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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

Melle BOUHEDDADJ Amina

Sur le thème

Modélisation et simulation de l'effet magnétocalorique dans les matériaux Full Heusler inverse à base de terre rare

---

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

Pr Zeyneb BEDRANE	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
Dr Benali RERBAL	MCB à l'Université de Tlemcen	Examinateur
Dr Abdalkhalaq HADDAM	MCB à l'Université de Tlemcen	Examinateur

Laboratoire Automatique Tlemcen(LAT)
Tlemcen - Algérie

*A la mémoire de mon professeur **Tayeb BENOUAZ** qui nous a quitté, que dieu garde son âme dans son vaste paradis….*

Dédicace

*Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à **ALLAH** le tout puissant.*

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement aux personnes les plus chers a mon cœur :

*A la meilleure de toutes les mères **Souad***

Qui m'a soutenu durant toute ma vie ,qui m'a aidé durant mes années, qui m'a appris à aimer le travail et le bon comportement, pour son amour infini et sa bienveillance jour et nuit,

Je souhaite prouver mon grand remerciement qui ne sera jamais suffisant à elle que j'espère la rendre fière par ce travail.

*A mon très cher père **Abderrahmane***

Pour être le bon exemple de père par son soutien, ses encouragements et aides des mes premiers pas d'études jusqu'à ce jour.

*A mes chères sœurs **Fatima Zohra** et **Zoubida***

A ma grande mère

*A ma nièce **Rihem***

A toute ma famille

A mes chères collègues : Abir, Amel, Nabila, Hafsa, Asma.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Merci !

Amina Bouheddadj

Remerciements

Que dieu soit loué pour innombrables faveurs, en particulier celle de la connaissance qui illumine nos esprits.

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 ***Abdelhak CHIKAOUI****.*

Tout d'abord J'adresse mes profonds remerciements à mon encadreur ***Badr-Eddine Nabil BRAHMI****, Maitre de conférences au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, et membre du laboratoire Physique Théorique, qui a suivi l'évolution de mon travail avec un grand intérêt et je suis très reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée, je le remercie vivement pour toute sa gentillesse, pour ses précieux conseils et pour sa patience avec nous, son soutien et ses encouragements à tout moment.*

Un merci bien particulier adressé a mon Co-encadreur ***Semaine BEKHECHI****, Professeur au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, pour ses remarques, son dévouement, ses critiques constructives dans le domaine des statistiques, ses encouragements, sa disponibilité et le soutien qu'il a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame ***Zeyneb BEDRANE*** *Professeur au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, qui nous a fait un grand honneur de présider le jury de cette soutenance. Qu'elle accepte l'expression de mon entière reconnaissance.*

Je remercie également Monsieur ***Benali RERBAL*** *Maitre de conférences à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

Je suis reconnaissant à Monsieur ***Abdelkhaleq HADDAM*** *Maitre de conférences à l'université de Tlemcen de m'avoir honoré de sa présence en étant membre de jury, je le remercie très respectueusement d'avoir accepté de juger ce travail.*

Enfin je remercie tous ceux qui ont apporté leur contribution de prés ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Amina Bouheddadj

Liste des matières

Introduction Générale 2
I. Généralités sur la réfrigération magnétique 6
I.1. Réfrigération magnétique 7
I.1.1. Effet magnétocalorique 7
I.2. Approche thermodynamique 9
I.3. Caractérisation de l'effet magnétocalorique 11
I.3.1. Mesures directes 11
I.3.2. Mesures calorimétriques 11
I.3.3. Mesures magnétiques 12
I.4. Application de l'EMC pour la production du froid 12
I.4.1. Cycles magnéto-thermodynamiques 13
I.4.2. Critères de performances d'un système de réfrigération magnétique 20
I.5. Conclusion 21
Références 22
II. Formalisme théorique et matériaux magnétiques 24
II.1. Comportements magnétiques 25
II.1.1. Diamagnétisme 25
II.1.2. Paramagnétisme 26
II.1.3. Ferromagnétisme 27
II.1.4. Ferrimagnétisme 28
II.1.5. Antiferromagnétisme 29
II.2. Matériaux à effet magnétocalorique géant 30
II.3. Alliages Heusler 32
II.3.1. Alliage semi Heusler 33
II.3.2. Alliages full Heusler 34
II.3.3. Alliages Heusler inverses 35
II.3.4. Alliages Heusler quaternaires 36
II.4. Modèle Ising 36
II.4.1. Approximation du champ moyen 37
II.5. Conclusion 38
Références 39
III. Résultats et discussion 42
III.1. Propriétés structurales et magnétiques 43
III.1.1. Propriétés structurales 43
III.1.2. Moment magnétique 46
III.1.3. Energie de formation 46
III.2. Propriétés électroniques 47
III.3. Propriétés thermodynamiques 47
III.4. Interprétation des résultats 50
III.5. Conclusion 52
Références 53
Conclusion Générale 55

Liste des figures

Figure I.1 : *Schéma de principe de l'effet magnétocalorique* 8
Figure I.2 : *Evolution de l'entropie magnétique en fonction de la température pour les deux variations de champs H_1 et H_2 avec $H_2 > H_1$* 9
Figure I.3 : *Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique associées* 10
Figure I.4 : *Analogie entre un cycle magnétique et un cycle thermodynamique classique* 13
Figure I.5 : *Représentation du cycle magnétique de Carnot* 14
Figure I.6 : *Cycle d'une machine ditherme* 14
Figure I.7 : *Représentation du cycle magnétique d'Ericsson* 16
Figure I.8 : *Représentation du cycle magnétique de Brayton* 17
Figure I.9 : *Représentation du cycle magnétique d'AMRR* 18
Figure I.10 : *Représentation du cycle magnétique d'AMRR et le profil de température associé le long de régénérateur* 19
Figure II.1 : *L'orientation des moments magnétiques (diamagnétisme)* 25
Figure II.2 : *(a) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, (b) évolution de la susceptibilité en fonction de la température* 26
Figure II.3 : *L'orientation des moments magnétiques (paramagnétisme)* 26
Figure II.4 : *(a) Variation de l'aimantation sous un champ appliqué, (b) variation thermique de $1/\chi$* 27
Figure II.5 : *L'orientation des moments magnétiques (ferromagnétisme)* 27
Figure II.6 : *(a) Variation de l'aimantation sous un champ appliqué, (b) variation thermique de $1/\chi$, (c) variation thermique de l'aimantation spontanée* 28
Figure II.7 : *L'orientation des moments magnétiques (ferrimagnétisme)* 28
Figure II.8 : *(a) Variation de l'aimantation sous un champ appliqué, (b) variation thermique de $1/\chi$, (c) variation thermique de l'aimantation spontanée* 29
Figure II.9 : *L'orientation des moments magnétiques (antiferromagnétisme)* 29
Figure II.10 : *(a) Variation de l'aimantation sous un champ appliqué, (b) variation thermique de $1/\chi$* 30
Figure II.11 : *Représentation schématique des différents types de structure des alliages Heusler* 32
Figure II.12 : *Tableau périodique des éléments* 33
Figure II.13 : *(a) Structure Rock Salt, (b) la structure de Zinc blende et leurs relations avec (c) la structure semi-Heusler et (d) la structure Heusler* 34
Figure II.14 : *(a) Structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4,1/4,1/4)* 35
Figure II.15 : *Les deux structures régulière et inverse pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y* 36
Figure II.16 : *(a) Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$, (b) structure Heusler quaternaire LiMgPdSn* 36
Figure III.1 : *Illustration schématique de l'alliage Heusler inverse Rh_2PrIn* 43
Figure III.2 : *L'optimisation de l'énergie totale en fonction de volume obtenue par l'approximation GGA-PBE* 45
Figure III.3 : *Densités d'états totaux et partiels pour Rh_2PrIn* 48
Figure III.4 : *L'aimantation en fonction de la température* 49
Figure III.5 : *Dépendance du champ magnétique de l'aimantation à certaines températures sélectionnées dans la plage de température de 1-40* 49

Liste des tableaux

Tableau II.1 : *Caractérisation de quelques matériaux magnétocaloriques (M : mesures magnétiques, C : mesures calorimétriques*) 31
Tableau III.1 : *Coordonnées atomiques pour le composé Rh_2PrIn, dans la structure $L2_1$* 43
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 FM et NM* 45
Tableau III.3 : *Moment total (M_{Tot}), interstitiel (M_{int}) et partiels (M_x) des différents éléments du l'alliage Heusler inverse Rh_2PrIn* 46

