



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Physique Computationnelle

Par :

M^{elle} BOUTERFAS Abir

Sur le thème

Modélisation et simulation des propriétés magnétothermique appliqué aux matériaux ferromagnétiques de type Heusler quaternaire

Soutenue publiquement le 27/06/2019 devant le jury composé de :

Pr Sofiane AMARA	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Dr Nabil Badr Eddine BRAHMI	MCA à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Pr Smaine BEKHECHI	Professeur à l'Université de Tlemcen	Co-Encadreur
Pr Abdelkrime MERAD	Professeur à l'Université de Tlemcen	Examineur
Dr Sidi Mohammed KHEFIF	MCA à l'Université de Tlemcen	Examineur

Remerciements

Je remercie *ALLAH* le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein de l'équipe *Approximation et Stabilité des Systèmes Non Linéaire* du Laboratoire d'Automatique de L'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen sous la direction de Mr **CHIKHAOUI Abdelhak**,

La pratique de la recherche scientifique nous place souvent face à des questionnements intellectuels et des obstacles techniques. Les solutions se sont imposées par le fruit des multiples contacts que j'ai eu l'occasion de créer avec nombre de personnes passionnées. On n'aimera remercier celles et ceux qui d'une manière ou d'une autre, ont contribué à sa réalisation.

J'exprime tout d'abord mes sincères remerciements à monsieur **BRAHMI Badr-Eddine Nabil**, Maître de conférences au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, et membre du laboratoire Physique Théorique, pour la proposition de ce sujet et pour m'avoir soutenue tout au long de cette période de mémoire de master.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur **BEKHECHI Smaïne**, professeur au département de physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen de m'avoir honoré par sa présence au jury en tant que Co-encadreur, malgré ses nombreuses occupations, avec son enthousiasme et sa gentillesse habituels. Je le remercie pour sa disponibilité, pour tout ce que j'ai pu apprendre dans les discussions que nous avons eues et pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je formule mes sincères remerciements à monsieur **AMARA Sofiane**, professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette soutenance.

Par ailleurs, je voudrais vivement remercier Monsieur **MERAD Abdelkrim**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que examinateur.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Khefif Sidi Mohammed** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

DEDICACES

J'exprime ici ma grande gratitude

A la Reine de la compassion, la flamme de mon cœur, ma mère *Leila*

A la source de confiance, mon père *Abdelwahed*

A mes chères sœurs : *Heyem, Khadidja, Dalila*

A mon très cher frère et fidèle accompagnant *Ibrahim*

A mon fiancé *Ilyes* pour son soutien, son encouragement

A ma belle mère *Fatema*

A ma grande mère *Khadidja* et mon grand père *Mustapha*

A mes chères collègues : *Amina, Hafsa, Asma, Amel*

Je dédie ce modeste travail

Abir

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur

BENOUZ Tayeb Professeur à

l'Université de Nemcen.

Table des matières

Introduction Générale	2
Chapitre I. Notion général sur la réfrigération magnétique (RM)	6
I.1. Réfrigération magnétique	7
I.1.1. Effet magnétocalorique	7
I.1.2. Principe de l'effet magnétothermique	8
I.1.3. Approche thermodynamique	10
I.2. Application de l'effet magnétocalorique(EMC) à la production du froid	12
I.2.1. Cycles de réfrigération magnétique	13
I.2.2. Coefficient de performance (COP)	19
I.3. Conclusion	19
Références	20
Chapitre II. Matériaux et méthode de calculs	22
II.1. Magnétisme	23
II.1.1. Magnétisme non-coopératif (Matériaux magnétiques non ordonnés)	23
II.1.2. Magnétisme coopératif (Matériaux magnétiques ordonnés)	25
II.2. Matériaux magnétocalorique	28
II.2.1. Alliages Heusler	30
II.3. Modèle Ising	34
II.3.1. Définition	34
II.3.2. Méthode de champ moyen	35
II.4. Conclusion	36
Références	37
Chapitre III. Résultats et Discussion	40
III.1. Détail de calcul	41
III.2. Propriétés structurales et magnétique	41
III.2.1. Propriétés structural	42

III.2.2. Propriétés magnétique	44
III.2.3. Energie de formation	44
III.4. Propriétés Electroniques	44
III.5. Propriétés thermodynamique	45
III.6. Interprétation des résultats	48
Références	50
Conclusion Général	52

Liste des Figures

Figure I.1 : <i>Schéma de principe de l'EMC.</i>	9
Figure I.2 : <i>Evolution de l'entropie magnétique en fonction de la température pour deux variations de champ H_1 et H_2 avec $H_2 > H_1$.</i>	9
Figure I.3 : <i>Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique</i>	11
Figure I.4 : <i>Analogie entre un cycle thermomagnétique et un cycle thermodynamique classique.</i>	13
Figure I.5 : <i>Cycle magnétique d'ericsson.</i>	14
Figure I.6 : <i>Cycle magnétique de brayton.</i>	15
Figure I.7 : <i>Cycle magnétique de stirling.</i>	15
Figure I.8 : <i>Cycle magnétique de carnot.</i>	16
Figure I.9 : <i>Principe de la réfrigération magnétique à base du cycle AMRR.</i>	17
Figure I.10 : <i>Représentation du cycle AMRR et du profil de température associé le long du matériau.</i>	18
Figure II.1 : <i>Classification des matériaux magnétiques.</i>	23
Figure II.2 : <i>(a) variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique, (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique, pour une substance diamagnétique.</i>	24
Figure II.3 : <i>Paramagnétisme : (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (b) Variation thermique de $1/\chi$.</i>	25
Figure II.4 : <i>Ferromagnétisme (a) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T1 < TC < T2 < T3$); (b) Variation thermique de $1/\chi$; (c) Variation thermique de l'aimantation spontanée.</i>	26
Figure II.5 : <i>Le ferrimagnétisme : (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué; (b) Variation thermique de $1/\chi$; (c) Variation thermique de l'aimantation spontanée.</i>	27
Figure II.6 : <i>Antiferromagnétisme : (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué; (b) Variation thermique de $1/\chi$.</i>	28
Figure II.7 : <i>Différent configuration des géométries de régénérateur .a) géométrie constituée de poudre des MMC, b) géométrie à cylindre, c) géométrie à plaque perforées, d) géométrie a plaque parallèles.</i>	29
Figure II.8 : <i>Tableau périodique des éléments .Un grand nombre d'alliages Heusler peut être Formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.</i>	31
Figure II.9 : <i>Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.</i>	31
Figure II.10 : <i>structure Heusler quaternaire.</i>	34
Figure III.1 : <i>Illustration schématique de l'alliage Heusler quaternaire RhRuNdIn.</i>	42
Figure III.2 : <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état Murnaghan, pour RhRuNdIn.</i>	43
Figure III.3 : <i>Densités d'états totales et partielles pour RhRuNdIn.</i>	46
Figure III.4 : <i>Magnétisation en fonction de la température.</i>	47
Figure III.5 : <i>Dépendance du champ magnétique de l'aimantation à certaines températures sélectionnées dans la plage de températures de 1 à 40.</i>	47

Liste des Tableaux

Tableau II.1 <i>Caractéristiques de quelques matériaux à EMC géant autour de T_c.</i>	30
Tableau II.2 <i>Tableau de Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type CI_b.</i>	32
Tableau III.1 <i>Coordonnées atomiques pour les composés $RhRuNdIn$</i>	42
Tableau III.2 <i>Paramètre de maille a_0, module de compression B, la dérivée de la pression B', l'énergie totale E pour les deux états en (eV) par l'approximation du gradient Généralisé (GGA-PBE).</i>	43
Tableau III.3 <i>Moment magnétique total et partiel en (μB) à l'équilibre pour $RhRuNdIn$ avec l'approximation GGA-PBE.</i>	44

Introduction Générale

Introduction Générale

Récemment, les instances gouvernementales ont porté un intérêt particulier sur l'efficacité énergétique pour la production de froid qui représente 15% de la consommation mondiale d'électricité. Ceci a pour effet de favoriser la recherche et développement dans les secteurs les plus énergivores en mettant l'accent sur des solutions innovatrices et écologiques pour substituer les technologies conventionnelles [1]. Parmi les technologies prometteuses à fort potentiel en efficacité énergétique c'est la réfrigération magnétique (RM).

L'étude de cette technologie (RM) à débuté est basée sur l'exploitation de l'effet magnéto-calorique (EMC), il y a de cela plus d'un siècle. Découvert par le physicien *E. Warburg* professeur à l'université de Strasbourg en 1881, En plaçant puis en retirant une plaquette de fer pur dans un champ magnétique, il a observé une variation réversible de la température (élévation puis abaissement de température). L'interprétation théorique du phénomène a été avancée en 1918 par *Weiss* et *Piccard*, qui lui ont donné le nom d'effet magnéto-calorique [2].

Dans les années vingt, le chimiste *William Giauque* et le physicien *Peter Debye* proposent d'utiliser cet effet pour atteindre les très basses températures.

Le principe de la réfrigération magnétique est relativement proche de celui du cycle compression / détente. Il s'agit d'aimanter et de désaimanter un matériau à effet magnéto-calorique. Cette technologie enveloppe de nombreux domaines de compétences, comme le magnétisme, la science des matériaux, la thermique, la mécanique des fluides ou encore la mécanique [3].

La recherche et le développement de nouveaux matériaux magnéto-caloriques (pure ou combinée dans des alliages) est toujours active afin de les améliorer ou d'en créer d'autres, si le matériau référence dans le domaine magnétique est le gadolinium (*Gd*) qui est le seul élément de terre rare disponible en état pur qui possède un effet magnéto-calorique géant [3].

Il existe une famille d'alliages ternaires appelés alliages *Heusler* parmi les matériaux ferromagnétiques, découvert par *Fritz Heusler* et présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation et une température de *Curie* élevée.

Dans notre travail on va étudier les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques d'un matériau *Heusler* quaternaire à base de terre rare, en utilisant la méthode de champ moyen. D'ailleurs cette méthode est une théorie de transition de phase

telle que se base sur des valeurs de dimension d'espace suffisamment grandes. Ceci a pour effet de surestimer les valeurs des températures critiques.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

➤ Le premier chapitre, Constitue des notions générale sur la réfrigération magnétique, l'analyse des cycles magnéto-calorique met en évidence les conditions de fonctionnement idéales pour l'exploitation de l'effet magnéto-calorique.

➤ Le deuxième chapitre est consacrée à la présentation et la caractérisation des matériaux magnéto-caloriques (pure ou combinée dans des alliages) qui permet de comprendre d'avantage comment il est possible de les exploiter pour la production de froid, et en utilisant la méthode de champ moyen implémenter par le modèle *Ising* dans le cadre de la mécanique statistique.

➤ Les résultats de nos calculs, leurs interprétations constituent l'objectif du troisième Chapitre.

Finalement, une conclusion générale termine notre travail.

Références

- [1] Bouchard Jonathan. *Étude numérique de l'influence de la démagnétisation sur l'effet magnéto-calorique du gadolinium pur*. Diss. Université du Québec à Trois-Rivières, 2005.
- [2] Khadechi-Haj Khelifa Sonia. *Propriétés structurales, magnétiques et magnéto-caloriques de pnictures iso types de Mn (Fe, Co) P*. Diss. Grenoble Alpes, 2016.
- [3] Legait Ulrich. *Caractérisation et modélisation magnétothermique appliquée à la réfrigération magnétique*. Diss. Université de Grenoble, 2011.

Chapitre I

Notion générale sur la Réfrigération Magnétique

*C*hapitre

Notion générale sur la Réfrigération Magnétique

la production classique de froid à atteint ses limites dans le contexte où les gaz réfrigérants sont soumis à des restrictions environnementales, aujourd'hui la nécessité de trouver de nouveaux systèmes de réfrigération moins polluants devient donc prioritaire pour l'énergie propre, c'est le cas de la réfrigération magnétique qui s'appuie sur un phénomène physique particulier qui est l'effet magnétocalorique (*EMC*) et qui est considérée actuellement comme l'une des alternatives les plus prometteuses pour concurrencer les systèmes de réfrigération conventionnelles [1]. Celle-ci se base sur des cycles d'aimantation et de désaimantation imposés au matériau magnétique pour comprendre le principe de fonctionnement des réfrigérateurs magnétiques [2].

I.1. Réfrigération magnétique (RM)

La réfrigération magnétique (RM) est un sujet de recherche tout à fait nouveau et parmi les technologies prometteuses à fort potentiel en efficacité énergétique qui considéré actuellement comme l'une des alternatives sérieuses pour remplacer les systèmes de réfrigération traditionnels [1], Il existe d'ailleurs de grandes analogies de fonctionnement entre réfrigérateurs classiques et magnétique dû a un effet qui s'appelle l'effet magnétocalorique (EMC) qui consiste en l'échauffement d'un matériau magnétique dès qu'il est soumis à un champ magnétique [3].

La RM possède plusieurs avantages comme:

- ✓ Absence de polluant atmosphérique qui contribue à l'accroissement de l'effet de serre comme le CFC ou ses substituts HCFC et HFC.
- ✓ Moins bruyant grâce à l'absence de compresseur.
- ✓ Recyclabilité totale des systèmes après leur usage : les matériaux, les aimants et même les fluides caloporteurs peuvent être récupérés en totalité.
- ✓ Rendement énergétique amélioré (avantages environnementaux).
- ✓ Efficacité thermodynamique pouvant atteindre plus de 60 % de l'efficacité de Carnot [4,5].
- ✓ Poids et un encombrement plus faible, car la densité de chaleur absorbée par les matériaux magnétocaloriques, qui sont des solides, est beaucoup plus élevée que la densité de chaleur absorbée par les fluides frigorigènes (d'un facteur 100 environ) [6].

I.1.1. Effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque d'un matériau magnétique (Antiferromagnétique ou ferromagnétique) qui se traduit par l'échauffement instantané d'un matériau lors de son aimantation et son refroidissement lors de sa désaimantation (sous l'action d'un champ magnétique extérieur). Cette propriété est présente dans tous les composés magnétiques elle fut découverte par Warburg en 1881, il déposa une plaquette de fer pur dans un champ magnétique à donné naissance à une variation réversible de la température (élévation puis abaissement de température) [4].

Dans les années 1920, le chimiste William Giauque et le physicien Peter Debye ont proposés d'utiliser cette méthode pour obtenir des températures très basse, en utilisant le principe de l'aimantation et désaimantation adiabatique [5].

