

Propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Simulation Monte Carlo

I. A. Badrour¹, N. Hachem², M. El Bouziani^{3, *}

¹ I. A. Badrour *Laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC), faculté des sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc.*

² N. Hachem *Laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC), Faculté des sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc.*

³ M. El Bouziani *Laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC), Faculté des sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc.*

* E-mail : elbouziani.m@ucd.ac.ma

Received January 2023

Accepted February 2023

Résumé : Les propriétés magnétiques du composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ont été étudiées à l'aide de la simulation Monte Carlo. Le diagramme de phase dans le plan (anisotropie, température) est obtenu avec un champ magnétique nul, il présente des transitions de phase de second ordre, des transitions de phase de premier ordre, des end points critiques et ne présente pas de phénomène de compensation. Nous avons fait varier les constantes d'interaction pour décrire leurs effets sur les propriétés magnétiques et pour vérifier l'absence du phénomène de compensation. Le comportement d'hystérésis est étudié ; les boucles sont représentées pour différentes températures et différents champs cristallins.

MOTS-CLÉS : SIMULATION MONTE CARLO, DOUBLE PEROVSKITE, DIAGRAMMES DE PHASES, TRANSITIONS DE PHASES, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

I. INTRODUCTION

La double pérovskite a une formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ où A est un métal alcalino-terreux, B et B' sont deux métaux de transition et O est l'oxygène [1,2]. Le composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) possède un caractère ferromagnétique et semi-métallique avec une polarisation de spin

élevée au niveau de Fermi et une température de Curie supérieure à la température ambiante [3]. Ce caractère rend ces matériaux intéressants pour plusieurs applications technologiques telles que les têtes de lecture/écriture, les capteurs magnétiques, dispositifs de mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) et injecteurs de spin [4-6].

La littérature décrit différentes méthodes de synthèse pour ce composé et donne également de nombreux résultats concernant ses propriétés physiques (aimantation à saturation, température de Curie, variation de la résistivité avec la température, magnétorésistance) [7]. Certaines études effectuées sur l'ordre Fe/Mo ont montré qu'à champ faible, la magnétorésistance et l'aimantation à saturation de SFMO sont sensibles aux défauts d'anti-sites [8, 9]. Les auteurs de la référence [10] montrent que la présence de lacunes d'oxygène peut augmenter la

température de Curie et réduire l'aimantation dans SFMO. A partir de l'optimisation d'énergie totale, le SFMO est stable en structure tétragonale [11]. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle, l'effet d'une contrainte mécanique biaxiale sur les propriétés électroniques et magnétiques de la pérovskite double $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a été étudié [12]. Les propriétés structurales et magnétiques de SFMO sont obtenues à basse température ; le comportement de SFMO est interprété en fonction de couplages ferrimagnétiques générés par les différentes distributions d'interactions locales entre Fe et Mo voisins [13]. Les propriétés magnétiques et l'effet magnétocalorique du composé $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ont été étudiés à l'aide de la simulation Monte Carlo ; l'entropie magnétique, la puissance de refroidissement et le cycle d'hystérésis magnétique de ce composé sont déterminés en fonction de la température et du champ magnétique [14].

forment des octaèdres entourant les sites occupés par les atomes du fer et du molybdène.

Les octaèdres FeO_6 et MoO_6 sont ordonnés par une alternance tridimensionnelle: chaque octaèdre FeO_6 n'ayant pour voisins que des octaèdres MoO_6 et réciproquement. Les atomes de Sr occupent le site creux formé par les sommets des octaèdres FeO_6 et MoO_6 . En réalité, sous l'effet de la température et de la pression, la structure de la maille $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est quadratique et appartient au groupe d'espace $I4/mmm$ avec une légère distorsion suivant l'axe c ; ses paramètres de réseau a et b valent 5.58\AA et son paramètre c vaut 7.90\AA [14].

Les positions atomiques sont regroupées dans le tableau I :

Tableau I: Positions des atomes dans la maille $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [17].