Introduction Générale

Introduction Générale

Le froid est un secteur très important, il pèse au total 15% de la consommation d'énergie électrique dans le monde. Il couvre une large variété d'application : la climatisation automobile ou de bâtiment, la réfrigération industrielle ou domestique, la conservation agroalimentaire ou médicale, le transport etc. Sa production s'appuie aujourd'hui essentiellement sur des techniques classiques de compression et de détente de gaz à effet de serre à savoir les *CFC*, *HFC* et les *HCFC*, responsables direct à la détérioration de la couche d'ozone et du réchauffement climatique. Des travaux sont menés aujourd'hui pour pallier ce problème en suivant deux voies parallèles. Dans la première, on cherche à maintenir la technologie conventionnelle et à trouver des nouveaux fluides frigorifiques moins polluants comme le gaz carbonique (Co_2), le propane (C_3H_8), le butane (C_4H_{10})….etc. La deuxième consiste à réaliser une rupture technologique et à trouver des nouveaux moyens permettant de réaliser des systèmes à haute efficacité énergétique tout en ayant un impact environnemental faible, c'est le cas de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante qui fait l'objet de cette étude. Cette technologie est basée sur l'effet magnétocalorique (*EMC*), une propriété intrinsèque d'un matériau magnétique et qui se traduit par une variation de température réversible (réchauffement et refroidissement) du matériau sous l'action ou suppression d'un champ magnétique extérieur (aimantation et désaimantation) dans des conditions adiabatiques de manière analogue à la technologie conventionnelle, la réponse thermique du matériau magnétocalorique à l'application du champ magnétique extérieur est équivalente à celle d'un gaz à la compression ou la détente. Dans la technologie actuelle a compression, la majeure partie des pertes d'efficacité provient des organes mécaniques (compresseur) à cause des irréversibilités du processus (compression/détente) du fluide frigorigène, en théorie le processus (aimantation/désaimantation) ne génère pratiquement aucune perte dans le matériau magnétocalorique, ce qui promet des rendements thermodynamiques élevés.

Cependant, de nombreux travaux sont aujourd'hui menés sur les matériaux magnétiques pour faire avancer la connaissance scientifique dans le domaine de la réfrigération magnétique, cette dernière est dans une phase de maturation et ne peut pas être encore compétitive par

rapport aux techniques conventionnelles de production du froid. De ce fait, les recherches actuelles se sont tournées principalement vers plusieurs familles des matériaux ferromagnétiques **[1-2]**.

Ce mémoire a été consacré plus particulièrement à l'étude et la modélisation de la réfrigération magnétique et étudier de nouveaux matériaux magnétocaloriques en vue d'une application éventuelle, d'où on a porté un intérêt aux alliages Heusler-inverses. Ces derniers forment une catégorie particulière des composés intermétalliques nommés d'après *Friedrich Heusler*, qui a rapporté en 1903 que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques **[3]**. On s'est basé sur l'approche Ab-initio et la théorie du champ moyen pour l'étude des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques.

D'où notre travail est subdivisé en trois chapitres :

- Dans le chapitre I**,** nous présentons une étude bibliographique assez générale dans laquelle nous exposons quelques notions sur la réfrigération magnétique, l'effet magnétocalorique ainsi que les bases thermodynamiques nécessaire pour comprendre l'origine physique de l'*EMC*.
- Dans le deuxième chapitre, on présente une étude sur le magnétisme, les méthodes statistiques et les matériaux magnétocaloriques tels que le Gadolinium (*Gd*) et d'autres alliages, nous nous sommes intéressés principalement à l'étude des alliages ternaires à base de terres rares plus précisément alliages Heusler inverses.
- Les résultats de nos calculs, leurs interprétations constituent l'objectif du troisième chapitre.
- Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Références

[1] Allab Farid. *Etude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique basé sur l'effet magnétocalorique geant*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, (2008).

[2] Bouchekara Houssem Rafik El-Hana. *Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, (2008).

[3] Zenasni Houcine. *Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler*. Diss. Université Abou bekr Belkaid Tlemcen, (2013).

Chapitre I

Généralités Sur La Réfrigération Magnétique RM

Chapitre I

GENERALITES SUR LA REFRIGERATION MAGNETIQUE

L'efficacité énergétique a porté un intérêt particulier pour favoriser la recherche et le développement dans les secteurs les plus énergivores, en mettant l'accent sur des solutions innovatrices et écologiques pour substituer les technologies conventionnelles. L'industrie de la production de froid fait partie des secteurs concernés, à ce titre, la réfrigération magnétique (*RM*) est une technologie qui s'appuie sur l'effet magnétocalorique (*EMC*) figure parmi les technologies prometteuses à fort potentiel en efficacité énergétique, celle-ci se base sur des cycles d'aimantation et de désaimantation imposés aux matériaux magnétiques.

Le matériau magnétique s'échauffe lors de la magnétisation et se refroidie lors de la démagnétisation, entre les deux processus, des échanges de chaleur ont lieu entre le matériau, les sources chaude et froide par l'intermédiaire des fluides caloporteurs **[1]**.

Dans cette partie on va s'intéresser à quelques généralités sur cette nouvelle technologie a fin de mieux comprendre le processus d'échange (chaud/froid).

I.1. Réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique est considérée actuellement comme l'une des alternatives les plus prometteuses, pour remplacer les systèmes de réfrigération classique. En effet, elle pourrait s'avérer énergiquement plus efficace et avec des densités de puissance importante et laisse entrevoir de nombreuses applications : réfrigération domestique ou industrielle, climatisation de bâtiment ou de véhicule, refroidissement de systèmes portables,…. etc **[2-3]**. Elle possède plusieurs avantages tels qu'on peut citer [**4-5]** :

- Absence de polluant atmosphérique qui contribue à l'effet de serre comme le chlorofluorocarbure (*CFC*) ou ses substituts hydrochlorofluorocarbure (*HCFC*) et hydrofluorocarbure (*HFC*), les fluides utilisés dans les démonstrateurs étant l'eau ou le glycol.
- Absence de bruits et de vibrations grâce à la suppression de compresseur.
- Efficacités thermodynamique pouvant atteindre plus de 60% de l'efficacité de *Carnot*, à comparer au cycle thermodynamique conventionnel (au mieux 40%).
- Le coefficient de performance énergétique (*COP*) du système de réfrigération est de 2 à 3 fois supérieure à celui de la réfrigération classique.
- Possibilités de réaliser des systèmes compactes avec de fortes densités, le matériau étant solide et non gazeux.

Cette synthèse de recherche sur la réfrigération magnétique repose sur un phénomène connu sous le nom de l'effet magnétocalorique (*EMC*).

I.1.1. Effet magnétocalorique (*EMC*)

a) *Définition*

La première constatation de l'effet magnétocalorique fut découverte par *Warburg* en 1881 en plaçant une plaquette de fer pur dans un champ magnétique, il observa une élévation puis abaissement de température. *Weiss* et *Picard* l'ont expliqués théoriquement et lui ont donnés le nom d'effet magnétocalorique en 1918, puis dans les années (1926,1927) *Débye* et *Giauque* ont proposés d'utiliser cette idée pour atteindre de très basses températures, en se basant sur le cycle (d'aimantation/désaimantation) **[5-6]**.