I.1.2. Principe de l'effet magnétocalorique (EMC)

L'effet magnétocalorique est considéré comme le résultat du changement de l'entropie magnétique du solide dû aux couplages entre les moments magnétiques et le champ magnétique extérieur. L'entropie totale d'un solide (matériau magnétique) se décompose en trois parties. Premièrement, il y a l'entropie magnétique S_m provenant de la distribution des spins dans le matériau. Deuxièmes, l'entropie du réseau S_r qui provient de la présence de phonons thermiques et finalement l'entropie électronique S_e qui provient des électrons à très faible pour les matériaux isolants.

L'entropie du réseau et l'entropie électrique sont indépendantes du champ magnétique H appliqué, contrairement à l'entropie magnétique qui dépend fortement du champ magnétique H [7]. Elle est donnée par :

$$S(H, T) = S_m(H, T) + S_r(T) + S_e(T) \quad (\text{I-1})$$

Avec :

T température du matériau et H champ magnétique appliqué.

L'application d'un champ magnétique élevé, permet d'aligner les moments magnétiques et s'orienter dans la même direction que le champ magnétique appliqué, conduisant à une réduction de l'entropie magnétique dans le solide (ordre magnétique).

Dans des conditions adiabatiques, l'entropie totale doit rester constante, la diminution de l'entropie magnétique est compensée par l'augmentation de l'entropie atomique (l'apparition d'un désordre dans les arrangements atomiques), c'est-à-dire d'un échauffement par aimantation adiabatique ainsi en l'absence de champ magnétique, favorise le désordre des moments magnétiques au détriment des arrangements atomiques et se traduira par la diminution de la température du matériau : c'est le refroidissement par désaimantation adiabatique (voir figure (I.1)) [1,4].

L'EMC est caractérisé principalement par les deux quantités thermodynamiques ΔT_{ad} et ΔS_m de la température, illustrées sur la figure (I.2) pour deux variations de champ H_1 et H_2 avec $H_2 > H_1$. en fonction de l'évolution de l'entropie totale S .

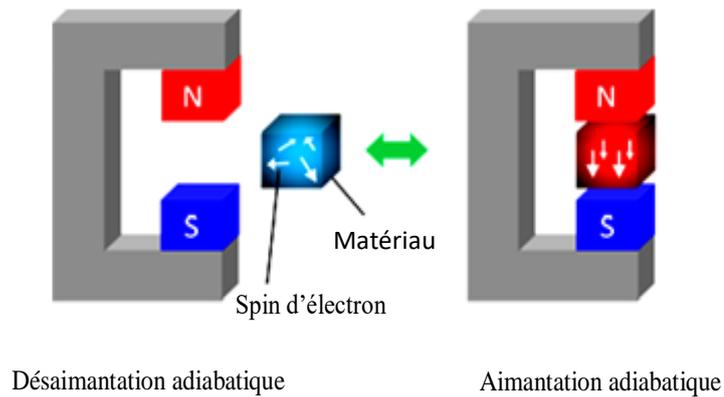


Figure I.1 : Schéma de principe de l'EMC [2].

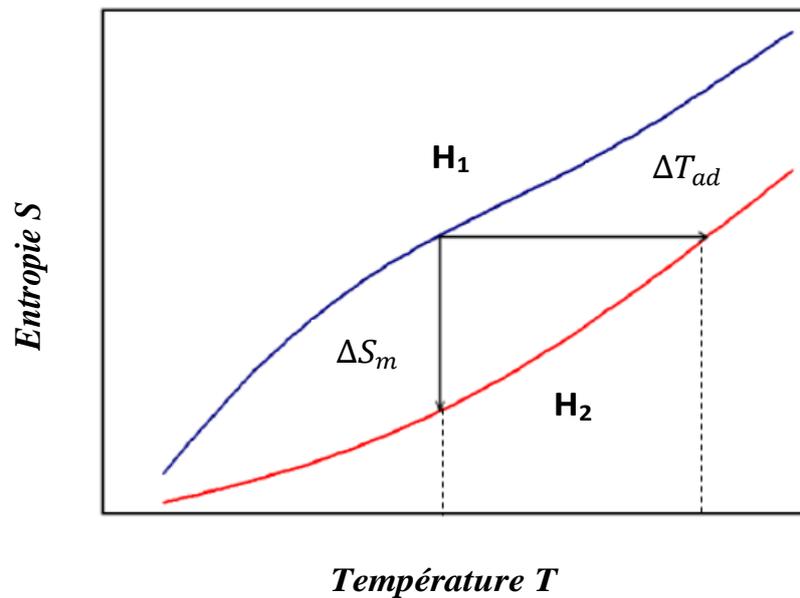


Figure I.2 : Evolution de l'entropie magnétique en fonction de la température pour deux variations de champ H_1 et H_2 avec $H_2 > H_1$.

- 1^{er} quantité (La variation adiabatique de température) ΔT_{ad} : est la différence entre la température de l'état final et celle de l'état initial dans des conditions adiabatiques (entropie constante).
- 2^{eme} quantité (La variation isotherme d'entropie magnétique) ΔS_m : est obtenue en faisant la différence entre les valeurs d'entropie de l'état final et de l'état initial de tout processus isotherme.

I.1.3. Approche thermodynamique

Pour comprendre l'origine physique de l'effet magnétocalorique, il est utile de rappeler les propriétés thermodynamiques d'une substance magnétique plongée dans un champ magnétique [6].

Un système thermodynamique peut être caractérisé par des variables d'états peuvent être extensive (proportionnelle à la taille du système) comme l'énergie interne U , le volume V , l'entropie S , l'énergie libre F et G l'énergie libre de *Gibbs* ou extensive (indépendante de la taille du système) telles que la pression P , la température T , l'aimantation M , et le champ magnétique extérieur H .

Le potentielle de *Gibbs* adaptée à la description de l'état d'un matériau magnétique placé dans un champ magnétique est s'écrit en fonction de l'entropie, du volume V et du champ magnétique H .

$$G(P, H, T) = U + PV - \mu_0 HM - TS \quad (\text{I-2})$$

La différentielle de G est donnée par (I-3) et la différentielle totale de G est donnée par (I-4) :

$$dG(P, H, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{H,T} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{P,T} dH + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H} dT \quad (\text{I-3})$$

$$dG(P, H, T) = dU + PdV - \mu_0 HdM - TdS + VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (\text{I-4})$$

D'après le premier principe de la thermodynamique $dU(P, H, T) = TdS - PdV + \mu_0 HM$

Ainsi, l'équation (I-4) se réduit à (I-5) :

$$dG(P, H, T) = VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (\text{I-5})$$

L'identification des deux équations (I-3) et (I-5) permet d'exprimer les variables extensives d'un matériau magnétique données par les équations ci-dessous :

$$V(P, H, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{H,T} \quad (\text{I-6})$$

$$\mu_0 M(P, H, T) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{P,T} \quad (\text{I-7})$$

$$S(P, H, T) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H} \quad (\text{I-8})$$

Les matériaux étant généralement à l'état solide, on peut négliger tout effet dû au volume et à la pression. Par dérivation de l'aimantation par rapport à la température, et identification de la double différentielle.

On obtient la relation de *Maxwell* :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (\text{I-9})$$

Comme précisé précédemment, l'entropie totale est considérée comme la somme de trois contributions. En première approximation S_r et S_e ne dépendent pas du champ magnétique H , donc (I-9) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (\text{I-10})$$

D'où

$$\Delta S_m(T, H_1 - H_2) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{I-11})$$

Pour une variation du champ appliqué $\Delta H = H_2 - H_1$, et à température constante T la quantité $\Delta S_m(T, \Delta H)$ est appelée la variation de l'entropie magnétique isotherme est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. L'effet magnétocalorique dépend de la nature de la transition magnétique dans le matériau, on distingue en effet deux cas de transition de phase : la transition de phase dite du « première ordre » lorsque l'aimantation du matériau présente une discontinuité au voisinage de la température de changement de phase, et évolue de façon brusque avec la température mais sur une faible plage de température et la transition de phase dite du « second ordre » qui est l'inverse du premier ordre, dans le cas où l'aimantation varie lentement dans la phase de transition (plus douce) et la variation d'entropie est plus faible, mais par contre sur une plage de température plus large au voisinage de cette température critique, les variations d'aimantation sont très importantes et se traduisent par de fortes évolutions de l'entropie magnétique (voir figure (I.3)) [4].

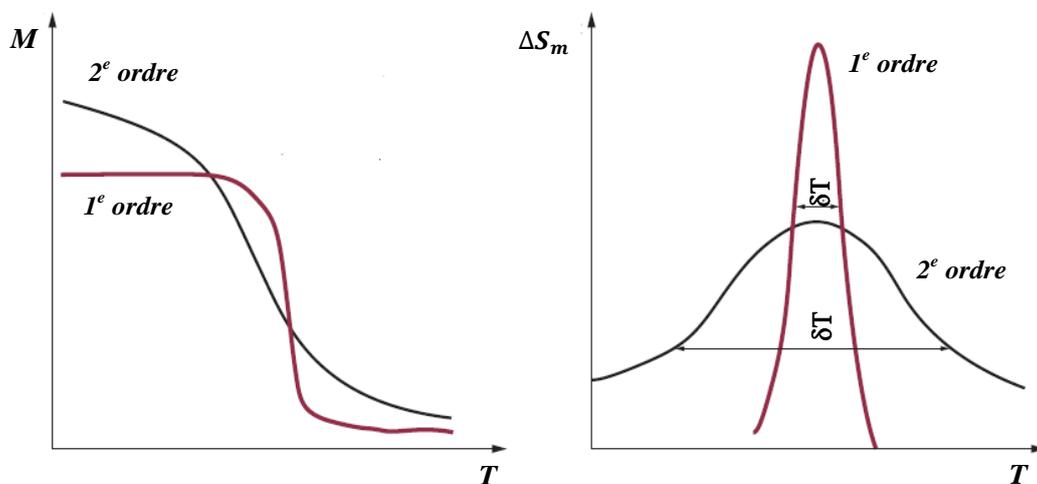


Figure I.3 : *Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique [8].*

L'entropie $S(P, H, T)$ est une fonction d'état. En considérant une transformation réversible isobare (P constante), sa différentielle s'écrit sous la forme :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (\text{I-12})$$

Le second principe de la thermodynamique pour une transformation réversible s'explique par :

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H = \frac{C_{P,H}}{T} \quad (\text{I-13})$$

$C_{P,H}$ Étant la chaleur spécifique à pression constante.

D'après les deux équations (I-9) et (I-13), l'expression de (I-12) se réécrit :

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{I-14})$$

Sous conditions adiabatiques $dS = 0$, on extrait l'expression de la variation de température adiabatique à pression constante :

$$dT = \mu_0 \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{I-15})$$

$$\Delta T_{ad}(T, H_2 - H_1) = - \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{I-16})$$

Ainsi, l'effet magnétothermique dépend directement de la variation de l'aimantation et du champ appliqué. En revanche, l'analyse des deux équations (I-11) et (I-16) fournit des indications sur les propriétés magnétocaloriques à partir de deux grandeurs thermodynamiques ΔS_m et ΔT_{ad} d'un matériau magnétique [4].

I.2. Application de l'EMC à la production du froid

La réponse d'un matériau magnétothermique à un champ magnétique (aimantation/désaimantation) est similaire à la réponse d'un gaz à une compression ou une détente. Une analogie entre la réfrigération à compression conventionnelle et la réfrigération magnétique est décrite par la figure (I.6).

Dans la réfrigération à compression, le gaz réfrigérant est comprimé et sa température augmente. La chaleur induite est alors évacuée vers la source chaude. Lors de sa détente le gaz réfrigérant se refroidit permettant ainsi d'absorber la chaleur de la source froide ou de l'espace à refroidir, c'est le cycle de fonctionnement de la réfrigération conventionnelle à compression. Ce cycle se reproduit n fois pendant la durée de fonctionnement, on peut reproduire ce cycle en remplaçant le gaz par le matériau magnétothermique et les phases compression / détente par les phases aimantation / désaimantation. Ainsi, la répétition du

cycle d'aimantation et de désaimantation jointe aux échanges thermiques avec les sources chaudes et froides appropriées remplace le fonctionnement du compresseur rencontré dans les systèmes conventionnels [8].

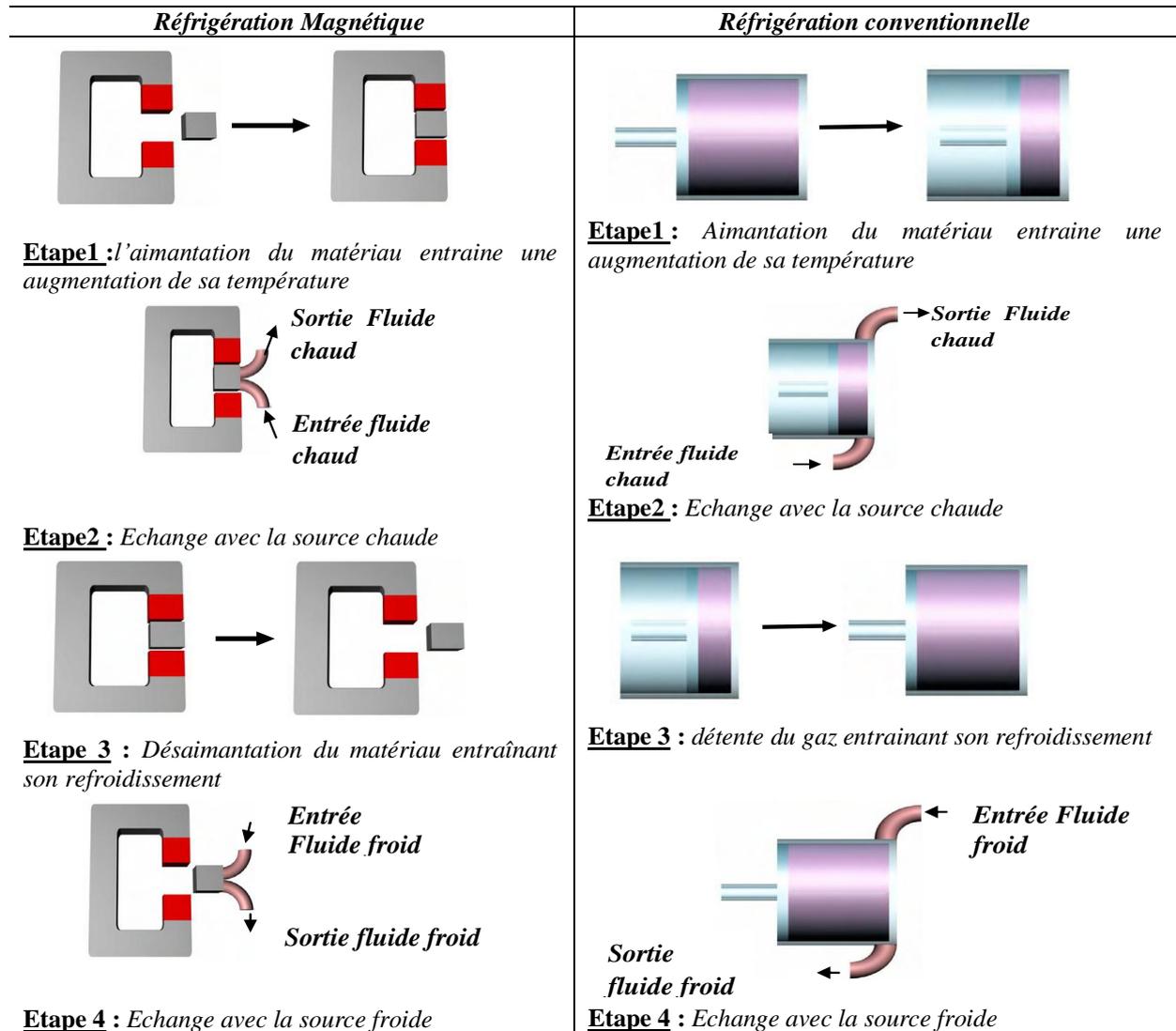


Figure I-4 : Analogie entre un cycle thermomagnétique et un cycle thermodynamique classique [2].

