope), la frustration provient essentiellement des interactions d'échange Os – Os (3^{èmes} et 4^{èmes} voisins) car les interactions Fe – Fe (3^{èmes} et 4^{èmes} voisins) sont quasiment négligeables. Dans ce cas, $\theta_p = -\theta'$ lorsque les interactions Os – Os sont également négligeables donc s'il n'y a pas frustration.

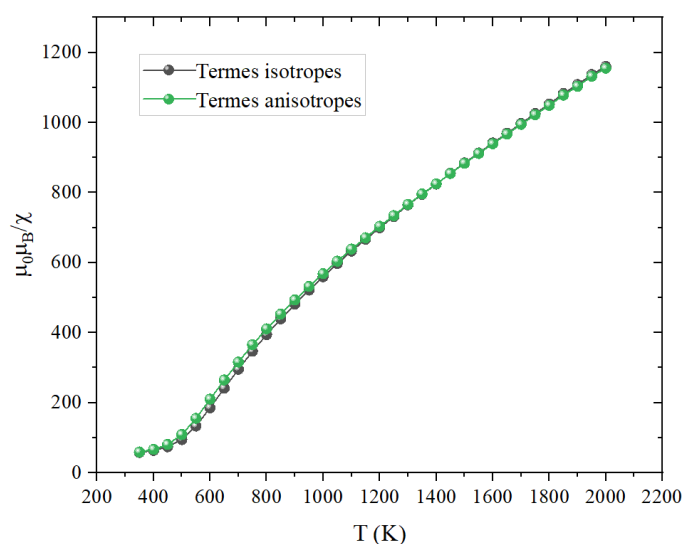


Figure IV.15 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité linéaire avec les termes d'échange anisotropes comparée à celle avec les termes d'échange isotropes uniquement.
(avec anisotropie magnéto-cristalline)

La différence entre implique θ_p et $-\theta'$ dans notre cas est une signature de la frustration. En effet, la valeur de $|\theta_p|$ augmente et est plus grande que θ' lorsqu'il y a de la frustration. Le **tableau IV.7** montre les valeurs de $|\theta_p|$ dans le cas où il n'y a pas de frustration ($J_{\text{Os-Os}} = 0$) (équation I.20 avec $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = 0$), et les cas avec interactions d'échange isotropes uniquement et avec interactions d'échange anisotropes. Suite à ces valeurs, nous pouvons confirmer que la frustration du système augmente lorsque l'on prend en compte les termes d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques.

	Pas de frustration ($\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = 0$)	Termes d'échange isotropes	Termes d'échange anisotropes
$ \theta_p (\text{K})$	544,58	580,64	588,75

Tableau IV.7 : Valeurs de $|\theta_p|$ pour les trois cas : pas de frustration ($J_{\text{Os-Os}} = 0$), étude avec les termes d'échange isotropes uniquement et étude avec les termes d'échange anisotropes.

Conclusion et perspectives

L'étude que nous avons réalisée à l'aide de simulations Monte Carlo et calculs DFT basée sur un modèle d'Heisenberg classique est composée de deux parties :

- La première partie est consacrée au diagramme de phase $B - T$ du composé CuCrO_2 pour $70 \text{ T} \leq B \leq 120 \text{ T}$ que nous avons comparé à celui obtenu expérimentalement, ainsi qu'à la nature des transitions de phase observées pour $B = 90 \text{ T}$.
- Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques du composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ en tenant compte des interactions d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques (interaction DM).

En ce qui concerne le composé CuCrO_2 , pour $5 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$, notre diagramme de phase simulé est en accord avec celui obtenu expérimentalement en termes des séquences de phases commensurables. De plus, pour $B = 90 \text{ T}$, nous avons observé deux transitions de phases : une transition paramagnétique \leftrightarrow UUD et une autre transition UUD \leftrightarrow CY qui appartiennent à la classe d'universalité du modèle d'Ising 2D.