L*'EMC* une propriété intrinsèque de certains matériaux magnétique, cet effet se traduit par un changement de l'état thermique du matériau (chaud/froid) lors de la variation de son état

magnétique (aimanté/désaimanté) induit par un champ magnétique extérieur dans des conditions adiabatiques **[4]**.

b) *Principe*

L'effet magnétocalorique est considéré comme le résultat du changement de l'entropie du matériau dû aux couplages entre les moments magnétiques et le réseau atomique sous l'action d'un champ magnétique extérieur. L'entropie totale d'un matériau magnétique est la somme de l'entropie magnétique S_m (provenant de la distribution des spins dans le matériau d'où les moments magnétiques sont portés par des électrons localisés), de l'entropie de réseau S_r (associés aux phonons) et de l'entropie électronique S_e (attribuée aux électrons de conduction d'où la contribution thermique des électrons est négligeable par rapport a celle des phonons en particulier a haute température « théorie statistique de *Fermi Dirac* »). L'entropie totale doit rester constante si on considère S_e pour négligeable. Elle est donnée par :

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

L'application d'un champ magnétique au matériau entraîne l'alignement des moments magnétiques selon la direction du champ, créant ainsi une forme d'ordre dans le solide. Ce passage d'un état magnétique désordonné à un état ordonné est accompagné d'une réduction isotherme au niveau de l'entropie magnétique de ΔS_m. Si ce processus est mené dans des conditions adiabatiques, la diminution de l'entropie magnétique va être compensée par une augmentation de l'entropie du réseau qui correspond à une augmentation de l'agitation thermique du système, donc à une augmentation de la température : c'est l'échauffement par aimantation adiabatique. Inversement, la suppression du champ magnétique favorise le désordre des moments magnétiques va conduire à une diminution de la température du système : c'est le refroidissement par désaimantation adiabatique **[7]**.

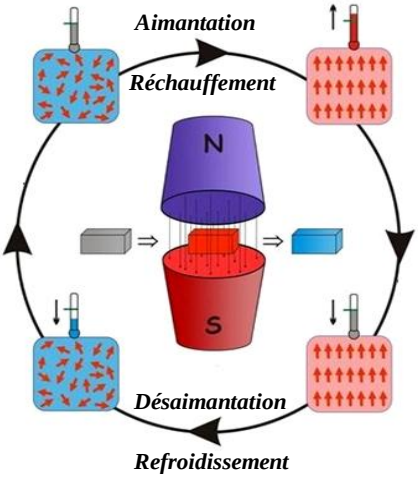


Figure I.1 : *Schéma de principe de l'effet magnétocalorique* **[8]**.

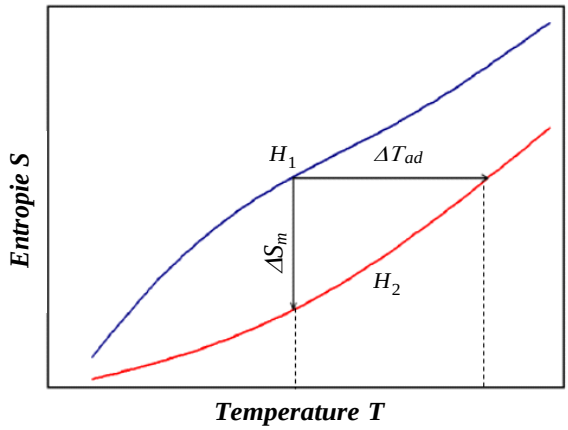


Figure I.2 : *Evolution de l'entropie magnétique en fonction de la température pour deux variations de champ H_1 et H_2 avec H_2>H_1.*

EMC est caractérisé principalement par les deux quantités thermodynamiques ΔT_{ad} et ΔS_m, associées à la variation du champ appliqué $\Delta H = H_{max} - H_{min}$ (figure (I.2)) **[9]**.

I.2. Approche thermodynamique

Dans les matériaux à *EMC* un changement remarquable de l'entropie peut être effectué par l'application ou la suppression d'un champ d'induction magnétique *B*. L'*EMC* alors, ne dépend que de la température initiale du matériau *T* et du champ d'induction magnétique *B*.

L'entropie en trois termes proposés dans l'équation (I.1) n'est acceptable que pour les matériaux présentant une transition de phase du 2^{éme} ordre caractérisée par une variation douce de l'aimantation en fonction de la température. Pour les transitions du 1er ordre une variation brutale de l'aimantation qui présente une discontinuité au voisinage de la température de changement de phase, cette séparation n'est pas précise. L'effet magnétocalorique dépend aussi très sensiblement de la nature de la transition magnétique dans le matériau, (figure (I.3)) **[9]**.

Pour la plupart des applications, il est suffisant de travailler avec l'entropie totale *S*. Pour une transformation réversible isobare (pression constante), la différentielle de l'entropie totale dS peut être exprimée en considérant le champ d'induction magnétique *B* et la température *T* comme variables d'états, dans ce cas dS est donnée par la relation suivante **[9]**:

$$dS(T,B) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \qquad \text{(I.2)}$$

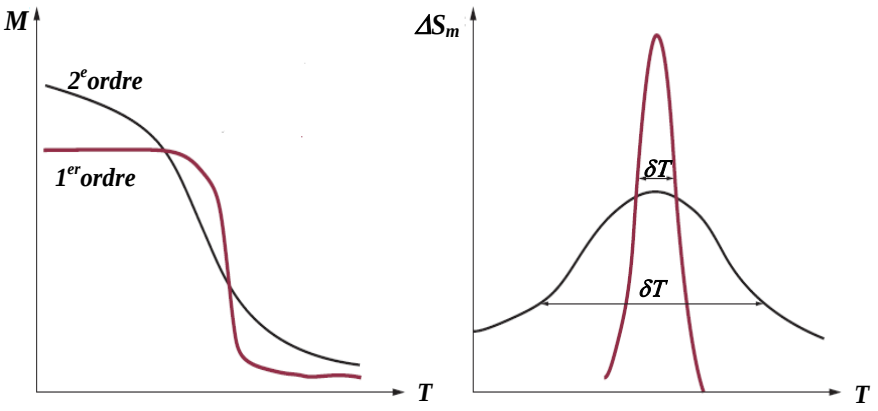


Figure I.3 : *Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique associées*.

La capacité calorifique du matériau étant donnée par :

$$C_p(T,B) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B T \tag{I.3}$$

Cela donne :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B = \frac{C_p}{T} \tag{I.4}$$

De (I.2) et (I.4) on peut écrire :

$$dS(T,B) = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \tag{I.5}$$

Dans le cas d'un processus adiabatique (pas de variation d'entropie $\Delta S = 0$) on peut écrire l'équation suivante :

$$dT = \frac{-T}{C_p}\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \tag{I.6}$$

En utilisant la relation de *Maxwell* donnée par :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \tag{I.7}$$

Où : M est l'aimantation.

On peut écrire :

$$dT = \frac{-T}{C_p}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_T \tag{I.8}$$

L'effet magnétocalorique peut s'exprimer alors comme ceci:

$$EMC = \Delta T_{ad}(T,\Delta B) = -\int_0^{B_{max}} \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_T dB \tag{I.9}$$

Dans le cas d'un processus isotherme, la température ne change pas durant l'aimantation et on peut écrire:

$$dS(T,B) = \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \tag{I.10}$$

En utilisant la relation de *Maxwell* donnée par (I.7), la variation de l'entropie magnétique peut s'écrire alors:

$$\Delta S(T,\Delta B) = \Delta S_m(T,\Delta B) = \int_0^{B_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \tag{I.11}$$

I.3. Caractérisation de l'effet magnétocalorique

I.3.1. Mesures directes

La méthode la plus évidente est la mesure directe. Il s'agit de mesurer grâce à un capteur de température en contact direct avec l'échantillon, l'échauffement de ce dernier lorsqu'on le place dans un champ magnétique. Ce principe ne permet que des mesures à température fixe et à des champs relativement faibles (de l'ordre de 1*T*). Pour pallier ces limitations et utiliser cette méthode pour caractériser de manière complète et précise l'*EMC*, des dispositifs plus sophistiqués ont été mis au point. Suivant le champ magnétique appliqué, on distingue deux techniques : les techniques pulsées utilisées essentiellement pour les champs intenses (30*T*) et les techniques statiques. Dans ces systèmes, l'isolation thermique de l'échantillon a été améliorée pour assurer des conditions adiabatiques et des mesures différentielles de température utilisant des thermocouples de qualité ont été mises en œuvre pour augmenter la précision. De plus, des circuits électroniques ont été introduits pour compenser l'effet de la variation du champ magnétique sur la réponse des capteurs de température. Les erreurs de mesure estimées sont de l'ordre de 5% à 10% **[7-10]**.