I.2.1. Cycles de réfrigération magnétique

Afin de produire des écarts de température plus élevés le système doit fonctionner selon un cycle magnétique de réfrigération. En effet l'effet magnétocalorique n'est pas suffisant pour atteindre des écarts de température élevés entre source chaude et source froide [4]. Plusieurs types de cycles sont applicables à la réfrigération magnétique, avec leurs équivalents dans la thermodynamique conventionnelle. Parmi ceux-ci, nous pouvons distinguer : les cycles de Carnot, de Stirling, d'Ericsson ou de Brayton et le cycle magnétique d'AMRR [2].

a). *Cycle magnétique d'Ericsson*

Ce cycle permet d'avoir un écart de température entre les sources de chaleur qui est indépendant de la différence adiabatique de température. Le découplage de l'écart de température avec ΔT_{ad} est réalisé par réchauffage ou refroidissement du matériau lors de la circulation du fluide a champ constant [5], il est constitué de deux processus isothermes (Température constante) et deux processus iso-champs (champ magnétique constant) [8].

Il se décrit de la façon suivante :

- **Aimantation isotherme** : Le matériau passe du champ magnétique H_0 au champ H_1 (avec $H_0 < H_1$), celui-ci cède alors une quantité de chaleur au fluide caloporteur en contact avec la source chaude.
- **Refroidissement iso champ** : Le matériau reste aimanté et échange un flux de chaleur avec le fluide chaud en contact et se refroidit.
- **Désaimantation isotherme** : Le matériau se refroidit et capter une quantité de chaleur au fluide caloporteur avec lequel il est en contact venant à la source froide.
- **Réchauffement iso champ** : Le matériau est mis en contact avec le fluide de la source froide et prélève de la chaleur à celui-ci [7].

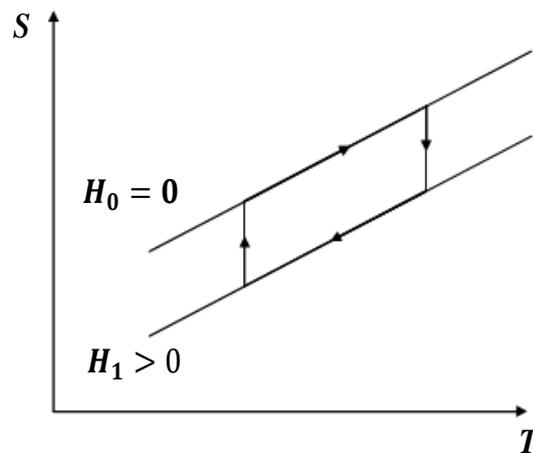


Figure I.5 : Cycle magnétique d'ericsson [2].

b). *Cycle magnétique de Brayton*

Cycle de Brayton est quant à lui constitué de deux iso champs et de deux étapes adiabatiques, ce cycle fonctionne avec une source chaude et une source froide.

- **Aimantation adiabatique** : le matériau s'échauffe instantanément sans échanger de chaleur avec l'extérieur et sa température augmente.
- **Refroidissement iso champ** : Le matériau reste aimanté et cède de la chaleur à la source chaude, ce qui le refroidit.
- **Désaimantation adiabatique** : Le matériau se refroidit instantanément (la température du matériau diminue) sans échanger de chaleur avec l'extérieur.
- **Réchauffement iso champ** : Le matériau se réchauffe iso-champ en prenant de la chaleur du fluide caloporteur [2,5].

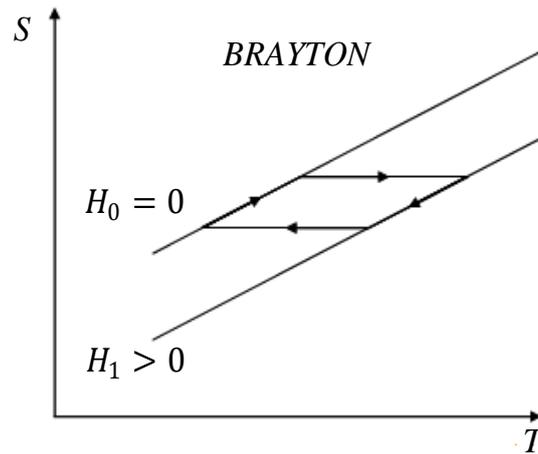


Figure I.6 : Cycle magnétique de brayton [2].

c). Cycle magnétique de Stirling

Cycle magnétique de *Stirling* est similaire au cycle d'*Ericsson* à la différence que le réchauffement et le refroidissement se font à iso aimantation au lieu d'être à iso champ.

En 1966, lors de ses recherches sur la RM à température ambiante, *J.R Van Geuns* proposa un cycle basé sur le cycle de *Stirling*, dit à régénération, appliqué aux basses températures. L'idée était de soumettre le matériau actif à un champ magnétique en fonction d'un cycle fluide ; créant ainsi un gradient de température entre la source chaude et froide et permettant d'atteindre des températures plus basses (*Brown, 1977*) [2].

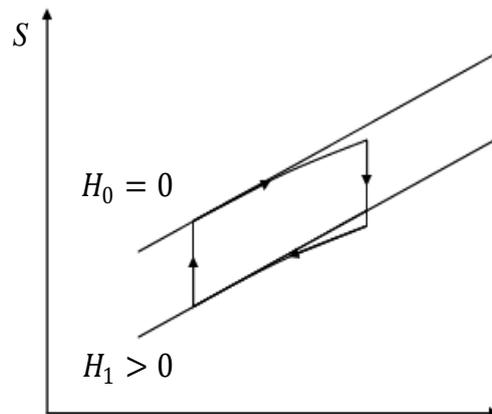


Figure I.7 : Cycle magnétique de stirling [7].

d). Cycle magnétique de Carnot

Cycle de *Carnot* est composé de processus isentropiques et isothermes, il permet d'obtenir la meilleur efficacité possible, mais la mise en œuvre de ce cycle est complexe et difficile par ce qu'elle nécessite l'utilisation de quatre amplitude différentes de champ magnétique.

- Aimantation adiabatique : Le matériau s'échauffe instantanément (aimanté) sans échanger de chaleur avec l'extérieur.

- **Aimantation isotherme** : Le champ magnétique appliqué est augmenté (la température est maintenue constante), toute la chaleur produite précédemment est cédée à la source chaude.
- **Désaimantation adiabatique** : Le matériau se refroidit instantanément sans échanger de chaleur avec l'extérieur.
- **Désaimantation isotherme** : Le matériau absorbe la chaleur en provenance de la source froid [2,5].

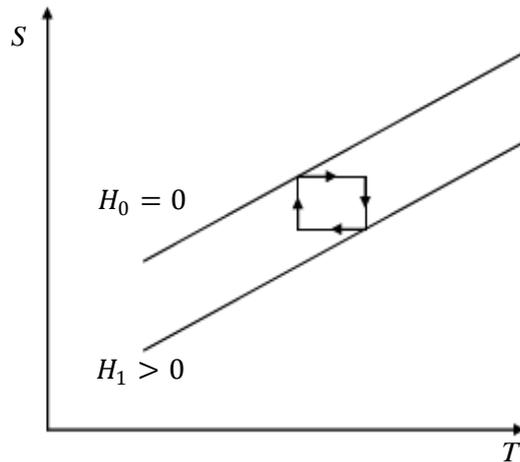


Figure I.8 : Cycle magnétique de Carnot [2].

e). Cycle magnétique de Réfrigération par Régénération Magnétique Active (AMRR : Active Magnetic Regenerative Refrigeration)

Le cycle magnétique de Réfrigération par Régénération Magnétique Active (AMRR) est le cycle magnéto thermodynamique le plus efficace pour un réfrigérateur magnétique opérant à température ambiante [5]. Cette réfrigération magnétique active à régénération a été décrite dans les années 80 par *Barclay* et aujourd'hui le système *RM* le plus employé. En atteignant des différences bien plus importantes que la variation de la température adiabatique. La majorité des réfrigérateurs magnétiques conçus durant ces dernières années utilisent ce type de cycle.

La réalisation d'un cycle AMRR repose sur trois composants principaux figure (I.9) :

- Une source de champ magnétique,
- Un matériau réfrigérant (solide), joue simultanément le rôle de régénérateur
- Un fluide caloporteur pour le transfert thermique [1].

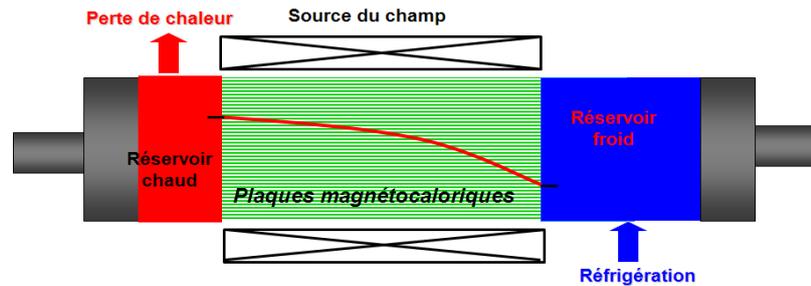


Figure I.9 : Principe de la réfrigération magnétique à base du cycle AMRR [1].

Ce cycle est composé de quatre étapes principales :

- **Aimantation adiabatique** : Le matériau est aimanté et sa température augmente
- **Refroidissement iso champ** : Chaque tranche de matériau se refroidit iso champ en rejetant de la chaleur au fluide caloporteur
- **Désaimantation adiabatique** : Le champ appliqué au matériau diminue et la température du matériau magnéto-calorique diminue aussi
- **Réchauffement iso champ** : Chaque tranche de matériau se réchauffe iso champ par le fluide provenant des tranches adjacentes à un niveau de température supérieur [5].

Le comportement d'un régénérateur qui fonctionne d'après un cycle d'AMRR est représenté dans la figure (I.10), on voit le comportement du régénérateur à gauche et la distribution de température à droite.

- ✓ **Dans la première partie** : Nous pouvons observer l'aimantation adiabatique du matériau solide ($B=B_{max}$) à partir d'un état initial où tout le système est à température initiale ambiante T_a . Chaque point du régénérateur voit sa température augmenter de suite à l'application du champ magnétique.
- ✓ **La deuxième étape** : Voit l'écoulement du fluide de la source froide vers la source chaude. Dans cette étape la chaleur de l'aimantation est transportée par le fluide circulant de la source froide à la source chaude et un gradient thermique est créé le long du régénérateur.
- ✓ **Dans la troisième étape** : le champ magnétique est enlevé ($B=0$) chaque point du régénérateur voit sa température baisser de ΔT suite à la désaimantation.
- ✓ **Dans la dernière étape** : Le cycle d'écoulement du fluide a lieu de la source chaude vers la source froide. Le fluide circulant de la source chaude à la source froide cède sa chaleur au régénérateur et sort à température ($T_a - \Delta T$) inférieure à la température initiale du côté froide. Le gradient est amplifié et le cycle revient alors à la première étape. Le gradient est déjà formé dans le régénérateur et le prochain cycle va amplifier de nouveau le gradient de température [5].

Donc, le rendement et l'efficacité d'un système opérant avec un cycle AMRR dépendent du matériau, du fluide, de la source de champ et du cycle magnétothermique.

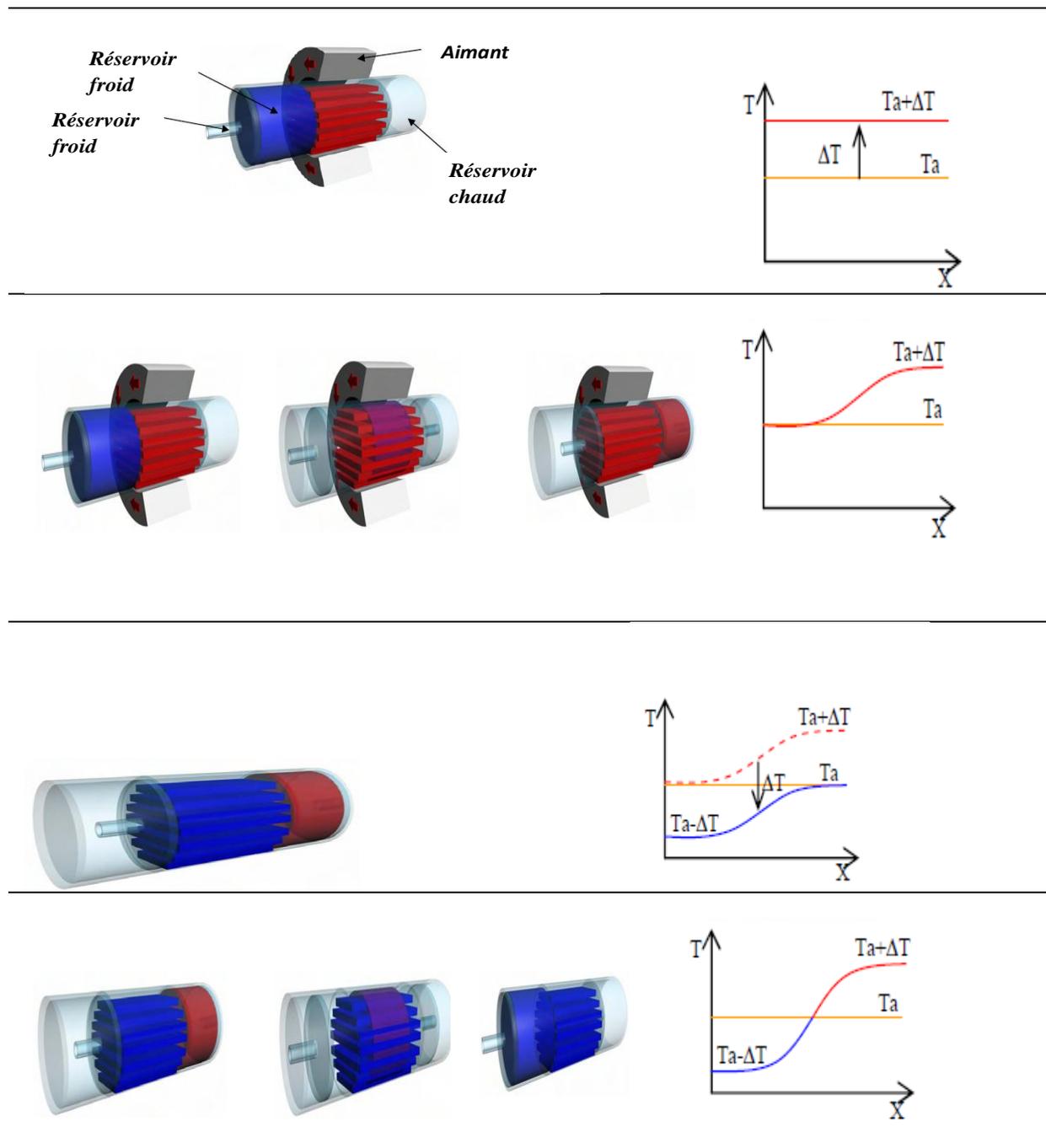


Figure I.10 : Représentation du cycle AMRR et du profil de température associé le long du matériau [8].