Pour le composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, en prenant en compte uniquement les termes d'échange isotropes, nous avons constaté une transition de phase paramagnétique \leftrightarrow ferrimagnétique autour de 440 K. La prise en compte des termes d'anisotropie magnéto-cristalline, favorise l'orientation des spins dans le plan ab . De plus, nous avons remarqué la diminution de la température de transition à 425 K lors de l'étude avec les termes d'échange anisotropes symétriques et antisymétriques à cause de la frustration qui provient de l'interaction DM. De plus, en tenant en compte les termes d'anisotropie magnéto-cristalline, les moments magnétiques sont orientés dans le plan ab avec une configuration parfaitement ferrimagnétique contrairement à celle obtenue par Wang *et al.* Dans le cadre d'étude de la susceptibilité linéaire avec les termes d'échange isotropes, nous avons trouvé que nos paramètres simulés sont en très bon accord avec ceux obtenus par la théorie du champ moléculaire.

Ce travail ouvre comme perspective l'étude de la partie du diagramme de phase à faible champ magnétique, c'est-à-dire $B \leq 60$ T. Dans cette partie du diagramme, il existe des phases incommensurables complexes, qui ont été étudiées expérimentalement et par simulations en ne tenant pas en compte toutes les interactions d'échanges. Cependant, à cause des conditions aux limites imposées à la « boîte de simulation » (CLP ou conditions aux bords libres), il est difficile de conclure sur la nature des phases observées par simulations numériques dans le cas de phases incommensurables.

En ce qui concerne le composé $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$, le sujet est encore ouvert à de nombreuses autres études. Il serait particulièrement intéressant d'étudier les propriétés ferroélectriques ainsi que le couplage magnétoélectrique afin de comprendre l'origine de la polarisation électrique.

Par ailleurs, le remplacement de l'atome de zinc par du strontium (Sr) a un effet sur les propriétés magnétiques [83]. Donc, l'étude des effets de la dilution magnétique par Sr^{2+} sera très intéressante pour comprendre le changement des propriétés magnétiques et de la température de transition.

Annexe A : Calcul DFT dans Zn_2FeOsO_6

Les valeurs de tenseurs de J_{ij} ont été calculées par DFT + U en tenant en compte les effets non relativistes (couplage spin – orbite). Nous rappelons que chaque atome Fe ou Os présente 3 atomes de 1^{ers} voisins, 3 atomes de 2^{èmes} voisins, 6 atomes de 3^{èmes} voisins et 6 atomes de 4^{èmes} voisins. Pour un atome Fe, les valeurs de J_{ij} sont présentées dans le **tableau A.1**.

	J_{ij}^{xx}	J_{ij}^{xy}	J_{ij}^{xz}	J_{ij}^{yx}	J_{ij}^{yy}	J_{ij}^{yz}	J_{ij}^{zx}	J_{ij}^{zy}	J_{ij}^{zz}
1^{ers} voisins									
Fe – Os1	-18.2017	-0.8417	0.0302	0.4415	-19.6558	-1.3015	0.3415	0.7037	-18.9538
Fe – Os2	-19.4137	-0.5844	1.1062	0.5824	-18.5997	-0.1790	-0.5449	0.6211	-18.7215
Fe – Os3	-18.9728	0.4563	-0.0562	-0.2957	-18.5011	-0.9416	-0.8928	0.8861	-19.1859
2^{èmes} voisins									
Fe – Os4	-17.3301	0.5090	-0.2445	-0.5112	-18.6626	-1.0859	-0.2845	0.6812	-18.1101
Fe – Os5	-17.9988	-0.1113	0.6752	0.2554	-17.3997	0.1024	-0.9385	0.4026	-18.4503
Fe – Os6	-18.4431	-0.8541	0.2031	0.7412	-17.9882	-0.6003	0.6520	0.3467	-17.6519
3^{èmes} voisins									
Fe – Os7	0.0480	0.0042	0.0062	0.0084	0.0782	0.0273	0.0049	-0.0075	0.0651
Fe – Os8	0.0480	0.0084	0.0049	0.0042	0.0782	-0.0075	0.0062	0.0273	0.0651
Fe – Os9	0.0702	-0.0029	0.0280	0.0030	0.0339	-0.0139	0.0004	-0.0020	0.0769
Fe – Os10	0.0702	0.0030	0.0004	-0.0029	0.0339	-0.0020	0.0280	-0.0139	0.0769
Fe – Os11	0.0868	0.0119	-0.0165	-0.0103	0.0641	0.0014	-0.0102	-0.0107	0.0472
Fe – Os12	0.0868	-0.0103	-0.0102	0.0119	0.0641	-0.0107	-0.0165	0.0014	0.0472
4^{èmes} voisins									
Fe – Os13	0.2076	0.0162	-0.0088	-0.0390	0.1929	-0.0173	0.0012	0.0076	0.1770
Fe – Os14	0.2076	-0.0390	-0.0012	0.0162	0.1929	0.0076	-0.0088	-0.0173	0.1770
Fe – Os15	0.1895	-0.0159	-0.0256	0.0131	0.1755	-0.0039	0.0155	-0.0001	0.1938
Fe – Os16	0.1895	0.0131	0.0155	-0.0159	0.1755	-0.0001	-0.0256	-0.0039	0.1938
Fe – Os17	0.1713	-0.0043	0.0162	0.0016	0.2049	0.0081	-0.0219	-0.0187	0.1922
Fe – Os18	0.1713	0.0016	-0.0219	-0.0043	0.2049	-0.0187	0.0162	0.0081	0.1922