I.3.2. Mesures calorimétriques

Les différentes relations thermodynamiques exprimées dans la section (I.2) offrent d'autres moyens de mesure de l'*EMC*. Les mesures de capacité thermique massique à pression constante $C_p(T,B)$, appelées encore mesures calorimétriques, nous permettent de déduire l'entropie $S_m(T,B)$ et sa variation $\Delta S_m(T,\Delta B)$ ainsi que l'*EMC* exprimé en variation adiabatique de températureΔT_{ad}, grâce aux équations suivante :

$$S_m(T,B) = \int_{T_f}^{T} \frac{C_p(T,B)}{T} dT \tag{I.12}$$

Avec : T_f la température froide.

$$\Delta S_m(T,\Delta B) = S_m(T,0) - S_m(T,B) \quad \text{(I.13)}$$

$$\Delta T_{ad}(T,\Delta B) = -\frac{T\,\Delta S_m(T,\Delta B)}{C_P(T,B)} \quad \text{(I.14)}$$

Cette méthode calorimétrique présente un avantage indéniable qui est la possibilité d'accéder simultanément à toutes les propriétés magnétocaloriques intervenant dans la réfrigération magnétique, à savoir la capacité thermique massique, l'entropie magnétique et l'*EMC*. Cependant, elle reste une méthode lourde à mettre en œuvre et n'apporte pas plus de précision que la méthode directe **[7-10]**.

I.3.3. Mesures magnétiques

La variation de l'entropie magnétique est reliée à l'aimantation *M*(*T*, *B*) par l'équation (I.11), cette équation montre que la variation de l'entropie en plus du champ d'induction magnétique, dépend fortement de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. Ce dernier point signifie que l'effet magnétocalorique dépend aussi de la nature de la transition magnétique (premier ou second ordre) dans le solide. Pratiquement, l'aimantation est mesurée à des champs et des températures discrets. En conséquence, la relation de *Maxwell* peut être approchée par l'intégration numérique de l'équation (I.11) qui devient :

$$\Delta S_m = \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1},B_j) - M_i(T_i,B_j)}{T_{i+1} - T_i}\Delta B_j \quad \text{(I.15)}$$

C'est la méthode la plus utilisée, en particulier au voisinage de la température ambiante; elle permet une évaluation rapide des performances magnétocaloriques des matériaux. L'étude sur la précision de la méthode réalisée par *Gschneidner*, montre qu'elle est meilleure que la méthode calorimétrique dans la gamme des températures proches de l'ambiante (3% à 10 % d'erreur relative) **[7-10]**.

I.4. Application de l'*EMC* pour la production du froid

Le cycle thermomagnétique réalisé dans la réfrigération magnétique basé sur (l'aimantation/désaimantation) est analogue à un cycle thermodynamique utilisé dans les systèmes de réfrigération classique (compression/détente) (figure (I.4)).

Dans la réfrigération a compression, le gaz réfrigérant est comprimé sa température augmente, la chaleur induite est alors évacuée vers la source chaude, lors de sa détente le gaz réfrigérant permettant ainsi d'absorber la chaleur de la source froide : c'est le cycle de réfrigération conventionnelle, ce cycle se produit *N* fois pendant la duré de fonctionnement, on peut

produire ce dernier en remplaçant le gaz par le matériaux magnétocalorique et les phases (compression/détente) par (aimantation/désaimantation).

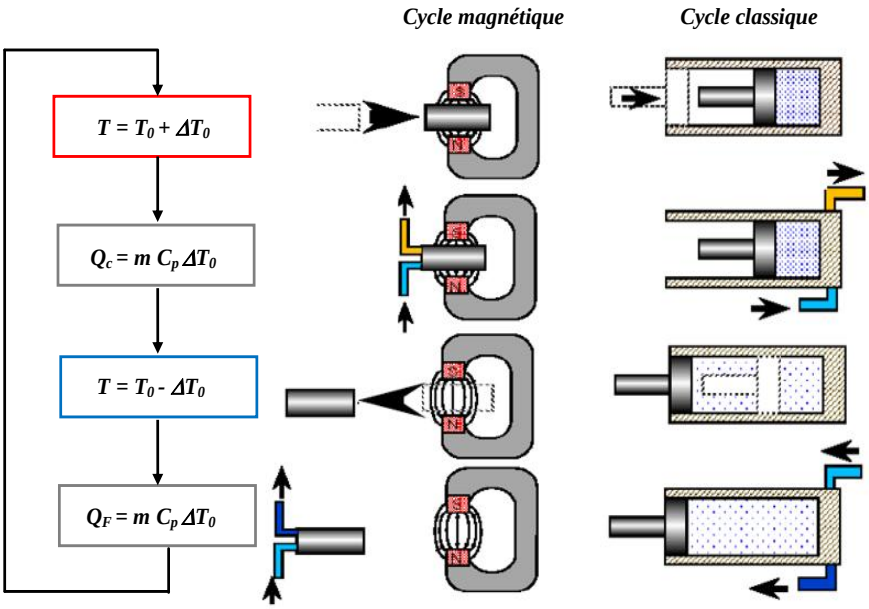


Figure I.4 : *Analogie entre un cycle magnétique et un cycle thermodynamique classique* **[4]**.

Ainsi la répétition du cycle (d'aimantation/désaimantation) jointe au échanges thermiques avec des sources chaudes et froides appropriées remplace le fonctionnement du compresseur rencontrés dans les systèmes classique **[9]**.

I.4.1. Cycles magnéto-thermodynamique

Autour de la température ambiante. Il est possible d'effectuer des cycles à régénération pour maximiser les écarts de température.

Deux types de cycles existent :

- Les cycles à régénération externe dont le principe est analogue aux cycles thermodynamiques conventionnelle tels que d'*Ericsson,* de *Baryton*, de *Carn*ot, et de *Stirling*.
- Les cycles de réfrigération à régénération magnétique *AMRR* (Active Magnetic Regenerative Refrigeration). Il s'agit d'un cycle spécifique à la réfrigération magnétique dans lequel le matériau actif joue le rôle du régénérateur **[6-7]**.

a) *Cycle magnétique de Carnot*

Le cycle de *Carnot* est composé de processus isentropiques et isothermes. La description de ce cycle sert uniquement à définir l'efficacité d'autres cycles. Considéré comme idéal, il permet d'obtenir la meilleur efficacité possible, mais la mise en œuvre de ce cycle est

complexe et difficile parce qu'elle nécessite l'utilisation de quatre amplitudes différentes de champ magnétique. Il est composé de quatre étapes :

- ***Aimantation adiabatique (A-B)*** : Le matériau magnétocalorique est aimanté et sa température augmente.
- ***Aimantation isotherme (B-C)*** : Le champ magnétique appliqué est augmenté. La température est maintenue constante en rejetant de la chaleur à la source chaude.
- ***Désaimantation adiabatique (C-D)*** : Le champ appliqué au matériau diminue et la température du matériau magnétocalorique diminue aussi.
- ***Désaimantation isotherme (D-A)*** : Le matériau est désaimanté la température est maintenue constante par une absorbation de chaleur par le matériau de la source froide **[11]**.

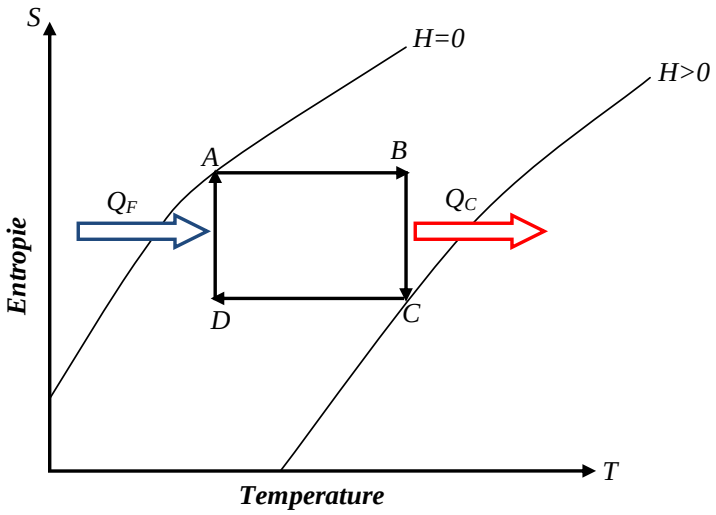


Figure I.5 : *Représentation du cycle magnétique de Carnot.*

Afin de définir l'efficacité du cycle frigorifique associé, on utilise les relations thermodynamique établies pour les machines dithermes.