❖ Critères d'efficacité de l'AMRR

Un système performant doit présenter quelques caractéristiques telles que :

- ✓ Une forte variation d'entropie magnétique du matériau afin de disposer d'une forte puissance frigorifique.
- ✓ Un fort effet magnéto-calorique (*EMC*).
- ✓ Une température de *Curie* proche de la source froide.

- ✓ Une forte capacité thermique massique pour réduire les oscillations en température lors des alternances des débits du fluide.
- ✓ Une conductivité thermique élevée dans le sens des échanges avec le fluide et faible dans les autres directions afin de limiter les pertes par diffusion.
- ✓ Une faible porosité (volume nul).
- ✓ Une faible rugosité du matériau et une faible viscosité du fluide pour réduire les pertes de charge de l'écoulement.
- ✓ Un fort coefficient d'échange thermique afin d'avoir le maximum d'échange possible entre le matériau magnétique et le fluide [8].

I.2.2. Coefficient de performance (COP)

Pour définir et évaluer l'efficacité des cycles présentés ci-dessus, il est nécessaire d'introduire un coefficient de performance, le *COP*. Il est équivalent à la quantité d'énergie récupérée par rapport à la quantité d'énergie fournie.

Le coefficient de performance prend en considération seulement ces transferts. Toutes les pertes du système sont négligées. Dans le cas de la réfrigération, le *COP* se décrit suivant l'équation suivante :

$$COP_{froid} = \frac{Q_{absorbée}}{W_{fourni}} = \frac{Q_f}{W} \quad (I-17)$$

Dans le cas du chauffage, l'équation (I-17) s'écrit :

$$COP_{chaud} = \frac{Q_{cédée}}{W_{fourni}} = \frac{Q_c}{W} \quad (I-18)$$

Dans les cas où la variation d'entropie magnétique est constante en fonction de la température (matériau idéal décrit précédemment), le coefficient de performance est alors maximal. La chaleur cédée ou absorbée se définit comme le produit de la température par la variation d'entropie. On se retrouve dans la configuration du cycle de *Carnot* décrite précédemment, le *COP* est alors appelé coefficient de *Carnot* [7] :

$$COP_{froid\text{e-théorique}} = \frac{Q_{froid}}{W_{fourni}} = \frac{T_f \Delta S_m(T_f, \Delta B)}{T_c \Delta S_m(T_c, \Delta B) - T_f \Delta S_m(T_f, \Delta B)} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad (I-19)$$

I.3. Conclusion

Dans ce chapitre on a cité quelques notions cruciales sur la réfrigération magnétique qui permette de réaliser des systèmes à haute efficacité énergétique tout en ayant un impact environnemental faible. Cette dernière s'organise pour la caractérisation des nouveaux matériaux magnétique et de leur caractérisation présentant des propriétés magnétocaloriques élevée qui seront détaillés dans le chapitre suivant.

Références

- [1] Balli Mohamed et al. *Le renouveau de la réfrigération magnétique. Revue Générale du Froid* 102.1121 : 45-54, 2012.
- [2] Legait Ulrich. *Caractérisation et modélisation magnétothermique appliquée à la réfrigération magnétique*. Diss. Université de Grenoble, 2011.
- [3] Bouchard Jonathan. *Étude numérique de l'influence de la démagnétisation sur l'effet magnétocalorique du gadolinium pur*. Diss. Université du Québec à Trois-Rivières, 2005.
- [4] Khadechi-Haj Khlifa Sonia. *Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures iso types de Mn (Fe, Co) P*. Diss. Grenoble Alpes, 2016.
- [5] Lionte Sergiu. *Caractérisation, étude et modélisation du comportement thermomagnétique d'un dispositif de réfrigération magnétique à matériaux non linéaires et point de Curie proche de la température ambiante*. Diss. Université de Strasbourg, 2015.
- [6] Roudaut Julien. *Modélisation et conception de systèmes de réfrigération magnétique autour de la température ambiante*. Diss. Université de Grenoble, 2011.
- [7] Matte Dominique. *Effet magnétocalorique dans des couches minces de doubles pérovskites ferromagnétiques*. Diss. Université de Sherbrooke, 2015.
- [8] Bouchekara Housseem Rafik El-Hana. *Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.

Chapitre II

Matériaux et méthodes de calculs

*C*hapitre II

Matériaux et méthodes de calculs

La Physique des Matériaux est une science qui s'est avérée indispensable ainsi les phénomènes magnétiques ont toujours attirés l'attention de l'homme, cela est dû à leur action à distance la croissance pour leurs applications dans les différents domaines est l'intérêt pour l'étude du magnétisme qui est la conséquence des mouvements des électrons gravitant autour du noyau des atomes et des matériaux magnétiques [1] comme le gadolinium (*Gd*) présentant un effet magnétocalorique dit « *géant* » et permettant des applications sur des plages de températures et de puissances très intéressantes [2] et les alliages *Heusler* présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles comme une température de *Curie* élevée et les calculs des aimantation qui proviennent d'une approximation s'applique sur différents modèles en mécanique statistique connu par la méthode de champ moyen.

II.1. Magnétisme

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement, trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau [3].

Du point de vue du magnétisme coopératif, les matériaux magnétiques se divisent en deux grandes familles l'une non ordonnés et l'autre ordonnés.

La première famille correspond au magnétisme non coopératif, catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétismes et les paramagnétismes, la seconde au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétismes, les antiferromagnétismes et les ferrimagnétismes (voir figure (II.1)) [4].

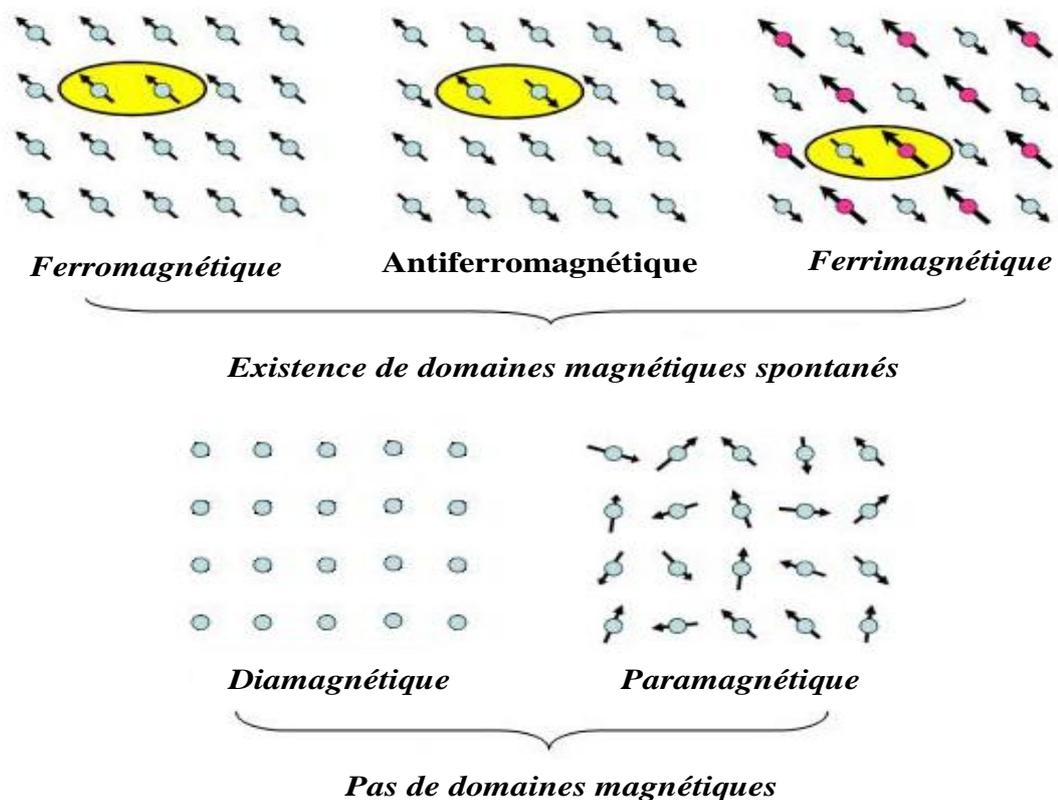


Figure II.1 : Classification des matériaux magnétiques [4].

II.1.1. Magnétisme non-coopératif (matériaux magnétiques non ordonnés)

Dans ce types de matériaux, l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange qui est responsable de l'ordre magnétique, donc ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique. On distingue les diamagnétismes et les paramagnétismes [4].

a). Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportent pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ magnétique, ils acquièrent une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué.

L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se d'écrire par application de la loi de *Lenz*.

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité négative ($|\chi|$ de l'ordre de 10^{-5} et 10^{-6}) et extrêmement de faible amplitude en valeur absolue.

Le bismuth (*Bi*), le mercure (*Hg*) et l'argent (*Ag*) sont des exemples de matériaux diamagnétiques [4].

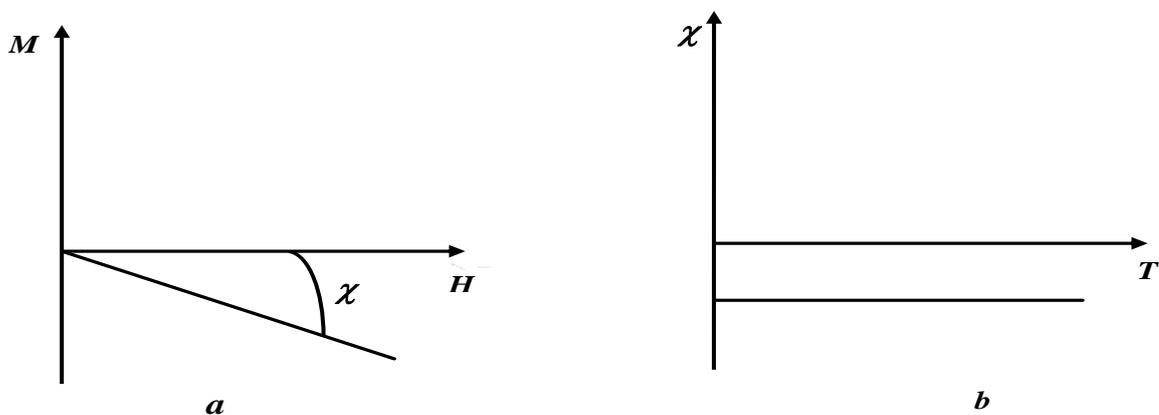


Figure II.2: (a) variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique, (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique, pour une substance diamagnétique

b). Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul (ces moments magnétiques n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction) en absence de champ appliqué.

A température ambiante, l'agitation thermique est supérieure à l'interaction d'échange, ce qui entraîne un état désordonné des moments magnétiques atomiques [4]. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ ce qui provoque une augmentation d'aimantation à l'intérieur du matériau « aimantation induite » [1], cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée (une aimantation moyenne inversement proportionnelle à la température) (voir figure (II.3.a)). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction de champ deviennent de plus en plus linéaires.

La susceptibilité initiale positive est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à la température ambiante, dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de *Curie* (voir figure (II.3.b)) [2].

L'aluminium (*Al*), le manganèse (*Mg*) et le tungstène (*W*) sont des exemples de matériaux paramagnétiques [3].

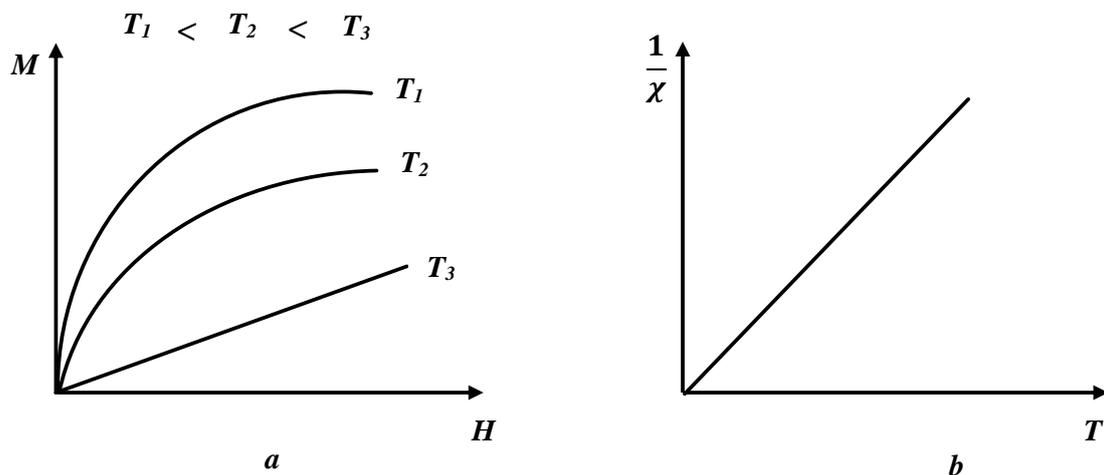


Figure II.3 : Paramagnétisme : (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (b) Variation thermique de $1/\chi$.