I 4/mmm				
Atome	Position Wyckoff	x	y	z
Sr	4d ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4}$)	1/2	0	1/4
O1	4e (0, 0, z)	0	0	1/4
O2	8h (x, x, 0)	1/4	1/4	0
Fe	2a (0, 0, 0)	0	0	0
Mo	2b (0, 0, $\frac{1}{2}$)	0	0	1/2

II. MODELE ET METHODE

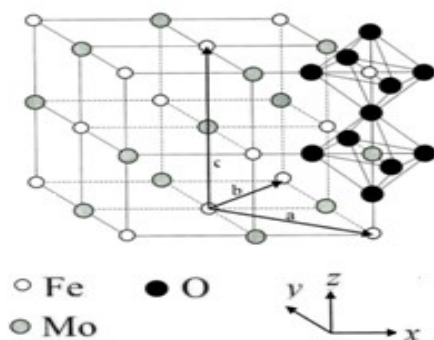


Figure 1. Maille de la pérovskite double $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, les cations Sr^{2+} ne sont pas représentés.

Pour simplifier, nous avons adopté la structure cristalline cubique idéale de groupe d'espace $Fm3m$ de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (Figure 1) [15, 16]; les atomes d'oxygène

Les atomes magnétiques Fe et Mo forment deux sous réseaux A et B de spin $S = 5/2$ et $\sigma = 1/2$ respectivement. On utilise le modèle d'Ising avec interaction du champ cristallin D_A agissant sur les spins $S = 5/2$, et sous un champ magnétique longitudinal h agissant sur tous les spins. Le modèle est décrit par l'Hamiltonien H :

$$H = -J_A \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - J_B \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} S_i \sigma_j - D_A \sum_i S_i^2 - h \sum_{\langle ij \rangle} (S_i + \sigma_j) \quad (1)$$

Les spins S_i prennent les valeurs $\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ et les spins σ_j prennent les valeurs $\pm 1/2$. J_A , J_B et J_{AB} représentent les constantes d'interaction d'échange entre spins premiers voisins $S - S$, $\sigma - \sigma$ et $S - \sigma$ respectivement; nous avons choisi un couplage ferrimagnétique : $J_{AB} < 0$. $\langle ij \rangle$ représente la somme sur toutes les paires de spins premiers voisins.

Pour simuler l'Hamiltonien H de l'équation (1), nous avons utilisé la technique standard Monte Carlo basée sur l'algorithme de Metropolis [18, 19] appliquée à un réseau cubique de côté $L = 32$ qui est plus grand que la limite thermodynamique $L_{Th} = 28$. A partir d'une configuration initiale aléatoire de spins, les configurations sont générées en faisant des inversions de spins une fois qui peuvent être acceptées ou rejetées selon une probabilité fondée sur la statistique de Boltzmann. Les moyennes des différentes grandeurs physiques sont calculées en utilisant 105 étapes Monte Carlo par site après avoir éliminé les 2×10^4 premières étapes par site pour équilibrer le système.

Nous définissons les grandeurs physiques que notre programme peut calculer:

- Les aimantations par site m_A et m_B des sous-réseaux A et B contenant respectivement N_{Fe} et N_{Mo} spins sont données par:

$$m_A = \frac{1}{N_{Fe}} \langle \sum_i S_i \rangle \quad (2)$$

$$m_B = \frac{1}{N_{Mo}} \langle \sum_i \sigma_i \rangle \quad (3)$$

- L'aimantation totale par site M_T :

$$M_T = \frac{(m_A \times N_{Fe}) + (m_B \times N_{Mo})}{N} \quad (4)$$

La susceptibilité magnétique totale par site χ_T :

$$\chi_T = \frac{\beta \times N (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}{N} \quad (5)$$

L'énergie interne par site E :

$$E = \frac{1}{N} \langle H \rangle \quad (6)$$

Où $\beta = \frac{1}{K_B T}$, T est la température absolue et K_B est la constante de Boltzmann.

$N = L \times L \times L$ est le nombre totale de spins du réseau.