Tableau A.1 : Valeurs de J_{ij} pour tous les atomes voisins pour un atome Fe (en meV).

De plus les valeurs de J_{ij} pour les proches voisins d'un atome d'Os sont présentées dans le **tableau A.2**.

	J_{ij}^{xx}	J_{ij}^{xy}	J_{ij}^{xz}	J_{ij}^{yx}	J_{ij}^{yy}	J_{ij}^{yz}	J_{ij}^{zx}	J_{ij}^{zy}	J_{ij}^{zz}
1^{ers} voisins									
Os – Fe1	-18.2017	0.4415	0.3415	-0.8417	-19.6558	0.7037	0.0302	-1.3015	-18.9538
Os – Fe2	-19.4137	0.5824	-0.5549	-0.5844	-18.5997	0.6211	1.1062	-0.1790	-18.7215
Os – Fe3	-18.9728	-0.2957	-0.8928	0.4563	-18.5011	0.8861	-0.0562	-0.9416	-19.1859
2^{èmes} voisins									
Os – Fe4	-17.3301	-0.5112	-0.2845	0.5090	-18.6626	0.6812	-0.2445	-1.0859	-18.1101
Os – Fe5	-17.9988	0.2554	-0.9385	-0.1113	-17.3997	0.4026	0.6752	0.1024	-18.4503
Os – Fe6	-18.4431	0.7412	0.6520	-0.8541	-17.9882	0.3467	0.2031	-0.6003	-17.6519
3^{èmes} voisins									
Os – Fe7	-7.3600	0.2828	-0.0145	-0.1408	-7.2151	0.0925	-0.2329	0.1972	-7.6043
Os – Fe8	-7.3600	-0.1408	-0.2329	0.2828	-7.2151	0.1972	-0.0145	0.0925	-7.6043
Os – Fe9	-7.4657	0.2245	0.1085	-0.2258	-7.2540	-0.0738	0.4006	0.1278	-7.4032
Os – Fe10	-7.4657	-0.2258	0.4006	0.2245	-7.2540	0.1278	0.1085	-0.0738	-7.4032
Os – Fe11	-7.1363	0.0997	-0.2296	0.1492	-7.8228	-0.1878	0.2470	0.0749	-7.2838
Os – Fe12	-7.2838	0.1492	0.2470	0.0997	-7.8228	0.0749	-0.2296	-0.1878	-7.2838
4^{èmes} voisins									
Os – Fe13	-3.4657	0.2956	-0.2314	0.1862	-3.1235	0.0125	-0.2546	-0.0188	-3.5360
Os – Fe14	-3.4657	0.1862	-0.2546	0.2956	-3.1235	-0.0188	-0.2314	0.0125	-3.5360
Os – Fe15	-2.9112	-0.2015	0.0999	-0.1772	-3.6763	-0.0396	0.1541	0.0124	-3.7070
Os – Fe16	-2.9112	-0.1772	0.1541	-0.2015	-3.6763	0.0124	0.0999	0.0396	-3.7070
Os – Fe17	-3.6867	0.1729	0.0862	0.1425	-3.3745	0.2111	0.0653	0.2031	-3.2694
Os – Fe18	-3.6867	0.1425	0.0653	0.1729	-3.3745	0.2031	0.0862	0.2111	-3.2694

Tableau A.2 : Valeurs de J_{ij} pour tous les atomes voisins pour un atome Os (en meV).