II.1.2. Magnétisme coopératif (matériaux magnétiques ordonnés)

Certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané, c'est-à-dire que même en l'absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques atomiques sont arrangés de façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange. Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme) et antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme).

a). Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétisme, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange.

En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent spontanément dans des domaines appelés «domaines magnétiques» ou «domaines de Weiss», ils peuvent mesurer jusqu'à 1mm . A l'intérieur d'un domaine tous les moments magnétiques atomiques sont maintenus parallèles par les forces d'échange de telle sorte que chaque domaine se présente comme un petit volume aimanté à saturation avec une orientation différente de celles de ces voisins de telle sorte que l'aimantation globale de l'échantillon peut être nulle.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ [4]. Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique très grande lorsque la température est inférieure à la température de Curie. Cependant, à haute température, au-dessus de la température de Curie, la susceptibilité sera similaire à celle d'un matériau paramagnétique à cause de l'agitation thermique (voir figure (II.4. b, c)) [5].

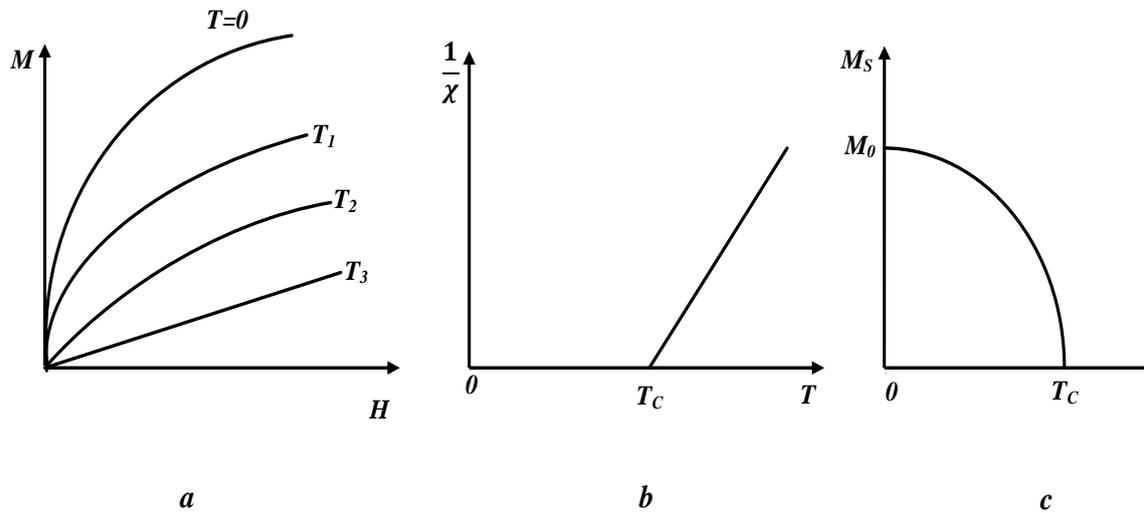


Figure II.4 : Ferromagnétisme (a) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$); (b) Variation thermique de $1/\chi$; (c) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

b). Ferrimagnétisme

Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau, en dessous de la température d'ordre T_c (température de Curie) on a un comportement du ferromagnétisme, par contre, Au-dessus de ce dernier l'ordre magnétique est perdu (les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement) [4] dans ce cas on découvre un comportement paramagnétique [1] comme le montrent les figures (II.5.a) et (II.5.c).

Pour les ferrimagnétiques l'évolution de $1/\chi$ présente une augmentation rapide au voisinage de la température de Curie (voir figure (II.5.b)) [6].

En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétisme, toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement ce qui réduit l'aimantation dans ce cas on découvre un comportement paramagnétique [1].

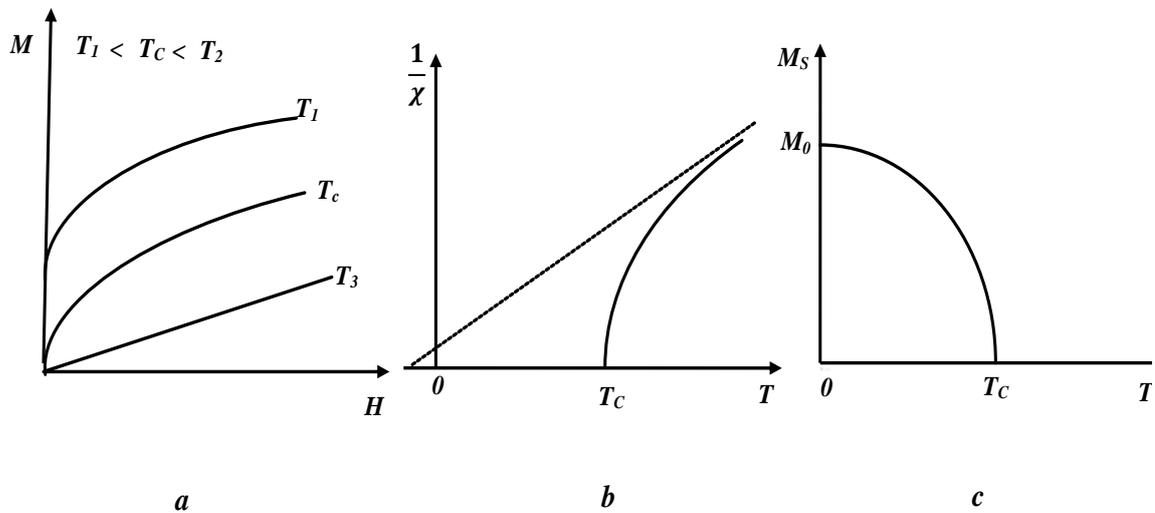


Figure II.5 : *Le ferrimagnétisme : (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (b) Variation thermique de $1/\chi$; (c) Variation thermique de l'aimantation spontané.*

c). Antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement [4]. Les atomes concernant ce type de matériaux possèdent des moments magnétiques atomiques, égaux, et se disposent suivant un mode antiparallèle.

L'arrangement antiparallèle des moments individuels est le résultat de couplage antiferromagnétique, celui-ci s'oppose à l'effet du champ appliqué qui a tendance à rendre les moments parallèles [1].

Les interactions entre les atomes voisins appelées interactions d'échange négatives sont la cause d'un arrangement antiparallèle des moments sans la présence d'un champ magnétique extérieur [5].

Ce type de comportement magnétique présente une susceptibilité positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques [3], mais contrairement à ce dernier, l'inverse de la susceptibilité en fonction de la variation thermique pour des substances *poly-cristalline* présente un minimum à une température dite température de Néel (voir figures (II.6.b) et (II.6.a)).

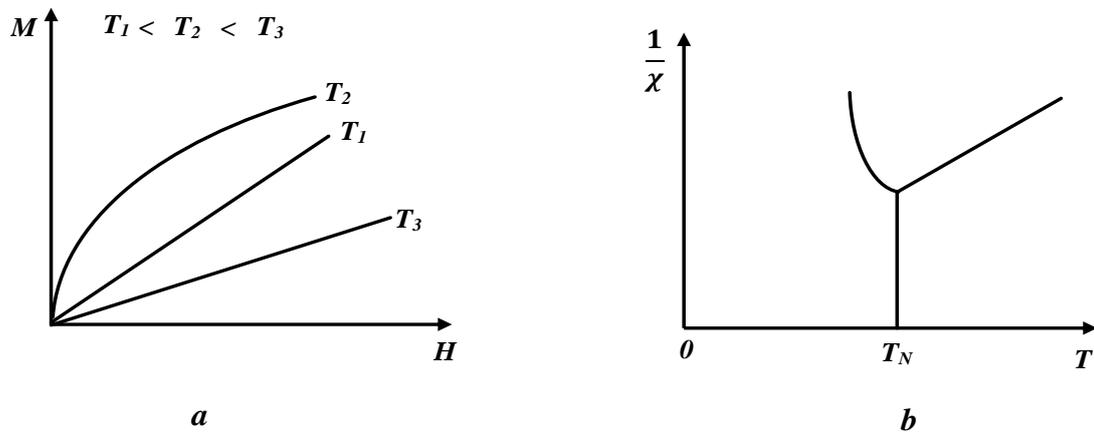


Figure II.6 : Antiferromagnétisme : (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (b) Variation thermique de $1/\chi$.

II.2. Matériaux magnétocaloriques

Pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante, le matériau doit présenter un *EMC* géant autour de cette température, pour obtenir les meilleures valeurs d'effet magnétocalorique [7]. Il constitue le cœur du réfrigérateur magnétique.

Un matériau magnétocalorique pour être considéré performant pour la réfrigération magnétique doit posséder plusieurs caractéristiques, comme :

- ✓ Une température de *curie* proche de la température d'utilisation en fonction de l'application visée.
- ✓ Une variation de la température et d'entropie importante pour des valeurs basses de l'intensité de champ magnétique.
- ✓ Une plage large de variation d'entropie et de température.
- ✓ Des valeurs très faibles ou nulles de l'hystérésis thermique et magnétique.
- ✓ Une conductivité thermique adaptée pour assurer un gradient thermique au sein du régénérateur.
- ✓ Une résistivité électrique élevée pour limiter les courants de *Foucault*.
- ✓ Des bonnes caractéristiques technico-économiques (coûts de fabrication bas, abondance et disponibilité, ...etc.).

La matrice solide (le régénérateur) peut avoir différentes configurations en fonction de chaque type de prototype. Il existe des géométries constituées des poudres de matériau, des géométries à cylindre de matériau à milieu continu (*MMC*), des géométries à plaque perforées et des géométries à plaque parallèles.

La figure (II.7) illustre les différentes configurations [8].

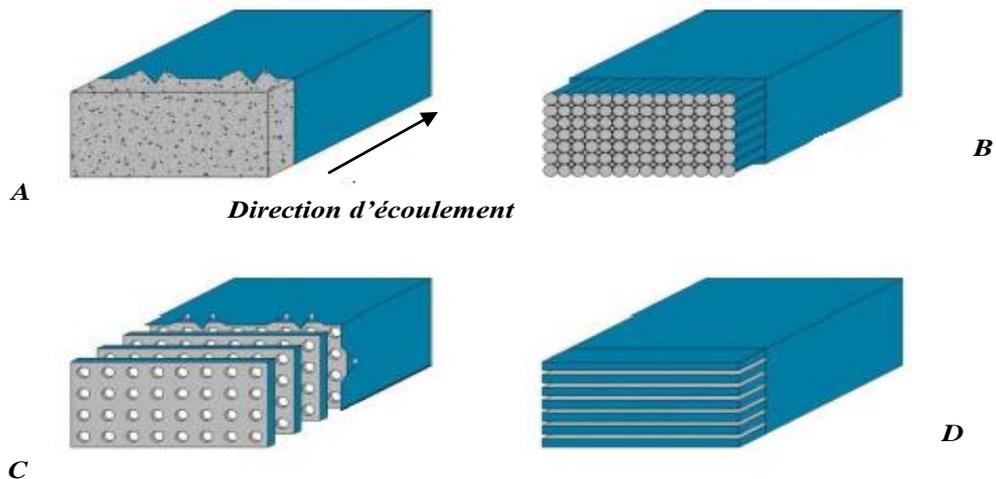


Figure II.7 : Différent configuration des géométries de régénérateur. (a) géométrie constituée de poudre des MMC, (b) géométrie à cylindre, (c) géométrie à plaque perforées, (d) géométrie à plaque parallèles [2]

La plupart des matériaux sont des terres rares, soit pures ou combinés dans des alliages. La référence en la matière est le *Gd*, élément présentant une transition magnétique de second ordre à 294K.

Son effet magnéto-calorique associé, est d'environ $2K.T^{-1}$. Issu des terres rares, ce matériau possède plusieurs qualités, la première étant qu'il est le seul élément disponible à l'état pur à posséder un *EMC* si important de plus, sa facilité de mise en forme (plaques, sphères) en fait un candidat idéal pour les recherches sur la *RM*. Il a été exploité dans toutes les premières réalisations pour démontrer la faisabilité de la réfrigération magnétique, comme seul matériau disponible sur le marché et très cher (4000Euro/kg), cela limite son utilisation pour les applications publiques et pour concurrencer les systèmes classiques de réfrigération [9,10].

Cependant, le *Gd*, comme certains éléments issus des terres rares, est un élément naturel qui est disponible en faibles quantités ; les réserves mondiales estimées avoisinent les 1000T. A la vue du potentiel du marché de la réfrigération, ces ressources ne peuvent pas subvenir à une demande importante. C'est pourquoi la recherche sur la découverte, la synthèse et la mise en forme de nouveaux matériaux à *EMC* géant est en plein essor.

Une liste de quelques matériaux à *EMC* géant autour de la température ambiante sont décrit dans le Tableau (II.1).

Tableau II.1 Caractéristiques de quelques matériaux à EMC géant autour de T_c [7]

Matériau magnétique	T_c (K)	ΔH (T)	ΔS_m (JKg ⁻¹ K ⁻¹)	EMC(K)
	294	2	4.3	4.8
GD		0.8		1.5
		0.5		0.9
Gd _{0.83} Dy _{0.13}	278	2	4	
MnAs _{1-x} Sb _x				
X=0	318	2	31	4.8
X=0.1	283	2	24	5.7
X=0.25	230	2	18	-
MnFeP _{1-x} As _x				
X=0.55	300	2	14.5	6
X=0.50	282	2	16.5	-
Ni _{52.6} Mn _{23.1} Ga _{24.3}	300	5	18	-
Gd ₅ (Ge _{0.5} Si _{0.5}) ₄	276	2	14	7.4
Fe ₄₉ Rh ₅₁	313	2	12	8.4
Fe ₄₉ Rh ₅₁	316	2	22	12.9
Fe _{1.75} Rh _{0.25}	310	2	1.4	1
La(Fe _{0.89} Si _{0.11}) ₁₃ H _{1.3}	291	2	24	6.9

II.2.1. Alliages Heusler

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découvert de *Fritz Heusler*, où un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants.

Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages *Heusler* [1].