III. RESULTATS

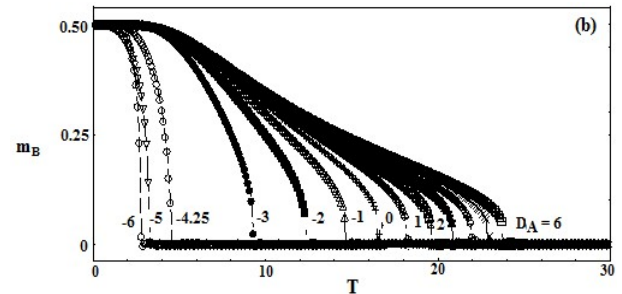
III.1.L'effet du champ cristallin

Pour voir les différentes phases ordonnées : O_{15} ($m_A = 5/2$, $m_B = -1/2$), O_{13} ($m_A = 3/2$, $m_B = -1/2$) et O_{11} ($m_A = 1/2$, $m_B = -1/2$), nous avons représenté sur la figure 3 l'effet de la température sur l'aimantation des sous réseaux A et B m_A et m_B et l'aimantation totale M_T pour plusieurs valeurs sélectionnées de D_A (-6, -5, -4.25, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5 et 6) avec $h = 0$. A partir de cette courbe on voit que l'aimantation à saturation du sous réseau A prend trois valeurs: 0.5, 1.5 et 2.5. Pour $D_A = -5$, nous remarquons que m_A augmente à partir de sa valeur de saturation 0.5 à $T = 0$ jusqu'à la valeur 0.6 puis elle diminue continuellement pour atteindre zéro à la température critique T_C . L'aimantation à saturation du sous réseau B reste constante et prend la valeur 0.5. En fonction de la température, les aimantations m_A , m_B et M_T représentées sur la figure 3 tendent vers zéro de façon continue jusqu'à la température critique T_C . Donc le modèle présente des transformations de second ordre. On note également qu'il n'y a pas de point de compensation pour toutes les valeurs de D_A .

Pour $D_A > -4.25$, la transition du second ordre se fait de la phase $(-1/2, 5/2)$ à la phase désordonnée D. Pour $-5 < D_A \leq -4.25$, la transition du second ordre se fait de la phase $(-1/2, 3/2)$ à la phase désordonnée D. Pour $D_A \leq -5$, la transition du second ordre se fait de la phase $(-1/2, 1/2)$ à la phase désordonnée D.

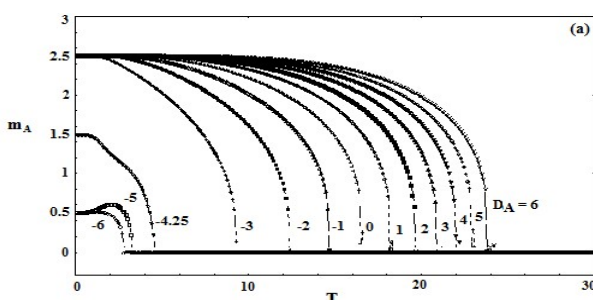
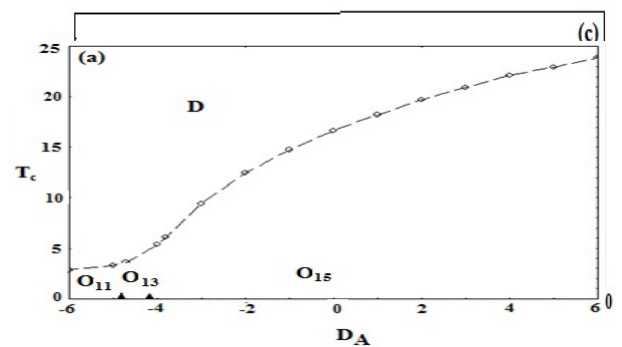
Après avoir déterminer la température critique T_C pour différentes valeurs de D_A , on peut tracer

dans la figure 4 le diagramme de phase de la



dans la figure 4 le diagramme de phase de la double pérovskite Sr_2FeMoO_6 dans le plan (D_A, T_C) en absence de champ magnétique extérieur ($h=0$).

Figure 2: Effet de la température sur les aimantations des sous réseaux A et B et de l'aimantation totale : m_A (figure 2a), m_B (figure 2b) et M_T (figure 2c) pour le modèle d'Ising mixte spin 1/2 et spin 5/2 sur le réseau de la double pérovskite Sr_2FeMoO_6 lorsque $h=0$ et pour des valeurs sélectionnées de D_A .



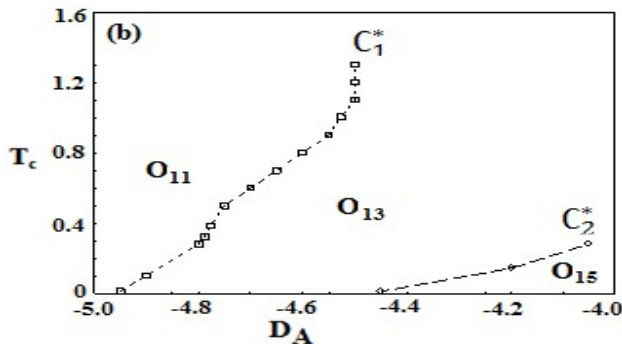


Figure 3: Diagramme de phase dans le plan (D_A , T_c) pour le modèle d'Ising mixte spin 1/2 et spin 5/2 sur le réseau de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ lorsque $h=0$.