$$W = Q_c - Q_f \tag{I.16}$$

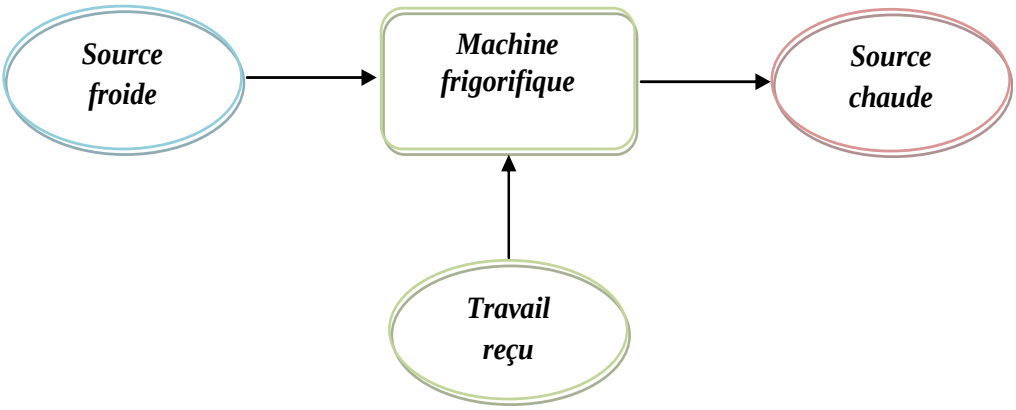


Figure I.6 : *Cycle d'une machine ditherme.*

Ou W est le travail magnétique, Q_c et Q_f sont les quantités de chaleur échangées à la source chaude et froide respectivement, l'efficacité d'une telle machine est définit par son coefficient de performance *COP* (Coefficient Of Performance) **[7]**, qui est donné par la relation :

$$COP = \frac{Q_f}{w} = \frac{T_f(S_A - S_D)}{Tc(S_B - S_C) - T_f(S_A - S_D)} \quad \text{(I.17)}$$

La différence d'entropie entre *A* et *D* est identique avec la différence d'entropie entre *B* et *C*, alors la relation du *COP* devient **[11]** :

$$COP = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad \text{(I.18)}$$

Cette valeur de *COP* constitue la limite théorique du système de réfrigération qu'il sera impossible de dépasser, le cycle de *Carnot* est inadapté aux systèmes industriels de la réfrigération magnétique parce que l'écart de température entre les échangeurs ne peut pas dépasser la différence adiabatique de température du matériau magnétocalorique, obtenu par la variation de champ magnétique; pour obtenir des écarts de températures utilisables dans l'industrie, il faut utiliser des valeurs de champ magnétique très élevées produites par des aimants supraconducteurs qui ne sont pas pratiques pour la plus part des applications industrielles**[11]**.

b) *Cycle magnétique d'Ericsson*

Dans la pratique, il est intéressant d'avoir un écart de température entre les sources qui est indépendant de la différence adiabatique de la température. Le cycle d'*Ericsson* est composé de deux processus isothermes et deux processus iso champs.

La figure (I.7) représente les différentes étapes de fonctionnement théorique du cycle d'*Ericsson* appliqué à un matériau magnétocalorique tel qu'il est décrit par les phases suivantes **[7-11]** :

- ***Réchauffement iso champ (A-B)*** : Le matériau se réchauffe iso champ en prenant de la chaleur du fluide caloporteur.
- ***Aimantation isotherme (B-C)*** : Le matériau est aimanté et cède de la chaleur à la source chaude, en restant avec la même température T_c.

$$Q_c = T_c\, \Delta S(T_c, \Delta B) = T_c\, \Delta S_m(T_c, \Delta B) \quad \text{(I.19)}$$

- ***Refroidissement iso champ (C-D)*** : Le matériau se refroidit iso champ en rejetant de la au fluide caloporteur.

- ***Désaimantation isotherme (D-A)*** : Le matériau se refroidit et absorbe une quantité de chaleur Q_f de la source froide.

$$Q_f = T_f \Delta S(T_f, \Delta B) = T_f \Delta S_m(T_f, \Delta B) \quad \text{(I.20)}$$

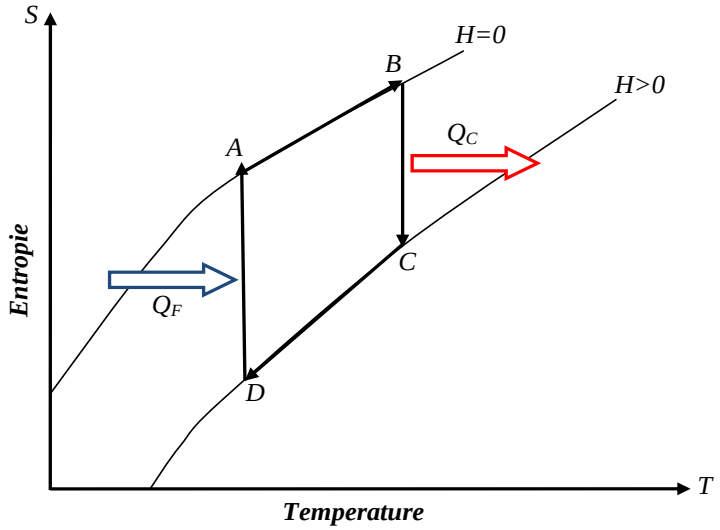


Figure I.7 : *Représentation du cycle magnétique d'Ericsson.*

c) *Cycle magnétique de Stirling*

La seule différence avec le cycle d'*Ericsson* est que les transformations iso champs sont remplacées par des iso aimantations, les mêmes conclusions relatives à l'évolution de la variation d'entropie magnétique peuvent étre dégagé.

Dans la pratique ce type de cycle (*Ericsson*, *Stirling*) est très difficile à réaliser, a cause de la complexité des transformations isothermes. En effet l'aimantation ou la désaimantation isotherme consiste à échanger la chaleur à température constante, ce qui impose un contrôle précis du champ magnétique dans le matériau au cours de cette transformation. Pour résoudre ce problème, les transformations isothermes sont remplacées par des transformations adiabatiques, il s'agit du cycle de *Baryton* à régénération **[7]**.

d) *Cycle magnétique de Brayton*

Le cycle de *Brayton* est le cycle idéal pour les systèmes destinées à récupérer un travail, dans le cas de ce cycle, les adiabatiques sont assurées par la rapidité du processus (aimantation/désaimantation).

Le cycle de *Brayton* complet est décrit par les quatre phases suivantes :

- ***Aimantation adiabatique (A-B)*** : Le matériau est aimanté et sa température augmente.

- ***Refroidissement iso champ (B-C)*** : Le matériau se refroidit en rejetant de la chaleur au fluide caloporteur.
- ***Désaimantation adiabatique (C-D)*** : Le champ appliqué au matériau diminue et la température du matériau magnétocalorique diminue aussi.
- ***Réchauffement iso champ (D-A)*** : Le matériau se réchauffe iso champ en prenant de la chaleur du fluide caloporteur **[7-11]**.

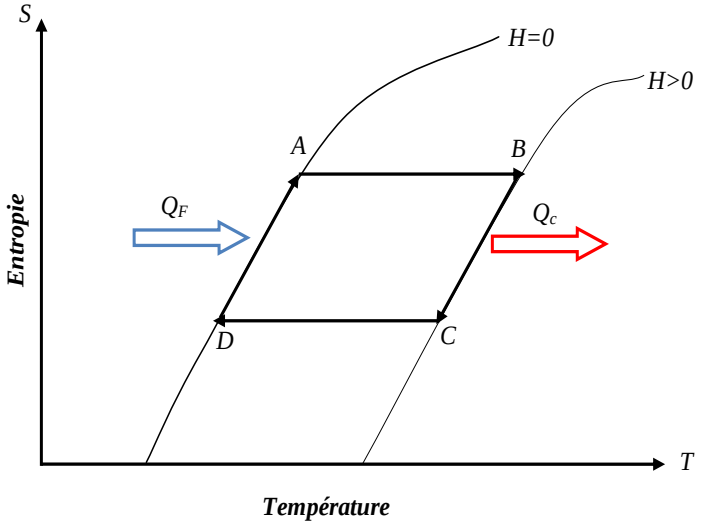


Figure I.8 : *Représentation du cycle magnétique de Brayton*.

e) *Cycle magnétique d'AMRR*

L'exploitation directe de l'effet magnétocalorique ne permet pas d'atteindre de grandes variations de température autour de la température ambiante, en particulier dans les systèmes à aimants permanents. L'*EMC* peut être amplifié grâce à des cycles magnétothermiques spécifiques appelés cycle à régénération *AMRR*, ce cycle est actuellement utilisé dans la plupart des prototypes de réfrigérateurs magnétiques autour de la température ambiante.
La réalisation d'un cycle *AMRR* repose sur trois composants principaux **[10]**:

- Une source de champ magnétique.
- Un matériau magnétocalorique (réfrigérant solide).
- Un fluide caloporteur pour le transfert thermique.