La figure (II.8) montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

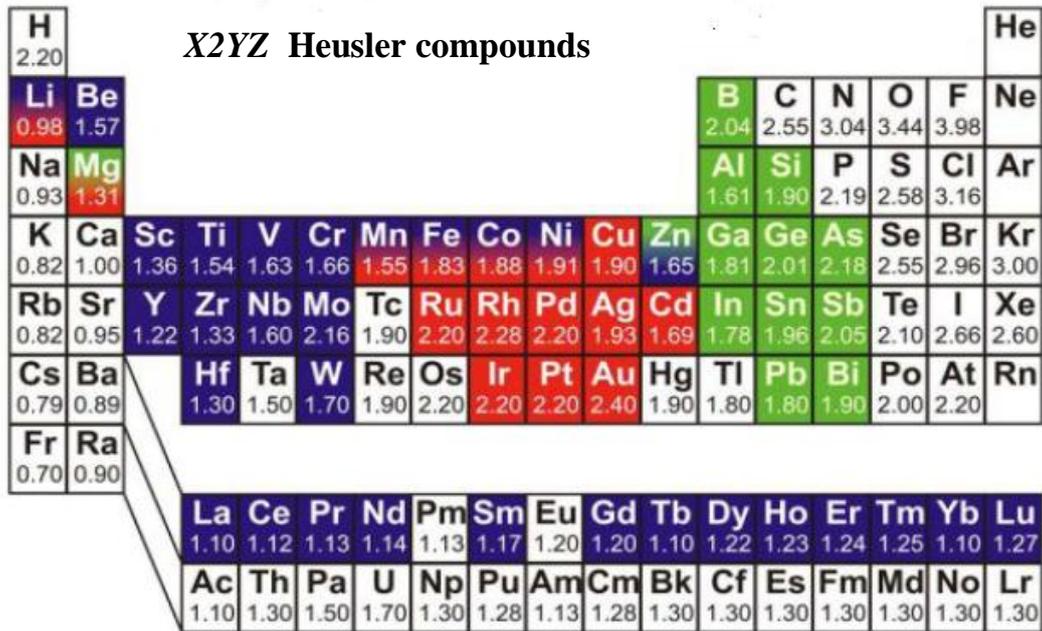


Figure II.8 : Tableau périodique des éléments . Un grand nombre d'alliages Heusler peut être Formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [3].

Les alliages Heusler se décompose on plusieurs types figure (II.9) :

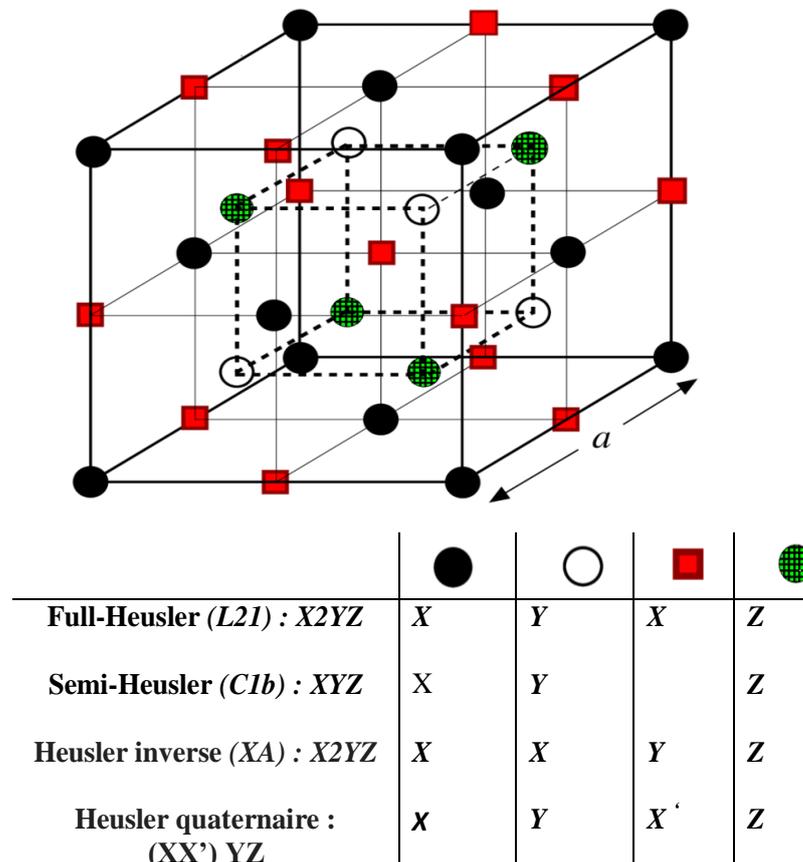


Figure II.9 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [11].

a). Alliages full-Heusler

Les alliages *Full-Heuses* ou *Heusler* ont la formule générale X_2YZ , souvent les métaux de transition sont X et Y , où l'élément de group *III, IV, V* dans le tableau périodique représente Z . Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux [1] ainsi l'emplacement de l'atome double X , se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes *III, IV, V*, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co_2MnSi [10,12].

Selon le groupe d'espace $Fm-3m$ (groupe d'espace N 225) les alliages *Heusler* de type X_2YZ se cristallisent avec Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) comme prototype, la position 8c (1/4,1/4, 1/4) est occupée par les atomes X , quant aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) sont occupées par les atomes Y et Z . La structure $L2_1$, se constitue de quatre sous-réseaux *cfc* interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X . La maille cristalline des alliages *Heusler* est cubique. Dans ce cas, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X , une d'atomes Y et une d'atomes Z) [13,1].

b). Alliages half-Heusler

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages *Semi-Heusler* qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties distinctes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [1]. La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 : 1 : 1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique *non-controsymétrique* (groupe d'espace N° 216, $F-43m$) connue sous la structure Cl_b , cette dernière est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites *octaédrique* 4b sont occupés [7].

Ce type de structure *semi-Heusler* peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (*cfc*), dont chacun est occupée par les atomes X , Y et Z [9].

Tableau II.2 Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type Cl_b [1].

Atome	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4a	4b	4c
2 ^{ème} arrangement	4b	4c	4a
3 ^{ème} arrangement	4c	4a	4b

c). Alliages *Heusler inverses*

Les alliages *Heusler* inverse sont caractérisés par la formule chimique de groupe d'espace $F-43m$ (groupe d'espace N° 216), mais dans leurs cas, la valence de l'atome de métal de transition X est plus petite que la valence de l'atome Y . Les composés inverse *Heusler* cristallisent dans la structure dite XA ou Xa , où la séquence des atomes sont $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu .

Dans tous les cas, la structure XA est avantageusement préférée à la structure $L2_1$. Des composés complet de *Heusler* habituels où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$, les atomes X occupent les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, l'atome Y occupe le site $(1/4, 1/4, 1/4)$, et l'atome de Z occupe le site $(3/4, 3/4, 3/4)$. En plus dans le cas où le nombre atomique de l'atome Y est supérieure à celui de X appartenant à la même période ($Z(Y) > Z(X)$), alors la structure inverse Hg_2CuTi est observée note comme prototype, mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes, les atomes X occupent les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, l'atome Y occupe le site $(1/2, 1/2, 1/2)$ et l'atome de Z occupe le site $(3/4, 3/4, 3/4)$ [12,14,15].

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y . Par conséquent, X et Z forment une structure *rock salt* pour réaliser une coordination octaédrique pour X . Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux *cfc* qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a $(0, 0, 0)$ et 4d $(3/4, 3/4, 3/4)$, tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement [15].

d). Alliages *Heusler quaternaires*

Il existe une autre famille pour les alliages *Heusler* connus sous le nom de composés *Heusler* quaternaires de la forme $XX'YZ$, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également. Ils sont situés dans les positions $(0, 0, 0)$, $(0.25, 0.25, 0.25)$, respectivement, Y est placé sur les positions $(0.5, 0.5, 0.5)$ et Z sur les positions $(0.75, 0.75, 0.75)$. Dans ces composés, la valence de X' est inférieure à celle des atomes de X , et la valence de l'élément Y est inférieure à celle de X et X' [16].

Le prototype $LiMgPdSn$ est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace $F-43m$ (groupe d'espace N° 216) [1].

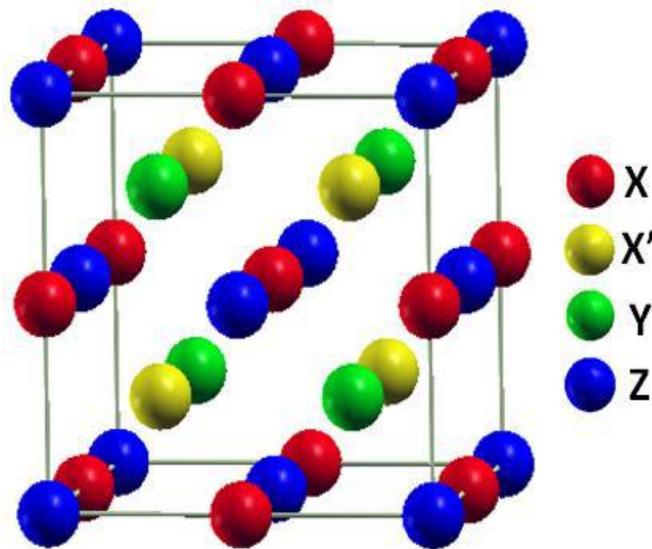


Figure II.10 : structure Heusler quaternaire [1].

II.3. Modèle d'Ising

Le modèle *d'Ising* est un modèle fréquemment utilisé pour tester des nouvelles idées et certainement le plus célèbre en Physique statistique [17,18].

Ce dernier à été le sujet de milliers d'articles de recherche depuis son introduction par *Wilhelm Lenz* en 1920. Le nom "modèle *d'Ising*" (parfois, mais beaucoup plus rarement, appelé plus justement modèle de *Lenz-Ising*, comme suggéré par *Ising* lui-même) à été créé par *Rudolph Peierls* en référence à la thèse de 1925 *d'Ernst Ising*, effectuée sous la direction de *Lenz*, et consacrée à la version unidimensionnelle du modèle [17].

Comme nous le verrons plus loin, le modèle *d'Ising* est également l'un des modèles les plus simples présentant une transition de phase [18].

II.3.1. Définition

On considère un réseau régulier « d » dimensionnel dont les N sites et sur chaque site on définit une variable scalaire « S_i » qui peut prendre deux valeurs (± 1). Un spin s_i représente l'état microscopique du site i du réseau et peut être dans l'un des deux états de spin « up » $S_i = +1$ ou down $S_i = -1$.

Ces variables sont couplées à un champ extérieur, l'hamiltonien à un spin $S = \frac{3}{2}$ s'écrit [19,20] :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \sum_i h_i S_i - \Delta \sum_i S_i^2 \quad (\text{II-1})$$

Ou $\langle i, j \rangle$ désigne une somme sur les sites qui sont les plus proches voisins et h_i est le champ magnétique extérieur sur le site i (on pourra aussi utiliser la notation matricielle $J_{i,j} = J$ pour i, j voisins, $J_{i,j} = 0$ sinon).

En particulier, lorsque $J > 0$, ce modèle simule le ferromagnétisme : les spins voisins préfèrent s'aligner parallèle. À l'opposé, lorsque $J < 0$, ce sont les configurations comportant beaucoup de plus proches voisins de valeurs différentes qui sont favorisées, ce qui correspond à l'antiferromagnétisme [21].

II.3.2. Méthode de champ moyen

La méthode de champ moyen est une approximation qui applique sur différents modèles en mécanique statistique, d'ailleurs cette méthode est une théorie de la transition de phase telle que se base sur des valeurs de dimension d'espace suffisamment grandes. Ceci a pour effet de surestimer les valeurs des températures critiques [22].

Par conséquent, dans la théorie de champ moyen chaque site du réseau est soumis à un champ moléculaire effectif h_{eff} créé par ces proches voisins.

Soit :

$$H_0 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (\text{II-2})$$

Où :

$$h_{eff} = J \sum_j S_j \quad (\text{II-3})$$

Si un système est en équilibre thermodynamique, la valeur moyenne d'une grandeur physique représentée par un opérateur est donnée par (II-4) [23] :

$$\langle A \rangle = T_r \rho A \quad (\text{II-4})$$

Où T_r est l'opérateur trace, ρ désigne l'opérateur densité exact tel que la condition de normalisation $T_r \rho = 1$ dans l'ensemble canonique :

$$\rho = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0} \quad (\text{II-5})$$

Où β représente la température qui est donnée par la relation :

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \quad (\text{II-6})$$

Avec K_B est la constante de Boltzmann.

On peut dire que ces moyennes des spins distinguent des aimantations, donc on trouve que :

$$\langle M \rangle = \langle S_i \rangle = \frac{1}{Z_0} T_r S_i e^{\beta h_{eff} S_i} \quad (\text{II-7})$$

Avec Z_0 La fonction de partition tel que :

$$Z_0 = T_r e^{-\beta H_0} \quad (\text{II-8})$$

On définit, l'énergie libre par site qui s'écrit sous la forme suivante :

$$F_0 = -\frac{T}{N} \ln Z_0 + \frac{1}{N} \langle H - H_0 \rangle \quad (\text{II-9})$$

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre on représente quelques matériaux magnéto-caloriques appliqués dans la technologie de réfrigération magnétique (*RM*) qui restent très actives et prometteuses, encore peuvent-elles être divisées en cinq types tels que se présentent les différents types de magnétismes dans le domaine de comportement magnétique.

D'après la méthode de champ moyen qui est appliquée sur différents modèles dans le cadre statistique, on choisit le Modèle *d'Ising* qui est certainement le plus célèbre en Physique statistique.

Références

- [1] M. Bor Benayed Souhila. *Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP*. n, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Phys.* **87** (1927), 457-484. Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [2] Akriche Ahmed. *Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X_2MnY ($X=Co, Ni, Y=Sn, Al, Ge$) par la méthode FP-LMTO*. Diss. Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2015.
- [3] Soudani Rachida. *Étude ab-initio des alliages d'Heusler pour les applications spintronique pour Rh_2MnGe et Rh_2NiGe* . Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2016.
- [4] Boukherroub Nadia. *Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécano synthèse*. Diss. Université M'hamed Bougara- Boumerdes, 2015.
- [5] Tchangouljian Ardaches. *Utilisation de matériaux composites magnétiques à nanoparticules pour la réalisation de composants passifs non réciproques micro-ondes*. Diss. Saint-Etienne, 2014.
- [6] Benmoussa Smail. *Etude de l'aimantation et de l'hysteresis des matériaux ferromagnétiques doux (Fe, fesi)*. Diss. Université Kasdi-Merbah-Ouargla, 2016.
- [7] Bouchekara Houssef Rafik El-Hana. *Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.
- [8] Lionte Sergiu. *Caractérisation, étude et modélisation du comportement thermomagnétique d'un dispositif de réfrigération magnétique à matériaux non linéaires et point de Curie proche de la température ambiante*. Diss. Université de Strasbourg, 2015.
- [9] Khadachi-Haj Khelifa Sonia. *Propriétés Structurales, Magnétiques Et Magnéto-caloriques De Pnictures Iso types de Mn (Fe, Co) P*. Diss. Grenoble Alpes, 2016.
- [10] Legait Ulrich. *Caractérisation et modélisation magnétothermique appliquée à la réfrigération magnétique*. Diss. Université de Grenoble, 2011.
- [11] Rezaei S. and F. Ahmadian. *First-principles study of half-metallic properties in RbCaNZ (Z= O, S, and Se) quaternary Heusler compounds*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 456 : 78-86, 2018.
- [12] Felser, C. and A. Hirohata. *Heusler Alloys: Properties. Growth Applications* 222, 2016.
- [13] Elahmar Mohamed Hichem. *Une étude de premier principe des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques d'une nouvelle série des alliages quaternaires d'Heusler CoFeMnZ avec (Z= Si, As et Sb)*. Diss. Université Djilali Liabes Faculté Des Sciences Exactes Sidi Bel Abbés, 2015.
- [14] Larbi Khadîdja. *Effet du métal de transition sur les propriétés électroniques des composés Full Heusler Co₂YA1 (Y= Cr, Mn et Cu)*. Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2016.