Dans la figure 3a, la courbe en pointillé indique les transitions de phases du second ordre, D est une phase désordonnée, O_{11} , O_{13} et O_{15} représentent les trois phases ordonnées et les triangles noirs représentent les lieux de transition du premier ordre. La figure 3b représente l'élargissement des transitions de phase du premier ordre à basse température, C_1^* et C_2^* sont deux end points critiques.

A partir de la figure 3 on voit que : (i) la courbe de transition du second ordre sépare la phase désordonnée D des trois phases ordonnées O_{11} ($-1/2, 1/2$), O_{13} ($-1/2, 3/2$) et O_{15} ($-1/2, 5/2$). (ii) deux lignes de transition du premier ordre sont observées à très basse température ; elles séparent les phases ordonnées (O_{11} et O_{13}) et (O_{13} et O_{15}). Une ligne commence à partir de $D_A = -4.95$ à $T = 0.01$ et se termine au point C_1^* : $D_A = -4.5$ et $T = 1.2$, l'autre ligne commence à partir de $D_A = -4.45$ à $T = 0.01$ et se termine au point C_2^* : $D_A = -4.05$ et $T = 0.28$. (iii) au-dessus de ces points critiques, un passage continu se fait entre deux phases voisines. Un comportement similaire a été trouvé dans un système ferrimagnétique de spin 1/2 et 5/2 sur un réseau de structure cubique [20].

Pour voir le comportement des aimantations au voisinage des lignes de transition du premier

ordre à très basse température, nous avons tracé dans la figure 5 les aimantations m_A , m_B et M_T en fonction de D_A pour $T = 0.01$ et $h = 0$. On voit sur la figure 5 deux discontinuités successives à $D_A = -4.95$ et $D_A = -4.45$ relatives aux deux transitions du premier ordre.

III.2. L'effet du couplage d'échange

Les résultats numériques sont obtenus en choisissant le couplage d'échange $J_{AB} = -1$. Nous avons varié J_A puis J_B pour décrire leurs effets sur les propriétés magnétiques et pour vérifier l'absence du phénomène de compensation pour différentes valeurs de J_A et J_B .

La figure 4 et la figure 5 montrent l'effet de la température sur l'aimantation M_T , pour $h = 0 = D_A$. Dans la figure 4, $J_A = 0.5$ et J_B prend les valeurs 0, 4, 8 et 10 et dans la figure 5, $J_B = 8$ et J_A prend les valeurs 0.5, 1.0 et 1.5. A partir de ces figures, on constate que les aimantations à l'état fondamental ne sont pas affectées par la variation des constantes de couplage J_A et J_B . Les aimantations totales ne présentent aucun point de compensation. La température critique T_c augmente quand J_B ou J_A augmente ; $T_c = 16.8, 18.9, 23.4$ et 27.1 pour $J_B = 0, 4, 8$ et 10 et $J_A = 0.5$ (figure 4 ; $T_c = 23.3, 32.9$ et 46.8 pour $J_A = 0.5, 1, 1.5$ et $J_B = 8$ (figure 5). Ce résultat est confirmé par le comportement de la susceptibilité χ_T et celui de l'énergie interne E . Pour une valeur fixe de la température, l'énergie interne diminue quand J_A ou J_B augmente et à l'état fondamental, le système est d'autant plus stable que J_A ou J_B est élevé. Le même comportement est observé dans la référence [21].

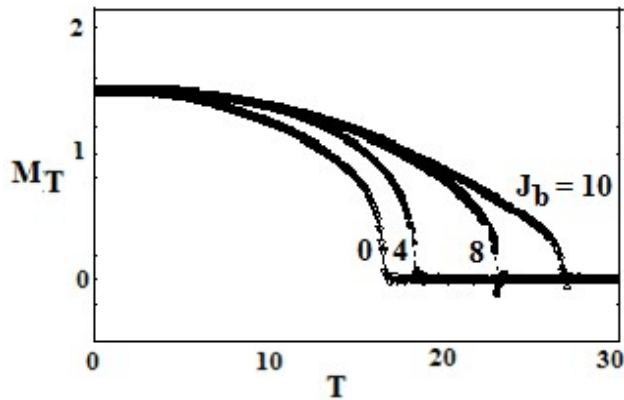


Figure 4. Effet de la température sur l'aimantation M_T , la susceptibilité χ_T et l'énergie interne E pour $h = 0 = D_A$. $J_A = 0.5$ et J_B prend les valeurs 0 ; 4 ; 8 et 10.