Dans tous les cycles à régénération externe, le rôle du régénérateur est assuré par le fluide qui traverse le matériau en circulant alternativement de la source chaude a la source froide, une des limites de ce principe était que la colonne du fluide devait garder lors de son déplacement un gradient de température stable pour assurer l'effet de la régénération, une solution est de faire jouer le rôle de régénérateur au matériau réfrigérant, *Barclay* est le premier qui a décrit

le principe de fonctionnement d'un régénérateur, son cycle de fonctionnement ne présente pas d'analogie avec les cycles conventionnels mais les phases son similaire a celles du cycles de *Brayton* **[7]**.

Le cycle se décompose en deux processus adiabatiques et deux iso champs :

- ***Aimantation adiabatique (A-B)*** : Durant cette phase, il n'ya pas de circulation du fluide, le matériau est aimanté et sa température augmente.
- ***Refroidissement iso champ (B-C)*** : Chaque tranche de matériau se refroidit iso champ en rejetant de la chaleur au fluide caloporteur.
- ***Désaimantation adiabatique (C-D)*** : Le champ appliqué au matériau diminue et la température du matériau magnétocalorique diminue aussi.
- ***Réchauffement iso champ (D-A)*** : Chaque tranche de matériau se réchauffe iso champ par le fluide provenant des tranches adjacents à un niveau de température supérieur et en amplifiant le gradient thermique.

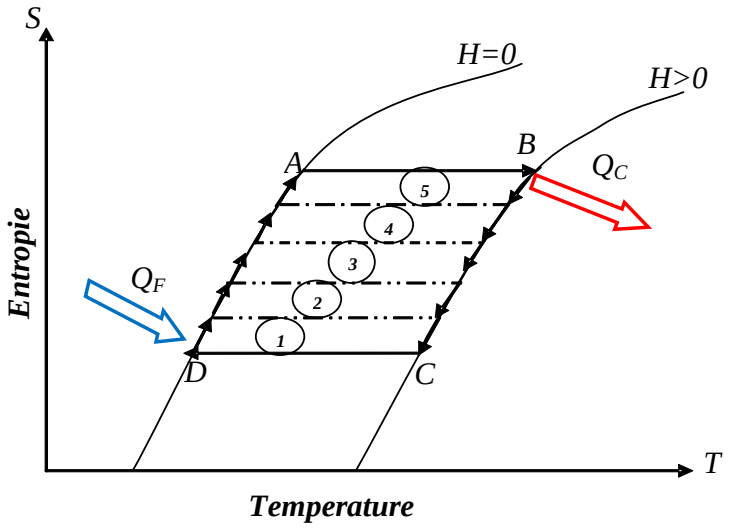
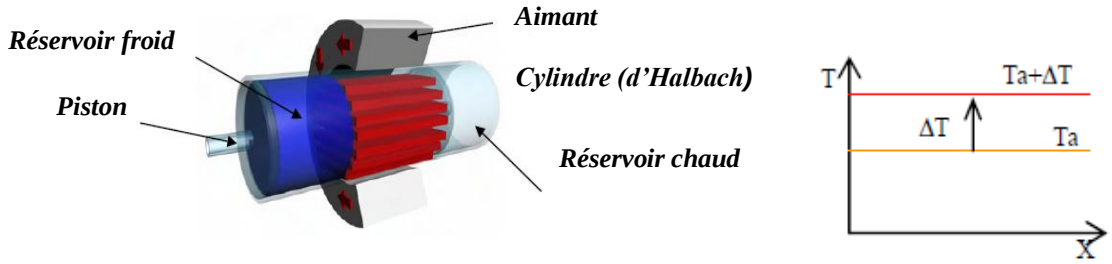


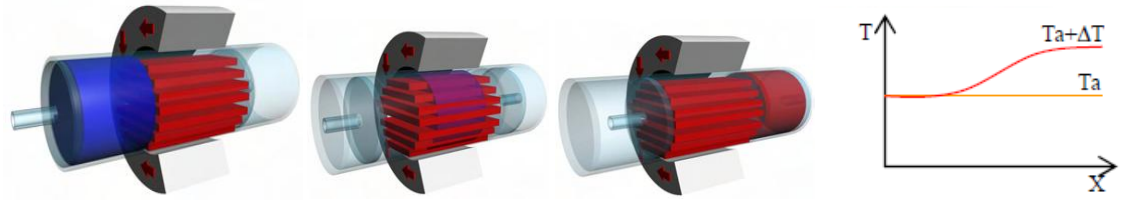
Figure I.9 : *Représentation du cycle magnétique d'AMRR.*

Le comportement d'un régénérateur qui fonctionne d'après un cycle *AMRR* est représente dans la figure (I.10). On voit le comportement du régénérateur a gauche et la distribution de la température a droite de la figure **[11]**.

Le ΔT induit par le processus (d'aimantation/désaimantation) est amplifié progressivement à chaque cycle pour aboutir aux températures limites de source chaude et froide permet de créer un gradient de température dans le matériau magnétocalorique. Cette variation de température est de l'ordre de quelques dizaines de *Kelvin* (*K*) pour les matériaux magnétocaloriques les plus performants **[4-10]**.

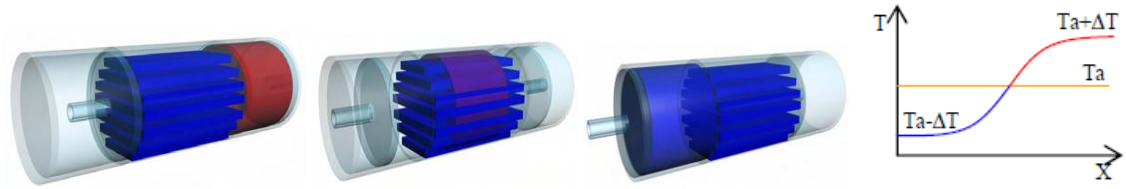


Etape 1 : *Aimantation du matériau à partir d'un état initial où tout le système est à température* ***Ta****. Chaque point du matériau régénérateur voit sa température augmenter de* ΔT *suite à l'application du champ magnétique.*



Etape 2 : *Ecoulement du fluide de la source froide vers la source chaude La chaleur de l'aimantation est évacuée par le fluide circulant de la source froide* T_f *à la source chaude* T_C*, on créé ainsi un gradient thermique le long du lit.*

Etape 3 : *Désaimantation du matériau.*
Chaque point du régénérateur voit sa température baisser de ΔT *suite à la désaimantation.*



Etape 4 : *Ecoulement du fluide de la source chaude vers la source froide.*
Le fluide circulant de la source chaude T_C *à la source froide* T_f *cède sa chaleur au régénérateur. Le gradient est amplifié.*

Figure I.10 : *Représentation du cycle magnétique d'AMRR et le profil de température associé le long de régénérateur* **[12]**.

I.4.2. Critères de performance d'un système de réfrigération magnétique

Pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante, le matériau doit présenter un *EMC* géant autour de cette température. Par *EMC* géant, nous entendons des variations de températures élevées pour des valeurs d'inductions magnétiques accessibles par des aimants ou des électroaimants supraconducteurs (quelques teslas).