Bibliographie

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, et Y. Tokura, « Magnetic control of ferroelectric polarization », *Nature*, vol. 426, n° 6962, p. 55-58, nov. 2003, doi: 10.1038/nature02018.
- [2] J. Wang *et al.*, « Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures », *Science*, vol. 299, n° 5613, p. 1719-1722, mars 2003, doi: 10.1126/science.1080615.
- [3] Y. O. Kvashnin, A. Bergman, A. I. Lichtenstein, et M. I. Katsnelson, « Relativistic exchange interactions in Cr X₃ (X = Cl , Br, I) monolayers », *Phys. Rev. B*, vol. 102, n° 11, p. 115162, sept. 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.102.115162.
- [4] V. Borisov *et al.*, « Heisenberg and anisotropic exchange interactions in magnetic materials with correlated electronic structure and significant spin-orbit coupling », *Phys. Rev. B*, vol. 103, n° 17, p. 174422, mai 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.174422.
- [5] P. W. Anderson, « Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction », *Phys. Rev.*, vol. 79, n° 2, p. 350-356, juill. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.79.350.
- [6] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [7] J. M. Hopkinson et H.-Y. Kee, « Origin and consequences of unpinned helical order: Application to MnSi under pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 1, p. 014421, janv. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.014421.
- [8] J. E. Greedan, « Geometrically frustrated magnetic materials », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 1, p. 37-53, 2001, doi: 10.1039/b003682j.
- [9] B. D. Cullity, B. D. Cullity, et C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2. ed. Piscataway, NJ: IEEE Press, 2009.
- [10] E. Du Trémolet de Lacheisserie, Éd., *Magnétisme. / 01, Les fondements*. Les Ulis (Essonne): EDP sciences, 2001.
- [11] H. Schmid, « Multi-ferroic magnetoelectrics », *Ferroelectrics*, vol. 162, n° 1, p. 317-338, janv. 1994, doi: 10.1080/00150199408245120.

-
- [12] S.-W. Cheong et M. Mostovoy, « Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity », *Nature Mater*, vol. 6, n° 1, p. 13-20, janv. 2007, doi: 10.1038/nmat1804.
- [13] N. A. Hill, « Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 29, p. 6694-6709, juill. 2000, doi: 10.1021/jp000114x.
- [14] R. S. P N, S. Mishra, et S. Athinarayanan, « Polar magnetic oxides from chemical ordering: A new class of multiferroics », *APL Materials*, vol. 8, n° 4, p. 040906, avr. 2020, doi: 10.1063/5.0003305.
- [15] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, et A. W. Hewat, « Atomic displacements in BiFeO_3 as a function of temperature: neutron diffraction study », *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 63, n° 4, p. 537-544, août 2007, doi: 10.1107/S0108768107023956.
- [16] J. Wei *et al.*, « Temperature-Driven Multiferroic Phase Transitions and Structural Instability Evolution in Lanthanum-Substituted Bismuth Ferrite », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 7, p. 4457-4468, févr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b12502.
- [17] A. S. Gibbs, K. S. Knight, et P. Lightfoot, « High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO_3 », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 9, p. 094111, mars 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.094111.
- [18] T. Chatterji, S. Ghosh, A. Singh, L. P. Regnault, et M. Rheinstädter, « Spin dynamics of Y Mn O_3 studied via inelastic neutron scattering and the anisotropic Hubbard model », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 14, p. 144406, oct. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.144406.
- [19] T. Kimura, J. C. Lashley, et A. P. Ramirez, « Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet Cu Fe O_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 22, p. 220401, juin 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.220401.
- [20] H. Katsura, N. Nagaosa, et A. V. Balatsky, « Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 5, p. 057205, juill. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.057205.
- [21] I. A. Sergienko et E. Dagotto, « Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 9, p. 094434, mars 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.094434.