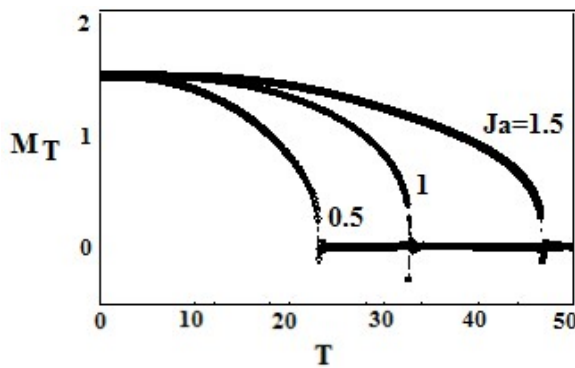


Figure 5. Effet de la température sur l'aimantation M_T , la susceptibilité χ_T et l'énergie interne E pour $h = 0 = D_A$. $J_B = 8$ et J_A prend les valeurs 0.5 ; 1 et 1.5.

III.3. comportement hystérésis

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'effet de la constante d'échange J_A , du champ cristallin D_A et de la température T sur le comportement hystérésis du système.

La figure 6 illustre l'effet de J_A sur le comportement hystérésis du système pour $D_A = -3.2$, $J_{AB} = -1$, $J_B = 0.1$ et $T = 0.1$.

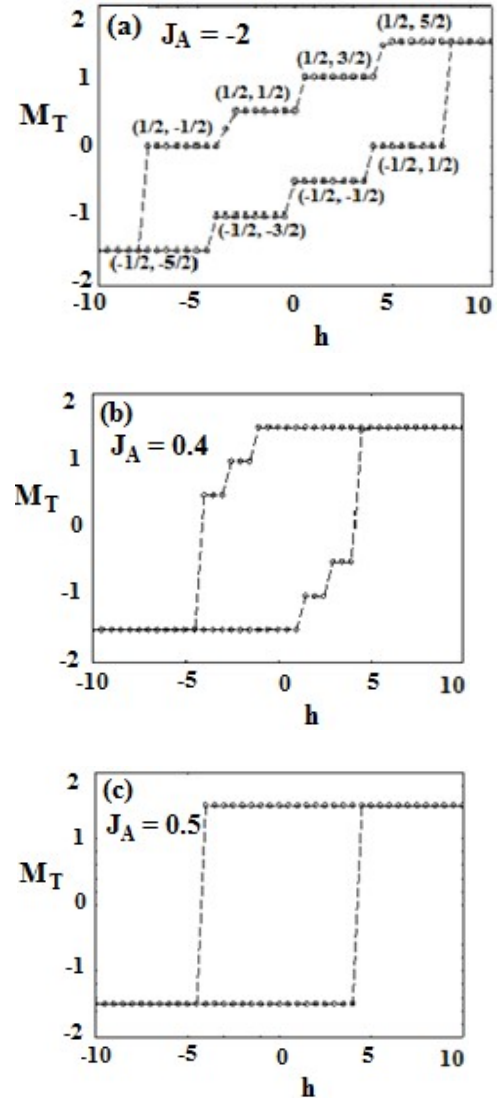


Figure 6 : l'effet de J_A pour les valeurs -2 ; 0.4 ; 0.5 sur le comportement hystérésis du système pour $D_A = -3.2$, $J_{AB} = -1$, $J_B = 0.1$ et $T = 0.1$.