Comme le matériau magnétocalorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, il doit disposer de certaines caractéristiques **[8]** :

- ✓ Une température de transition proche de la température ambiante.
- ✓ Grande résistance électrique afin de minimiser les pertes par courants de *Foucault*.
- ✓ Capacité thermique $C_p(T,B)$ suffisamment grande pour réduire les oscillations en température lors de l'alternance des débits du fluide, et pas trop forte pour ne pas trop abaisser la valeur de $\Delta T_{ad}(T,\Delta B)$.
- ✓ Conductivité thermique élevée dans le sens des échanges avec le fluide et faible dans le matériau pour limiter les pertes par diffusion.
- ✓ Faible hystérésis magnétique et thermique autour de la transition pour limiter les pertes.
- ✓ Forte variation d'entropie magnétique $\Delta S_m(T,\Delta B)$ afin d'avoir une forte puissance frigorifique.
- ✓ Forte variation de la température adiabatique $\Delta Tad(T,\Delta B)$.
- ✓ Fort coefficient d'échange thermique entre le matériau et le fluide caloporteur.
- ✓ Fluide caloporteur à faible caractéristique d'oxydation.
- ✓ Non toxicité des matériaux.
- ✓ Matériau à faible rugosité et faible viscosité du fluide pour réduire les pertes de charge à l'écoulement.
- ✓ Coûts modestes et disponibilité des matières premières.
- ✓ Mise en forme simple du matériau avec surface contrôlée **[4-13**].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a donné un aperçu général sur la réfrigération magnétique, cette thématique récente pluridisciplinaire qui présente à différents niveaux des verrous scientifiques et technologiques : la thermodynamique (cycles et échanges thermiques), la physique (champs et circuits magnétiques) et la science des matériaux (matériaux magnétocaloriques).

Cette technologie, crédible pour produire un refroidissement écologique et énergétiquement efficace, présenté par certains matériaux magnétiques qui nécessite la maîtrise des bases théoriques de la thermodynamique, de la mécanique statistique et qui seront éclaircis dans le chapitre suivant.

Références

[1] Bouchard Jonathan. *Étude numérique de l'influence de la démagnétisation sur l'effet magnétocalorique du gadolinium pur*. Diss. Université de Québec à Trois-Rivières, (2005).

[2] Almanza Morgan. *La réfrigération magnétique*: *conceptualisation, caractérisation et simulation*. Diss. Université de Grenoble, (2014).

[3] Guillou François. *Différents matériaux à effet magnétocalorique: Aspects fondamentaux et applicatifs*. Diss. Université de Caen, (2011).

[4] Khadechi-Haj Khlifa Sonia. *Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures isotypes de Mn (Fe, Co) P*. Diss. Université de Grenoble Alpes, (2016).

[5] Lebouc Afef et al. *Réfrigération magnétique*. Techniques de l'Ingénieur, pp 1-16, (2005).

[6] Mayer Charlotte. *Nouveaux matériaux magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique* .Diss. Université de Bordeaux 1, (2011).

[7] Allab Farid. *Etude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique base sur l'effet magnétocalorique géant*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, (2008).

[8]https://www.researchgate.net/figure/La-representation-schematique-dun-cycle-de réfrigération-magnétique-Figure-adaptée-de-2_fig2_272175354.

[9] Bouchekara Houssem Rafik El-Hana. *Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation.* Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, (2008).

[10] Balli Mohamed, et al. *Le renouveau de la réfrigération magnétique*. Revue Générale du Froid 102.1121: 45-54, (2012).

[11] 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).

[12] https://www.researchgate.net/figure/1-AMR-cycle-Credit-5_fig2_235898026.

[13] Matte Dominique. *Effet magnétocalorique dans des couches minces de doubles pérovskites ferromagnétiques.* Diss .Université de Sherbrooke, (2014).

Chapitre II

Formalisme Théorique Et Matériaux Magnétiques

Chapitre II

FORMALISME THEORIQUE ET MATERIAUX MAGNETIQUES

L'étude du magnétisme et les matériaux magnétiques est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique et qui dépend fortement de l'avancement de recherche dans nombreuses applications technologiques **[1]**.

La majorité des matériaux magnétocaloriques utilisés dans la réfrigération magnétique sont des terres rares soit pur soit combinés dans les alliages, notons que le gadolinium est le seul matériau magnétique utilisé dans la plupart des prototypes de refroidissement magnétique avec un coût très élevé; il ne peut pas être envisagé pour des applications « grand public », d'autre matériaux magnétocalorique géant sont développés par la métallurgiste pour répondre au fort besoin a venir avec un cout réduit et un *EMC* très important **[2]**. Une approche théorique basée sur l'approximation du champ moyen de modèle Ising repose sur les fondements de la mécanique statistique a été déclarée.

II.1. Comportements magnétiques

Du point de vue du magnétisme, les matériaux magnétiques se décomposent en deux grandes familles : les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés. La première famille correspond au magnétisme non coopératif, catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques **[1]**.

II.1.1. Diamagnétisme

Ce magnétisme trouve son origine dans le changement du mouvement orbital des électrons lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique, selon la loi de *Lenz*. Les matériaux diamagnétiques sont des composés d'atomes qui ne comportent pas des 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 **[1-3-4]**.

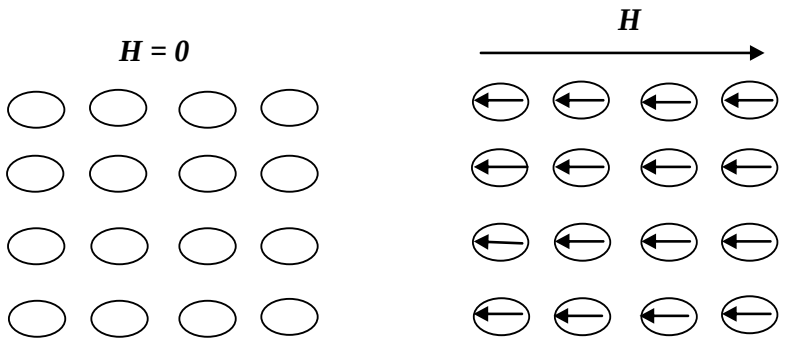


Figure II.1 : *L'orientation des moments magnétiques* (*diamagnétisme*).

On trouve uniquement un fort diamagnétisme dans les matériaux supraconducteurs avec une susceptibilité égale à (-1). On trouve également ce type de magnétisme dans tous les matériaux, même dans les matériaux magnétiques, mais il est si faible qu'il est masqué par la contribution des moments magnétiques**.** L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est caractérisée par une susceptibilité négative de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}, indépendante de la température. Le bismuth (*Bi*), le mercure (*Hg*), l'Or (*Au*) et l'argent (*Ag*) sont des exemples de matériaux diamagnétiques. Notons que lorsque le champ égal a zéro, l'aimantation est nulle. Ces matériaux sont caractérisés par une perméabilité magnétique relative $\mu_r < 1$ [**5**].

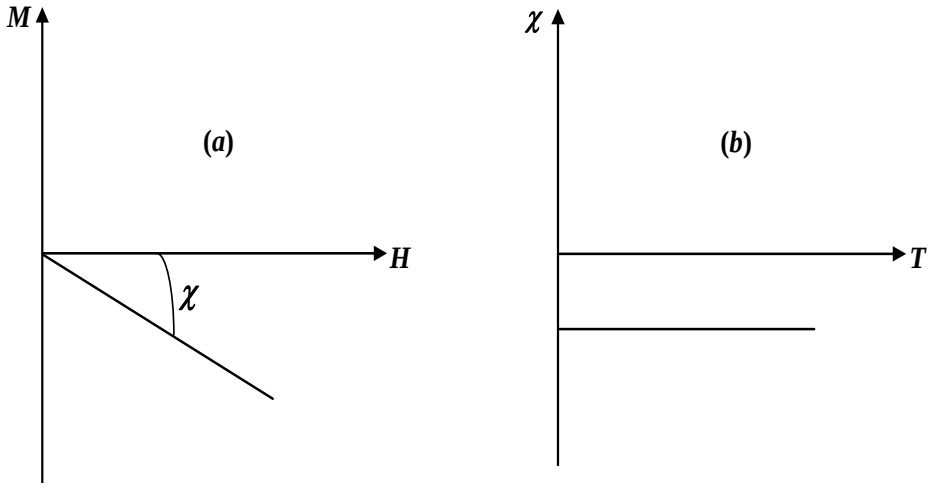


Figure II.2 : **(a)** *Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué,* **(b)** *évolution de la susceptibilité en fonction de la température.*

II.1.2. Paramagnétisme

Le matériau possède des moments magnétiques permanents libres n'interagissant pas entre eux et pouvant s'orienter aléatoirement, dans n'importe quelles directions. Sous l'action d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner partiellement selon la direction du champ (la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée) **[6]**, ce qui conduit à une aimantation positive à l'intérieur du matériau « aimantation induite » parallèle au champ apparait.