- [22] T. A. Kaplan et S. D. Mahanti, « Canted-spin-caused electric dipoles: A local symmetry theory », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 17, p. 174432, mai 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.174432.
- [23] D. B. Rogers et R. D. Shannon, « Chemistry of Noble Metal Oxides. III. Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of AB₂O₄ Compounds with the Delafossite Structure ».
- [24] R. D. Shannon, D. B. Rogers, et C. T. Prewitt, « Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO₂ delafossite compounds », *Inorg. Chem.*, vol. 10, n° 4, p. 713-718, avr. 1971, doi: 10.1021/ic50098a011.
- [25] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, et H. Hosono, « P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂ », *Nature*, vol. 389, n° 6654, p. 939-942, oct. 1997, doi: 10.1038/40087.
- [26] J. P. Doumerc, C. Parent, Z. J. Chao, G. Le Flem, et A. Ammar, « Luminescence of the Cu⁺ ion in CuLaO₂ », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 148, n° 1-2, p. 333-337, avr. 1989, doi: 10.1016/0022-5088(89)90048-9.
- [27] J. R. Monnier, M. J. Hanrahan, et G. Apai, « A Study of the Catalytically Active Copper Species in the Synthesis ».
- [28] A. Suresh, « Physicochemical characterization of CuFeO₂ and lithium intercalation », *Solid State Ionics*, vol. 128, n° 1-4, p. 33-41, févr. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00274-5.
- [29] S. Seki, Y. Onose, et Y. Tokura, « Spin-Driven Ferroelectricity in Triangular Lattice Antiferromagnets A CrO₂ (A = Cu , Ag, Li, or Na) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 6, p. 067204, août 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.067204.
- [30] M. Poienar *et al.*, « Revisiting the properties of delafossite CuCrO₂: A single crystal study », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 185, p. 56-61, janv. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2011.10.047.
- [31] M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, et G. André, « Structural and magnetic properties of CuCr_{1-x}Mg_xO₂ by neutron powder diffraction », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 1, p. 014412, janv. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.014412.

- [32] M. Frontzek *et al.*, « Magnetic structure of CuCrO_2 : a single crystal neutron diffraction study », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, n° 1, p. 016004, janv. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/1/016004.
- [33] K. Kimura, T. Otani, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, et T. Kimura, « Lattice Distortion Coupled with Magnetic Ordering in a Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO_2 », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 78, n° 11, p. 113710, nov. 2009, doi: 10.1143/JPSJ.78.113710.
- [34] H. Yamaguchi *et al.*, « Spiral-plane flop probed by ESR in the multiferroic triangular-lattice antiferromagnet CuCrO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 3, p. 033104, janv. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.033104.
- [35] E. Mun *et al.*, « High magnetic field evolution of ferroelectricity in CuCrO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 5, p. 054411, févr. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.054411.
- [36] D. Ledue, W. L. Ndzamba, R. Patte, et A. Albalbaky, « Magnetic field induced phases in CuCrO_2 : Monte Carlo and analytical investigations », *Phys. Rev. B*, vol. 103, n° 9, p. 094401, mars 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.094401.
- [37] Yu. A. Sakhratov, L. E. Svistov, P. L. Kuhns, H. D. Zhou, et A. P. Reyes, « Magnetic phases of the quasi-two-dimensional antiferromagnet CuCrO_2 on a triangular lattice », *Phys. Rev. B*, vol. 94, n° 9, p. 094410, sept. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.094410.
- [38] A. Miyata, O. Portugall, D. Nakamura, K. Ohgushi, et S. Takeyama, « Ultrahigh magnetic field phases in the frustrated triangular-lattice magnet CuCrO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 96, n° 18, p. 180401, nov. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.180401.
- [39] Z. Cheng et J. Lin, « Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering », *CrystEngComm*, vol. 12, n° 10, p. 2646, 2010, doi: 10.1039/c001929a.
- [40] J. H. Haeni *et al.*, « Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO_3 », vol. 430, 2004.
- [41] W. González, R. Cardona, D. A. L. Téllez, et J. Roa-Rojas, « Crystallographic and Electronic Structure of the $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{CoO}_9$ Triple Perovskite », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 480, p. 012022, avr. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/480/1/012022.