Pour toutes les valeurs de J_A , on a une seule boucle d'hystérésis. Les paliers observés dans la boucle d'hystérésis de la figure 6a peuvent être attribués aux moments magnétiques des spins des deux sous réseaux. Les spins élevés peuvent être orientés parallèlement à h ($1/2, 5/2$) et ($1/2, 3/2$) pour les valeurs positives de h , ou anti

parallèlement à h $(-1/2, -5/2)$ et $(-1/2, -3/2)$ pour les valeurs négatives de h . Les autres états de spin $(1/2, 1/2)$, $(-1/2, -1/2)$, $(-1/2, 1/2)$ et $(1/2, -1/2)$ sont influencés par h et par le champ cristallin D_A . Ces paliers sont caractérisés par une augmentation rapide de l'aimantation (d'une configuration de faible aimantation à une configuration d'aimantation plus grande) du matériau avec une faible variation de h . Dans la figure 6, $J_A = 0.4$, les deux états antiferromagnétiques $(1/2, -1/2)$ et $(-1/2, 1/2)$ disparaissent. Dans la figure 6c, $J_A = 0.5$, seuls subsistent les deux états de spin $(1/2, 5/2)$ et $(-1/2, -5/2)$. Tous les paliers disparaissent et la boucle d'hystérésis prend une forme quasi rectangulaire. On remarque que le champ coercitif h_c diminue quand J_A augmente et l'aimantation rémanente M_r augmente quand J_A augmente. Des boucles d'hystérésis avec des états de spin stables sous forme de paliers sont observées à basse température dans la réf [21].

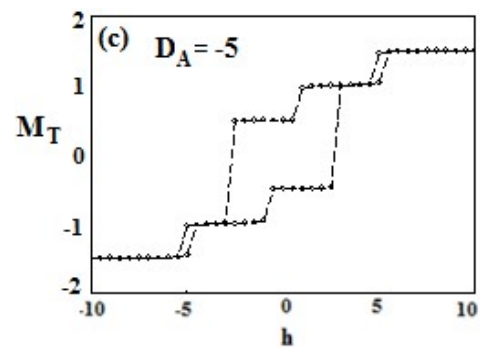
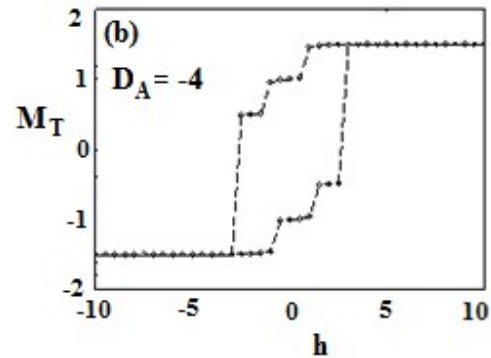
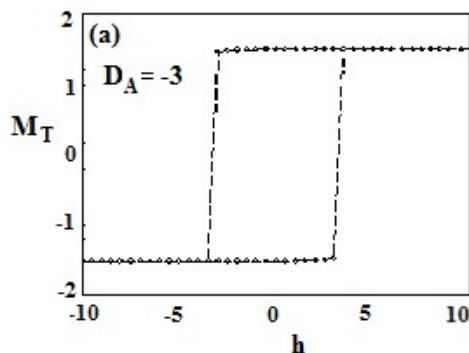


Figure 7 : Effet du champ cristallin pour les valeurs $D_A = -3, -4, -5$ sur le comportement hystérésis du système pour $J_{AB} = -1$, $J_B = 0.1$, $J_A = 0.5$ et $T = 1$.

La figure 7 illustre l'effet du champ cristallin D_A sur le comportement hystérésis du système pour $J_{AB} = -1$, $J_B = 0.1$, $J_A = 0.5$ et $T = 1$.

Lorsque $D_A = -3$ (figure 7a), la boucle d'hystérésis est rectangulaire et ne présente aucun palier. Dans la figure 7b, $D_A = -4$, le système présente une seule boucle avec trois paliers relatifs à une aimantation totale égale à 1.5, 1 et 0.5. Quand $D_A = -5$, figure 7c, la simple boucle se transforme en trois boucles.

La figure 8 illustre l'effet de la température sur le comportement hystérésis du système pour $D_A = -5$, $J_{AB} = -1$, $J_B = 0.1$ et $J_A = 0.5$.