- [15] Zenasni Hocine. *Etude Théorique Des Propriétés Magnétiques, Electroniques Et Structurales Des Alliages Heusler*. Diss. Université Abou Bakr Belkaïd Tlemcen, 2013.
- [16] Tas M. et al. *A first-principles DFT+ GW study of spin-filter and spin-gapless semiconducting Heusler compounds*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 441 : 333-338, 2017.
- [17] Velenik Yvan. *Le modèle d'Ising*. Diss. Université de Geneve, 2009.
- [18] <http://perso.eleves.ens-rennes.fr/~lgay/ising.pdf>.
- [19] <https://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf/Chapitre-Ising.pdf>
- [20] http://www-ics.u-strasbg.fr/IMG/pdf/Modele_d_Ising_et_Champ_moyen_-_Calcul_de_la_fonction_de_correlation.pdf
- [21] Benrezzak Fatiha. *Etude du modèle de Blume-Emery-Griffiths à spin-3/2 antiferromagnétique sur réseau triangulaire*. 12-11. Diss. Université Abou-Bekr Belkaïd Tlemcen, 2017.
- [22] Boudefla Rania. *Étude numérique du modèle Ashkin Teller*. PhD. Diss, Université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen, 2015.
- [23] https://www.equipes.lps.upsud.fr/heritier/IMG/pdf/pdf_3_Approches_de_champ_moyen.pdf.

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

Les alliages *Heusler* quaternaires ont reçu une attention considérable dans les études théoriques et expérimentales vu leurs applications dans plusieurs domaines, ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires, thermoélectriques et la réfrigération magnétique.

Notre travail est basé sur des calculs *ab-initio* [1] des propriétés structurales, magnétiques, électroniques, et thermodynamiques d'un matériau *Heusler* quaternaire à base de terre rare. Celles-ci nous permettent une bonne compréhension de ce type de matériau, et on utilise la méthode de champ moyen dans le modèle *Ising* ou on a élaboré un programme sous fortran et python pour calculer les grandeurs thermodynamiques.

III.1. Détail de calcul

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul *ab-initio wien2k* [2]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (*FP-LAPW*) (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves).

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*), en utilisant le paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [3].

Nous avons traité les états *Rh* [Kr] $4d^8 5s^1$, *Ru* [Kr] $5s^1 4d^7$, *Nd* [Xe] $4f^4 5s^2$, et *In* [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$.

Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales des matériaux étudiés, nous avons utilisé des rayons *RMT* constants et propres pour les quarts composés chimiques. La valeur du rayon a été fixée à 2.5 .a.u : $RMT(Rh) = 2.5 \text{ a.u}$, $RMT(Ru) = 2.5 \text{ a.u}$, $RMT(Nd) = 2.5 \text{ a.u}$, et $RMT(In) = 2.5 \text{ a.u}$. La valeur de *Gmax* est 14, dont *Gmax* est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité.

Chaque valeur d'énergie est calculée par un cycle self consistant (*scf*) où la convergence est considérée comme atteinte lorsque l'énergie totale ne varie plus avec une précision de calcul étant $10^{-6} Ry$. L'énergie de coupure (*cut-off*) ou l'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à $-6.0 Ry$. Cette énergie des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que le paramètre de convergence *Rmt.Kmax* qui contrôle la taille des bases égal à 9, où *Kmax* représente la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle *Ising*, implémenté dans l'approximation du champ moyen, ou on a élaboré un programme sous fortran et python qui nous a servis principalement à la détermination les paramètres thermodynamiques.

III.2. Propriétés structurales et magnétique

Une étape très importante dans un calcul *ab-initio* réside dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau pour acquérir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

III.2.1. Propriétés structural

Au début, notre travail consistait à étudier les propriétés structurales du matériau $RhRuNdIn$, comme nous avons évoqué auparavant, les alliages *d'Heusler* quaternaire $XX'YZ$ peuvent se cristalliser dans le groupe d'espace $F-43m$ (groupe d'espace N° 216).

Les atomes X et X' occupent les positions 4a et 4c respectivement : Rh : (0, 0,0), et Ru : (1/4, 1/4, 1/4), l'atome Y est placé sur les positions 4b : Nd : (1/2, 1/2, 1/2) et Z sur les positions 4d : In : (3/4,3/4,3/4), comme le montre la figure (III.1).

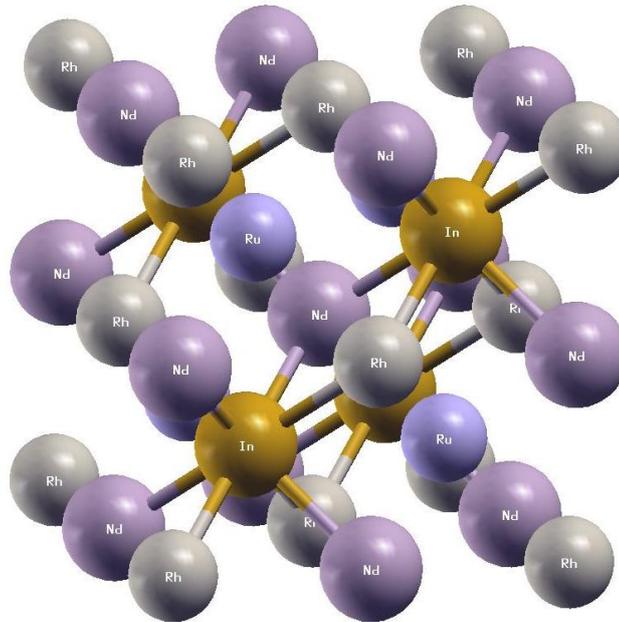


Figure III.1 Illustration schématique de l'alliage Heusler quaternaire $RhRuNdIn$.

Tableau III.1 Coordonnées atomiques pour les composés $RhRuNdIn$

	$Rh:(0,0,0)$	$Ru:(1/4,1/4,1/4)$	$Nd:(1/2,1/2,1/2)$	$In:(3/4,3/4,3/4)$
$RhRuNdIn$	4a	4c	4b	4d

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages et pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état magnétique (FM).

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . Les paramètres de réseaux à l'équilibre tel que les paramètres de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ont été obtenus en ajustant l'énergie totale en fonction du volume $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de *Murnaghan* [4] définie par l'équation (III.1)

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{B'_0}{B_0}} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation (III.2) :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Les valeurs des paramètres de maille (a_0), le module de compression (B) et la dérivée de la pression (B') et l'énergie totale des états (NM) et (FM) sont regroupés dans le tableau III.2.

Les figures (III.2) présente la variation de l'énergie totale pour les deux configurations ferro-paramagnétique avec l'approximation $GGA-PBE$ [3] en fonction du volume ajusté à l'équation d'état de *Murnaghan* [4] pour le matériau *RhRuNdIn*.

Il est clair que pour tous les alliages étudiés, l'état FM montre une énergie plus basse que l'état NM . Donc la structure la plus stable pour le matériau étudié correspondent bien à celle Ferromagnétique.

Tableau III.2 Paramètre de maille a_0 , module de compression B , la dérivée de la pression B' , l'énergie totale E pour les deux états en électron volt(eV) par l'approximation du gradient Généralisé ($GGA-PBE$).

Composé	Etats	$a_0(A^0)$	B	B'	E
<i>RhRuNdIn</i>	FM	6.8203	97.7268	4.8444	-49660.95670262
	NM	6.7332	120.5295	5.0345	-49660.84883003

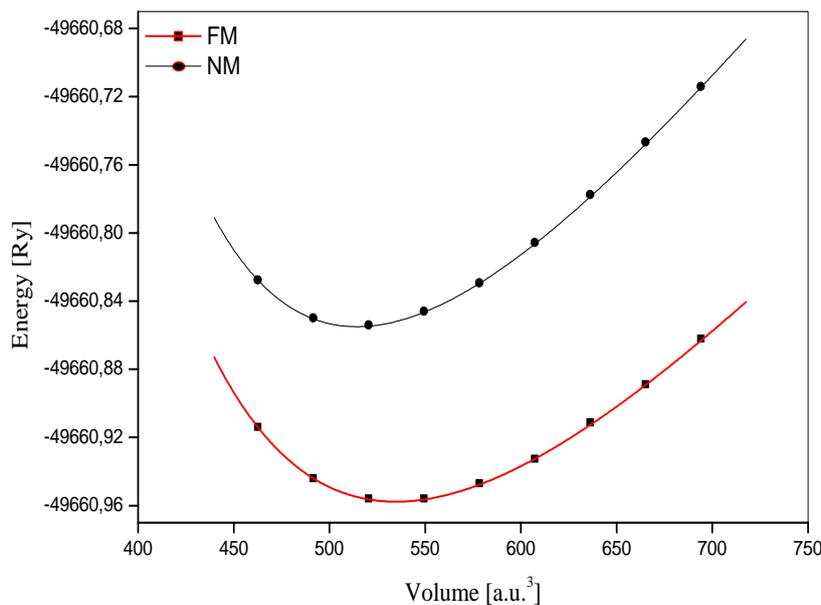


Figure III.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état *Murnaghan*, pour *RhRuNdIn*.

III.2.2. Propriétés magnétique

Les propriétés magnétiques nous renseignent spécialement sur le moment magnétique qui est un indicateur très important sur le taux du champ magnétique dans un matériau par rapport à un autre, ou bien sur le taux du moment magnétique qui diffère d'un élément à un autre dans le même matériau.

Le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de *Slater Pauling* $M_t = N_v - 24$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

Le tableau (III.3) résume les moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément.

Tableau III.3 Moment magnétique total et partiel en (μ_B) à l'équilibre pour l'Heusler quaternaire $RhRuNdIn$ avec l'approximation GGA-PBE.

Composé	M_{ini}	M_{Rh}	M_{Ru}	M_{Nd}	M_{In}	M_{tot}
$RhRuNdIn$	0.18604	-0.44862	-1.09694	3.19018	0.03201	1.86267

III.2.3. Energie de formation

Nous avons proposé d'examiner l'énergie de formation pour indiquer la stabilité relative d'un système complexe tel que les alliages *Heusler* quaternaire à base de terres rares $RhRuNdIn$ Elle est définie comme suit :

$$E_{form}(RhRuNdIn) = E_{tot}(RhRuNdIn) - [E_{Rh} + E_{Ru} + E_{Nd} + E_{In}] \quad (III.3)$$

Où E sont les énergies totales et partielles calculées.

Les énergies des éléments constitutants du composé $RhRuNdIn$ est : $-9570.1411Ry$, $-9063.2305Ry$, $-19259.8556Ry$, $-11766.5179Ry$ respectivement pour Rh Ru Nd et In , on a trouvé une énergie de formation égale a $-1.2113ev$, qui indiquent leur stabilité chimique de l'alliage.

III.3. Propriétés Electroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges

❖ . Densité d'états (D.O.S)

Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales et partielles pour comprendre d'une façon générale la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), celle-ci nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

La densité d'état totale (*DOS*) et partielle (*PDOS*) a été calculée et tracée en utilisant l'approche *GGA-PBE* [3] pour le composé *RhRuNdIn* dans la figure (III.4).

III.7. Propriétés thermodynamique

Pour étudier les propriétés thermodynamiques de l'alliage considéré nous avons utilisé la méthode de champ moyen dans le modèle *Ising* pour calculer les grandeurs thermodynamiques. D'ailleurs l'approximation de cette méthode est une théorie des transitions de phase basée sur les calculs d'aimantation (voir figures (III.4) et (III.5)). Ceci a pour effet de surestimer les valeurs des températures critiques.