- [42] A. S. Bhalla, R. Guo, et R. Roy, « The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology », *Materials Research Innovations*, vol. 4, n° 1, p. 3-26, nov. 2000, doi: 10.1007/s100190000062.
- [43] J. B. Philipp *et al.*, « Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite $A_2\text{CrWO}_6$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{and Ca}$) », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 14, p. 144431, oct. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.144431.
- [44] Mohamad Haydoura, « Étude de matériaux innovants ferroélectriques en céramiques et couches minces pour une intégration dans des dispositifs miniatures et agiles en fréquences », Université de Rennes 1, 2022.
- [45] P. S. Wang, W. Ren, L. Bellaïche, et H. J. Xiang, « Predicting a Ferrimagnetic Phase of $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ with Strong Magnetoelectric Coupling », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, n° 14, p. 147204, avr. 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.114.147204.
- [46] M.-R. Li *et al.*, « Magnetostriction-polarization coupling in multiferroic Mn_2MnWO_6 », *Nat Commun*, vol. 8, n° 1, p. 2037, déc. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-02003-3.
- [47] W. Kleemann, « Magnetoelectric spintronics », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 2, p. 027013, juill. 2013, doi: 10.1063/1.4811823.
- [48] Manuel Bibes et Angès Barthélémy, « Multiferroics Towards a magnetoelectric memory », p. 425-426, juin 2008.
- [49] X. Chen *et al.*, « Hybrid Magnetoelectric Nanowires for Nanorobotic Applications: Fabrication, Magnetoelectric Coupling, and Magnetically Assisted In Vitro Targeted Drug Delivery », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 8, p. 1605458, févr. 2017, doi: 10.1002/adma.201605458.
- [50] X.-Z. Chen *et al.*, « Magnetoelectric micromachines with wirelessly controlled navigation and functionality », *Mater. Horiz.*, vol. 3, n° 2, p. 113-118, 2016, doi: 10.1039/C5MH00259A.
- [51] M. Nair, R. Guduru, P. Liang, J. Hong, V. Sagar, et S. Khizroev, « Externally controlled on-demand release of anti-HIV drug using magneto-electric nanoparticles as carriers », *Nat Commun*, vol. 4, n° 1, p. 1707, avr. 2013, doi: 10.1038/ncomms2717.

- [52] A. Kaushik *et al.*, « Magnetically guided central nervous system delivery and toxicity evaluation of magneto-electric nanocarriers », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 25309, mai 2016, doi: 10.1038/srep25309.
- [53] B. Mettout et P. Tolédano, « Theory of the Photovoltaic and Light-Induced Effects in Multiferroics », in *Emerging Photovoltaic Materials*, 1^{re} éd., S. K. Kurinec, Éd., Wiley, 2018, p. 195-238. doi: 10.1002/9781119407690.ch7.
- [54] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, et S.-W. Cheong, « Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃ », *Science*, vol. 324, n° 5923, p. 63-66, avr. 2009, doi: 10.1126/science.1168636.
- [55] M. Le Bellac, *Des phénomènes critiques aux champs de jauge: [une introduction aux méthodes et aux applications de la théorie quantique des champs]*. Les Ulis, France: EDP Sciences, 2002.
- [56] L. Onsager, « A Two-Dimensional Model with Order-Disorder Transition », *Physical Review*, vol. 65, no 3, 1944.
- [57] H. Kleinert, « Critical exponents from seven-loop strong-coupling ϕ^4 theory in three dimensions », *Phys. Rev. D*, vol. 60, n° 8, p. 085001, sept. 1999, doi: 10.1103/PhysRevD.60.085001.
- [58] I. K. Kamilov, A. K. Murtazaev, et K. K. Aliev, « Monte Carlo studies of phase transitions and critical phenomena », *Phys.-Usp.*, vol. 42, n° 7, p. 689-709, juill. 1999, doi: 10.1070/PU1999v042n07ABEH000498.
- [59] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990. doi: 10.1007/978-3-642-75448-7.
- [60] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, et E. Teller, « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, n° 6, p. 1087-1092, juin 1953, doi: 10.1063/1.1699114.
- [61] K. Binder, « Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions ».
- [62] R. Tamura, S. Tanaka, et N. Kawashima, « Second-order phase transition in the Heisenberg model on a triangular lattice with competing interactions », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 21, p. 214401, juin 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.214401.