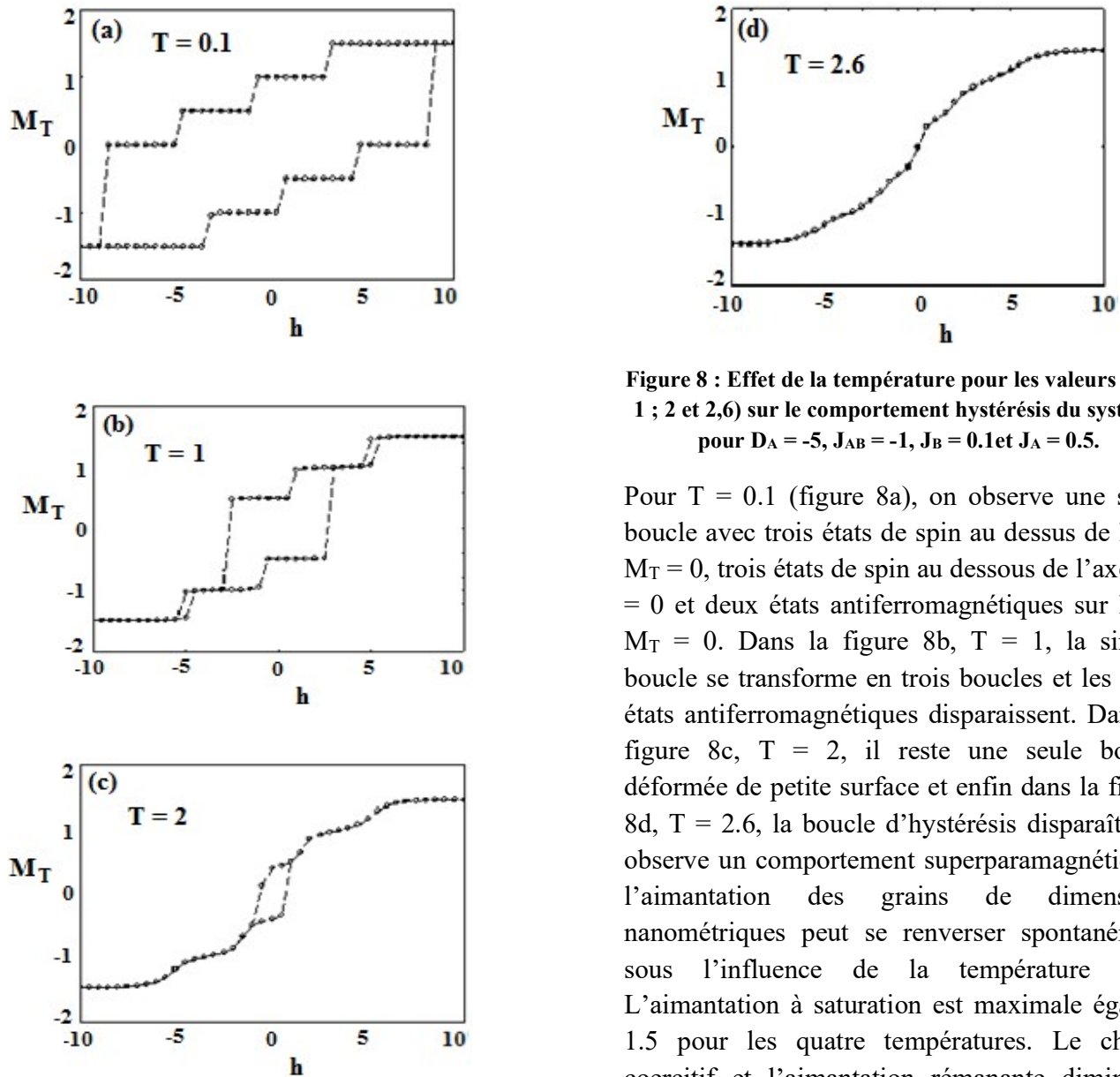


Figure 8 : Effet de la température pour les valeurs (0,1 ; 1 ; 2 et 2,6) sur le comportement hystérésis du système pour $D_A = -5$, $J_{AB} = -1$, $J_B = 0.1$ et $J_A = 0.5$.

Pour $T = 0.1$ (figure 8a), on observe une seule boucle avec trois états de spin au dessus de l'axe $M_T = 0$, trois états de spin au dessous de l'axe $M_T = 0$ et deux états antiferromagnétiques sur l'axe $M_T = 0$. Dans la figure 8b, $T = 1$, la simple boucle se transforme en trois boucles et les deux états antiferromagnétiques disparaissent. Dans la figure 8c, $T = 2$, il reste une seule boucle déformée de petite surface et enfin dans la figure 8d, $T = 2.6$, la boucle d'hystérésis disparaît ; on observe un comportement superparamagnétique : l'aimantation des grains de dimensions nanométriques peut se renverser spontanément sous l'influence de la température [22]. L'aimantation à saturation est maximale égale à 1.5 pour les quatre températures. Le champ coercitif et l'aimantation rémanente diminuent quand on augmente la température.