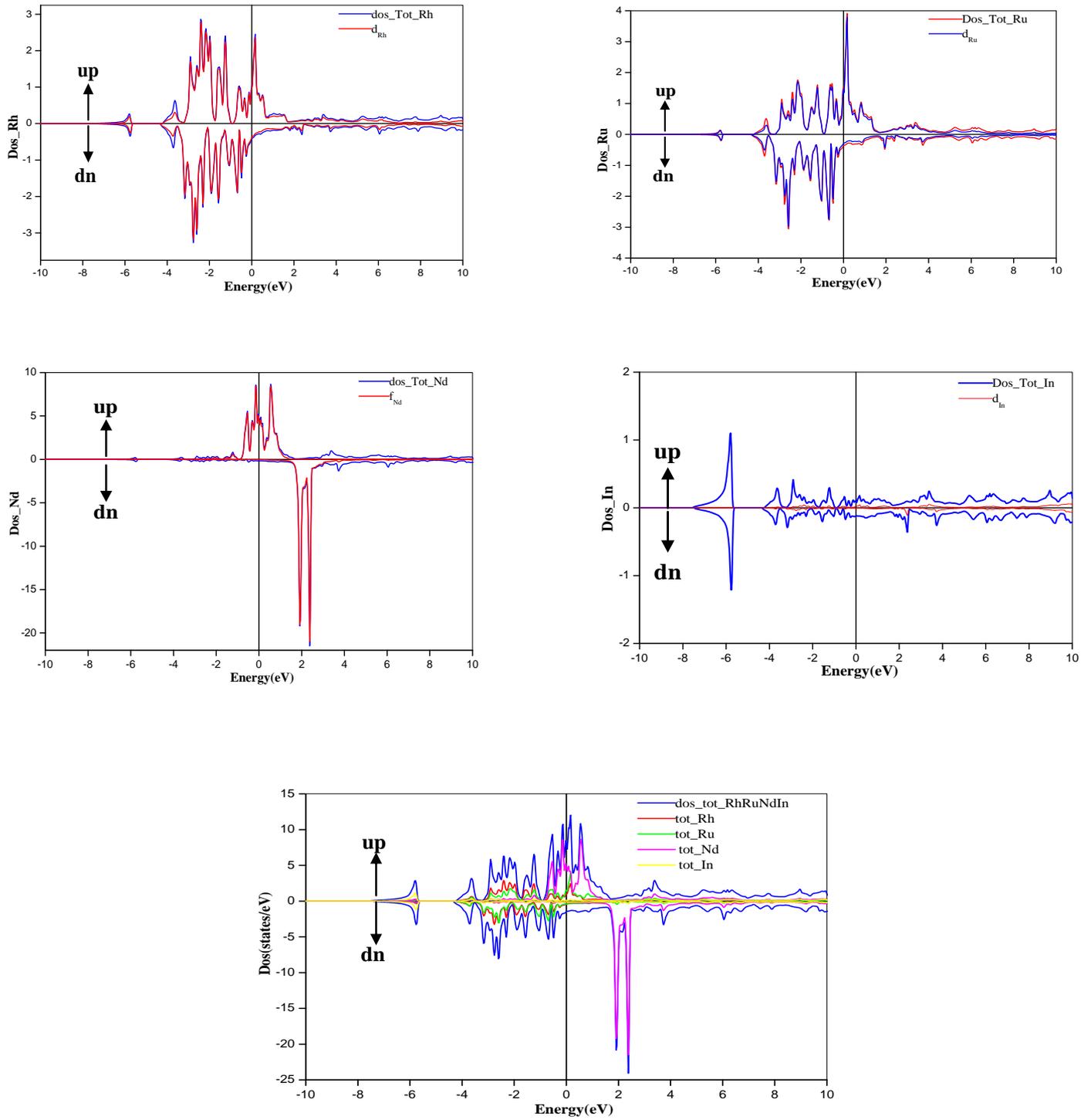


Figure III.3 Densités d'états totales et partielles pour RhRuNdIn.

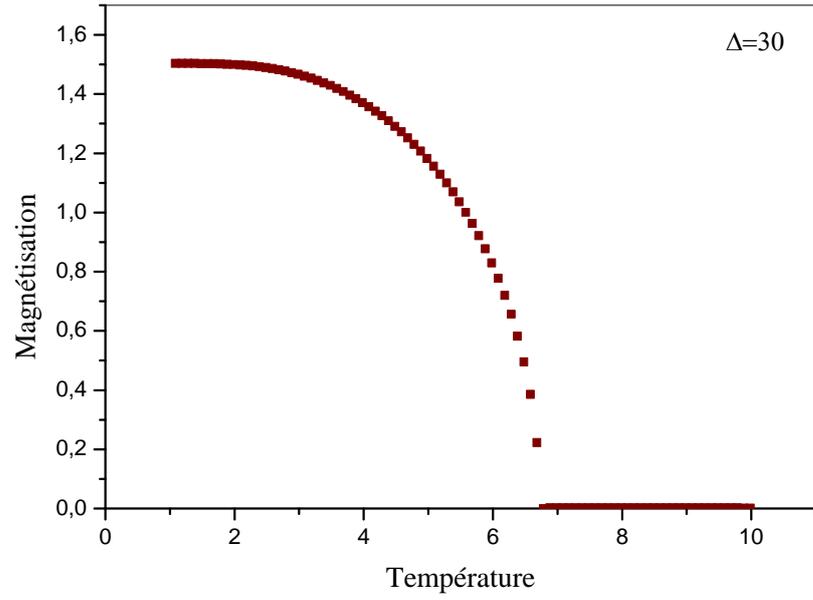


Figure III.4 Magnétisation en fonction de la température.

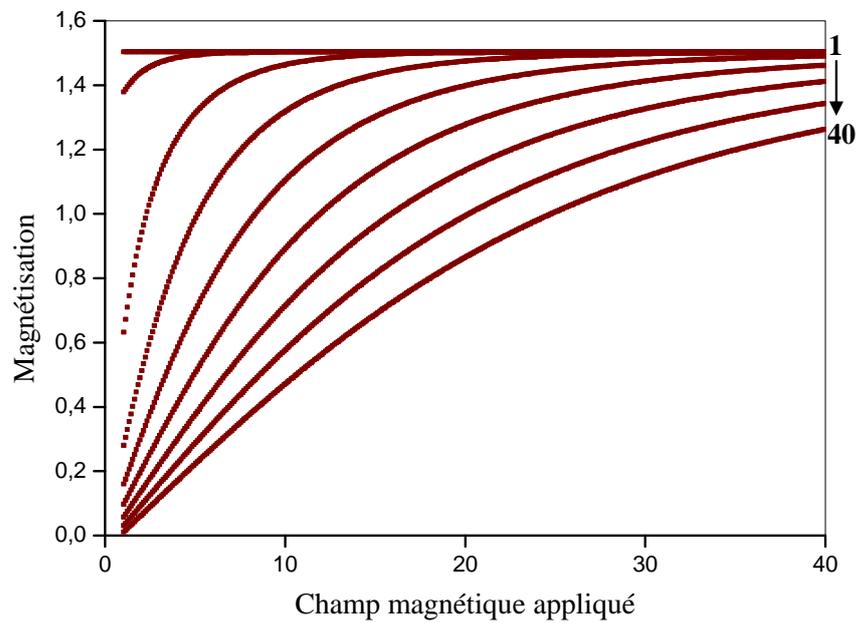


Figure III.5 Dépendance du champ magnétique de l'aimantation à certaines températures sélectionnées dans la plage de températures de 1 à 40.

III.4. Interprétation des résultats

Notre travail consistait à étudier les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques de l'alliage *Heusler* quaternaire $RhRuNdIn$, ainsi l'optimisation de l'énergie totale de ce dernier en fonction du volume dans les deux configurations non-ferromagnétique (NF) et ferromagnétique (FM) nous a permis d'affirmer que la structure à l'état ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de l'état non-ferromagnétique (NF) comme nous pouvons le voir dans la figure (III.2).

Nous avons proposé d'examiner l'énergie de formation pour indiquer la stabilité relative de alliages *Heusler* quaternaire à base de terres rares $RhRuNdIn$, l'énergie de formation calculée à partir de quatres composés est de -1.2113eV , ce qui signifie que notre alliage est chimiquement stable.

Afin de voir le comportement électronique, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles (DOS) d'alliage $RhRuNdIn$ avec la méthode $FPLAPW$ à l'état FM . Les résultats des calculs sont illustrés dans la figure (III.2). On remarque que $RhRuNdIn$ ont un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires, ainsi la non existence de gap au niveau de fermi, confirme la métallicité de l'alliage.

D'après la figure (III.2), un pic est présent dans les états de spin up au niveau de fermi. Ceci confère au matériau une polarisation très importante au niveau de fermi, et on peut voir a partir des densités d'états électronique des atomes de Rh de Ru , Nd et In partielles que la contribution de Nd à la polarisation est pratiquement important. Ceci est bien sure cohérent vue que Nd possède d'électrons dans l'état « f ».

La contribution des états électronique diffère d'un atome à un autre, donc on peut tirer quelque remarque :

- **Au-dessous de niveau de Fermi :**

La contribution des éléments Nd est beaucoup plus dominante que les autres éléments, dans une gamme d'énergies située entre -2eV et 0eV , cette contribution est due essentiellement à la contribution des états $4f$, tandis que la contribution des éléments In , Rh , Ru est très faible.

- **Au-dessus de niveau de fermi :**

L'intervalle d'énergies situées entre 0eV et 4eV est dominé essentiellement par les états $4f$ d'atome Nd , par contre une très faible contribution des atomes In , Rh , Ru .

Nous avons obtenue a partir de la figure (III.4) les valeurs des aimantations numériquement pour diffèrent température pour $S=3/2$ et plus précisément a basse température, ou il y a la phase ferromagnétique. Aussi, On peut voir que l'aimantation tend vers zéro quand on augmente la température qui produit un changement à l'état de spin ou le champ cristallin est faible, donc on parle de la phase paramagnétique. Les deux phases sont séparées par une ligne de transition du second ordre.

Sous la dépendance du champ magnétique figure (III.5) on remarque une saturation à l'état fondamentale lorsque le champ appliqué est fort mais à une température basse, dans le cas contraire aimantation s'annule à haute température ce qui conduit à une phase paramagnétique. Alors on constate que les spins s'orientent vers le sens du champ magnétique

Références

- [1] B.N.Brahmi, *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc*, département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat, 2013.
- [2] P. Blaha K. Schwarz. G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2K —An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz. University of Technology, Vienna/Austria. Wien2k, 2009
- [3] J.P. Perdew et al Phys. Rev.Lett.77 3865, 1996.
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 5390, 1944
- [5] Brahmi Badr-eddine Nabil, et al. *Theoretical Prediction of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Rh₂Y (Y= Nd, Sm) Full-Heusler Alloys*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 31.10 : 3091-3095, 2018

C*onclusion Générale*

Conclusion Générale

Dans ce mémoire nous avons présenté une étude théorique basant sur deux voies d'exploration : la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) implémentée dans le code *Wien2k* avec l'approche *GGA*, pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques pour du matériau *RhRuNdIn* appartenant à la famille des alliages *Heusler* quaternaire et la méthode du champ moyen pour les propriétés thermodynamique.

Nous avons entamé notre travail par les propriétés structurales et magnétique, ainsi que l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume montrent que nos matériaux sont stables dans la phase ferromagnétique par rapport à celle de l'état non magnétique (*NM*), un calcul systématique est ainsi réalisé par l'équation de *Murnaghan*, pour déterminer les paramètres de réseaux, le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B'). Nous avons aussi calculé le moment magnétique, en particulier le moment magnétique total et pour chaque atome.

Afin d'avoir des renseignements sur les liaisons entre les atomes que forment nos matériaux, nous avons calculé l'énergie de formation qui est d'environ -1.2113ev .

En ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la densité d'état montrent clairement le caractère fortement métallique de cet alliage et nous avons remarqué grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires que cet alliage a un comportement magnétique.

La réfrigération magnétique repose sur l'effet magnéto-calorique (*EMC*) de certains matériaux magnétiques, qui consiste en une variation de leur température lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, ce qui on le voit dans les propriétés thermodynamique. Ces dernières ont été étudiées en se basant sur le modèle *Ising* qui est le plus célèbre en physique statistique, en utilisant l'approximation du champ moyen. Cette méthode nous permet d'avoir les propriétés à l'état fondamental et basée sur les calculs des aimantations.

Les résultats obtenus sont illustré dans la figure (III.4) qui montre les valeurs des aimantations en fonction de la température on remarque que le matériau adopte un comportement ferromagnétique proche à l'état fondamentale, et un comportement paramagnétique à haute température quand l'aimantation tend vers zéro, la figure (III.5) qui présente la dépendance du champ magnétique de l'aimantation en fonction de la température, il est clair que les spins s'orientent vers le sens du champ magnétique.

En fin le travail entrepris dans le cadre de ce travail ouvre une direction de recherche qui mérite à notre avis, d'être approfondi, en particulier :

- ✚ Des améliorations au niveau des approximations sur une période plus étalée tels le cas de moment magnétique afin d'obtenir des métaux parfaitement semi métalliques.
- ✚ Calculer les propriétés magnétocaloriques par la méthode statistique de Monté Carlo.

Faire des études similaires pour d'autres composés à base de terre rare.

Résumé :

La production de froid est un procédé indispensable à bien des applications développées par l'homme. Ce besoin représente aujourd'hui une part très importante de la consommation d'électricité mondiale. Pour cela de nombreux travaux sont aujourd'hui menés dans le domaine de la réfrigération magnétique afin d'avancer la connaissance scientifique sur les matériaux magnétiques.

Ce mémoire nous a permis de mieux appréhender les propriétés structurales magnétiques électroniques et thermodynamiques d'une classe d'alliage appelé alliage *Heusler* quaternaire à base de terre de type *RhRuNdIn*. D'où nous avons utilisé en premier temps la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) implémentée dans le code *Wien2k*. Puis en seconde temps on a étudié l'approximation de champ moyen dans le cadre de modèle *Ising* à spin ($s=3/2$) ou on a élaboré un programme sous fortran et python afin de déterminer les grandeurs thermodynamiques et aussi nous avons écrit le comportement de l'effet magnétocalorique.

Mots-clés : DFT, simulation numérique, *Heusler* quaternaire, propriétés physiques, *EMC*.

Abstract :

Cold production is an essential process for many of the applications developed by man. This need now represents a very important part of the world's electricity consumption. For this reason, a great deal of work is currently being carried out in the field of magnetic refrigeration in order to advance scientific knowledge on magnetic materials.

This thesis allowed us to better understand the structural, magnetic, electronic and thermodynamic properties of a class of alloy called the *RhRuNdIn* quaternary earth-based Heusler alloy. Hence we first used the method of augmented and linearized plane waves (*FP-LAPW*) implemented in the *Wien2k* code. Then in the second step we studied the mean field approximation in the framework of the spin *Ising* model ($s=3/2$) where we developed a fortran and python program to determine thermodynamic quantities and also we wrote the behaviour of the magneto-caloric effect.

Keywords: DFT, digital simulation, Quaternary *Heusler*, physical properties, *EMC*

ملخص

بعد إنتاج البرودة عملية أساسية للعديد من التطبيقات التي طورها الإنسان. حيث تمثل هذه الحاجة الآن جزءاً مهماً جداً من الاستهلاك العالمي للكهرباء لذلك يتم تنفيذ العديد من الأعمال في مجال التبريد المغناطيسي من أجل تعزيز المعرفة العلمية حول المواد المغناطيسية. سمحت لنا هذه المذكرة بفهم الخصائص الهيكلية المغناطيسية الإلكترونية والديناميكية الحرارية.

لغة سبيكة تسمى سبيكة *Heusler* الرباعية المستندة إلى الأرض من النوع *RhRuNdIn*. حيث استخدمنا بالنسبة للجزء الأول طريقة الموجة المستوية والخطية *FP-LAPW* المطبقة في رمز *Wien2k*. كما اعتمدنا على برنامج *fortran* و *python* لدراسة تقريب الحقل المتوسط في إطار نموذج *Ising* ذو سبين ($3/2$) و هذا بهدف تحديد الكميات الديناميكية الحرارية من جهة و إبراز سلوك التأثير المغناطيسي من جهة أخرى.

الكلمات المفتاحية

DFT, المحاكاة الرقمية, رباعي *Heusler*. الخصائص الفيزيائية. التأثير المغناطيسي الحراري