-
- [63] M. E. Fisher et M. N. Barber, « Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28, n° 23, p. 1516-1519, juin 1972, doi: 10.1103/PhysRevLett.28.1516.
- [64] D. P. Landau et K. Binder, « A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Third Edition ».
- [65] A. M. Ferrenberg, D. P. Landau, et K. Binder, « Statistical and systematic errors in Monte Carlo sampling », *J Stat Phys*, vol. 63, n° 5-6, p. 867-882, juin 1991, doi: 10.1007/BF01029988.
- [66] K. Binder et D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, vol. 0. in Graduate Texts in Physics, vol. 0. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-03163-2.
- [67] A. M. Ferrenberg, D.P. Landau, et R. H. Seendsen, « Statistical errors in histogram reweighting », *Phys. Rev. E*, vol. 51, n° 5, p. 5092, mai 1995.
- [68] M. Pärnaste *et al.*, « Dimensionality crossover in the induced magnetization of Pd layers », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, n° 24, p. 246213, juin 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/24/246213.
- [69] Y. Li et K. Baberschke, « Dimensional crossover in ultrathin Ni(111) films on W(110) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, n° 8, p. 1208-1211, févr. 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1208.
- [70] S.-Z. Lin *et al.*, « Magnetic-field-induced phases in anisotropic triangular antiferromagnets: Application to CuCrO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 22, p. 220405, juin 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.220405.
- [71] A. Albaalbaky, Y. Kvashnin, D. Ledue, R. Patte, et R. Frésard, « Magnetoelectric properties of multiferroic CuCrO₂ studied by means of *ab initio* calculations and Monte Carlo simulations », *Phys. Rev. B*, vol. 96, n° 6, p. 064431, août 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.064431.
- [72] A. Albaalbaky, Y. Kvashnin, R. Patte, R. Frésard, et D. Ledue, « Effects of Ga doping on magnetic and ferroelectric properties of multiferroic delafossite CuCrO₂ : *Ab initio* and Monte Carlo approaches », *Phys. Rev. B*, vol. 98, n° 17, p. 174403, nov. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.174403.

-
- [73] A. Albaalbak, Y. Kvashnin, R. Patte, et D. Ledue, « Analytical and numerical investigations of noncollinear magnetic ordering in the frustrated delafossite CuCrO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 99, n° 10, p. 104415, mars 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.99.104415.
- [74] D. P. Landau et K. Binder, « A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Third Edition ».
- [75] G. Kamieniarz et H. W. J. Blote, « Universal ratio of magnetization moments in two-dimensional Ising models », *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 26, n° 2, p. 201-212, janv. 1993, doi: 10.1088/0305-4470/26/2/009.
- [76] W. Selke et L. N. Shchur, « Critical Binder cumulant in two-dimensional anisotropic Ising models », *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 38, n° 44, p. L739-L744, nov. 2005, doi: 10.1088/0305-4470/38/44/L03.
- [77] W. Selke, « Critical Binder cumulant of two-dimensional Ising models », *Eur. Phys. J. B*, vol. 51, n° 2, p. 223-228, mai 2006, doi: 10.1140/epjb/e2006-00209-7.
- [78] W. Selke, « The critical Binder cumulant for isotropic Ising models on square and triangular lattices », *J. Stat. Mech.*, vol. 2007, n° 04, p. P04008-P04008, avr. 2007, doi: 10.1088/1742-5468/2007/04/P04008.
- [79] W. Selke et L. N. Shchur, « Critical Binder cumulant in a two-dimensional anisotropic Ising model with competing interactions », *Phys. Rev. E*, vol. 80, n° 4, p. 042104, oct. 2009, doi: 10.1103/PhysRevE.80.042104.
- [80] B. J. Lourenço, « Phase diagram and critical behavior of the antiferromagnetic Ising model in an external field », 2016.
- [81] P. Sengupta, A. W. Sandvik, et R. R. P. Singh, « Specific heat of quasi-two-dimensional antiferromagnetic Heisenberg models with varying interplanar couplings », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 9, p. 094423, sept. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.094423.
- [82] A. K. Murtazaev, M. K. Ramazanov, et M. K. Badiev, « Monte Carlo investigation of phase transitions in the frustrated Heisenberg model on a triangular lattice », *Phys. Solid State*, vol. 52, n° 8, p. 1673-1679, août 2010, doi: 10.1134/S1063783410080172.
- [83] A. K. Paul, M. Jansen, B. Yan, C. Felser, M. Reehuis, et P. M. Abdala, « Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ », *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 11, p. 6713-6719, juin 2013, doi: 10.1021/ic400740f.

[84] See Supplemental Material for Wang ‘article details at
<http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.114.147204>