IV. Conclusion

En utilisant la simulation Monte Carlo, nous avons déterminé le diagramme de phase dans le plan (anisotropie, température) et pour un champ extérieur nul, de la double pérovskite

Sr₂FeMoO₆. Dans ce diagramme, nous avons trouvé une transition de phases du second ordre qui sépare une phase paramagnétique désordonnée (D) de trois phases ferrimagnétiques ordonnées O₁₁ (-1/2, 1/2), O₁₃ (-1/2, 3/2) et O₁₅ (-1/2, 5/2). A basse température, deux transitions de phases successives du premier ordre séparent les phases O₁₁ de O₁₃ et O₁₃ de O₁₅, et se terminent par deux points critiques. Dans cette étude, nous n'avons pas trouvé de points de compensation. Nous avons trouvé que quand on augmente les constantes de couplage d'échange J_A ou J_B, la température critique T_C augmente.

Nous avons étudié le comportement de l'hystérésis en fonction de J_A, D_A et T ; selon les

valeurs de ces paramètres, le système peut présenter une simple ou triple boucle d'hystérésis ; à basse température, le système présente des états de spin stables sous forme de paliers.

Références :

- [1] J. Cheng, Z.Q. Yang, Phys. Status. Solid. B 243 (2006) 1151.
- [2] Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, H. Winter, Phys. Rev. B 68 (2003) 104411.
- [3] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Tekura, and Y. Tokura, Nature 395, 677 (1998).
- [4] M Retuerto, M J Martinez-Lope, M Garcia-Hernandez, J A Alonso, J. Phys: Condens. Matter 21, 186003 (2009).
- [5] Y. Moritomo, S. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Phys. Rev. B 61, R7827 (2000).

- [6] C.W. Yang, T.T. Fang, J. Electrochem. Soc. 159, 35 (2012).
- [7] Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de Sr₂FeMoO₆ Thèse présentée par : Ciprian Bogdan Jurca ; 20 décembre 2004.
- [8] J. Navarro, L.I. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez, J. Fontcuberta, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 8481.
- [9] X.M. Feng, G.H. Rao, G.Y. Liu, H.F. Yang, W.F. Liu, Z.W. Ouyang, J.K. Liang, Physica B 344 (2004) 21–26.
- [10] Martin Hoffmann¹, Victor N Antonov, Lev V Bekenov, Kalevi Kokko, Wolfram Hergert, Arthur Ernst, J. Phys.: Condens. Matter 30 (2018) 305801.
- [11] Salah Eldin Ashamallah Yousif, O.A. Yassin, J. Alloys Compd. 506 (2010) 456–460.
- [12] Ruifeng Lu, Haiping Wu, Yan Qian, Erjun Kan, Yuzhen Liu, Weishi Tan, Chuanyun Xiao, Kaiming Deng, Solid State Commun. 191 (2014) 70–75.
- [13] C. Bartha, C. Plapclanu, A. Crisan, M. Enculescu, A. Leca, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 11, No. 3, July - September 2016, p. 773 – 780.
- [14] A.S. Erchidi Elyacoubi , R. Masrour, A. Jabar, M. Ellouze, E.K. Hlil, Materials Research Bulletin 99 (2018) 132–135.
- [15] D. Serrate, J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, J. Phys: Condens. Matter 19 (2007) 023201.

[16] A. Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan, and C. N. R. Rao, J. Solid State Chem. 155 (2000)233.

[17] Thèse : Synthèse et caractérisation de pérovskite double magnétorésistive dérivée de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ - Ciprian Bogdan Jurca – 2004 - Université Paris XI.

[18] Landau D P and Binder K 2009 A Guide to Monte–Carlo Simulations in Statistical Physics 3rd Edn (Cambridge: Cambridge University Press).

[19] Newman M E J and Barkema G T 1999 Monte Carlo Methods in Statistical Physics (Oxford: Oxford University Press).

[20] N Hachem, M Alehyane, A Lafhal, H Zahir, M Madani, A Alrajhi and M El Bouziani, Phys. Scr. 94 (2019) 025804.

[21] S. Amraoui, A. Feraoun, M. Kerouad Journal of Physics and Chemistry of Solids 131 (2019) 189–195).