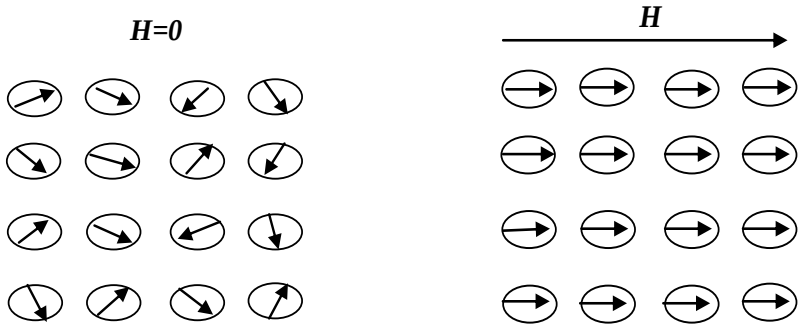


Figure II.3 : *L'orientation des moments magnétiques (paramagnétisme).*

L'aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée. En outre, l'efficacité du champ magnétique dans l'alignement des moments magnétiques est combattue par les effets de la température (agitation thermique). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires (figure II.4-a). Il en résulte une susceptibilité positive de l'ordre de 10^{-6} et 10^{-3}, infinie au zéro absolu et décroit lorsque la température augmente **[5]**. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de *Curie* (figure III.4-b) **[4]**. L'Aluminium (*Al*), le Manganèse (*Mg*), le Platine (*Pt*) et le tungstène (*W*) sont des exemples

de matériaux paramagnétiques Ces matériaux sont caractérisés en général par une perméabilité magnétique relative $\mu_r > 1$ **[5]**.

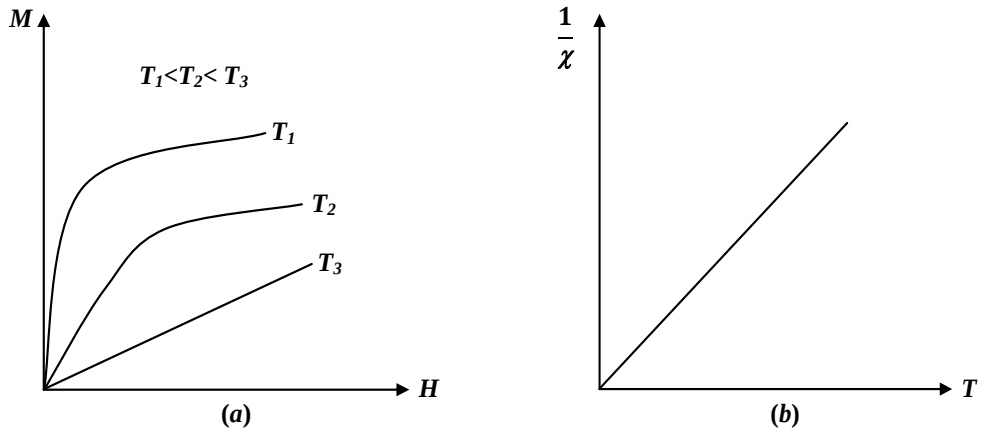


Figure II.4 : **(a)***Variation de l'aimantation sous un champ appliqué,* **(b)** *variation thermique de 1/χ.*

La seconde famille correspond au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

II.1.3. Ferromagnétisme

Dans une substance ferromagnétique, les interactions entre atomes voisins sont appelées interactions d'échanges positives favorisant l'alignement des moments magnétiques dans des régions localisées appelées domaines de *Weiss* ou domaines magnétique. Sans champ magnétique extérieur, il apparait une aimantation spontanée *Ms* dans chacun des domaines qui sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation globale de l'échantillon reste nulle. En appliquant un champ externe sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ **[3-7]**.

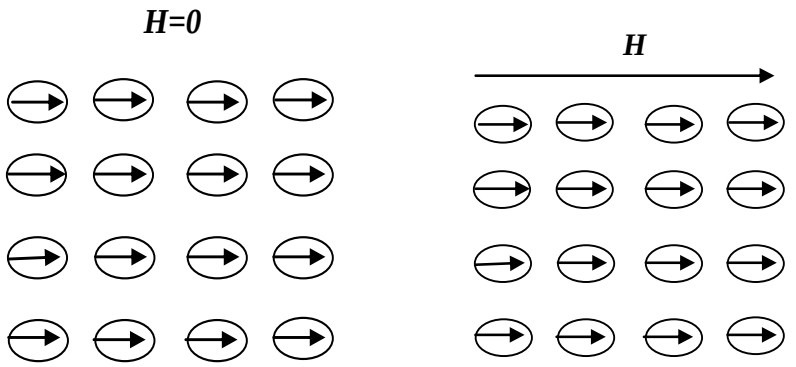


Figure II.5 : *L'orientation des moments magnétiques* (*ferromagnétisme*).

La susceptibilité magnétique est positive très grande lorsque la température est inférieure à la température critique cependant, à haute température, au-dessus de la température de transition, la susceptibilité sera similaire à celle d'un matériau paramagnétique à cause de l'agitation thermique : c'est la loi de *Curie-Weiss* **[1]**. Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité au lieu de devenir infinie a $0K$ comme dans un paramagnétique devient infinie a une température caractéristique, appelée température de *Curie* T_c en dessous de cette dernière, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée M_s apparait en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale M_0, correspondant au parallélisme de tous les moments individuels.

On peut observer le ferromagnétisme dans les métaux de transitions comme : le Fer (*Fe*), le Cobalt(*Co*), le Nickel (*Ni*), et certains des matériaux de terres rares comme le gadolinium (*Gd*) **[4]**.

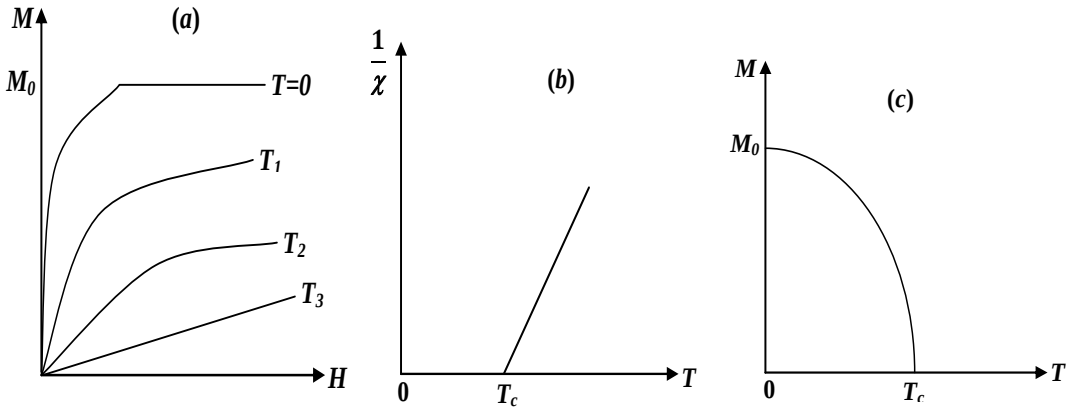


Figure II.6 : **(a)** *Variation de 1'aimantation sous l'effet du champ*
(b) *variation thermique de l/χ,* **(c)** *variation thermique de 1'aimantation spontanée.*

II.1.4. Ferrimagnétisme

Dans un matériau ferrimagnétique, l'interaction d'échange négative, et l'orientation des moments magnétiques se fait dans deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation et de directions antiparallèles d'amplitude différente.

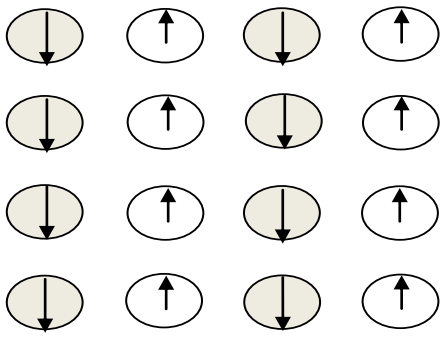


Figure II.7 : *L'orientation des moments magnétiques* (*ferrimagnétisme*).

Le comportement magnétique se traduisent par une aimantation spontanée similaire au ferromagnétiques même en l'absence d'un champ extérieur appliqué. Au-dessus d'une température critique (température de *Curie*), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Le ferrimagnétisme présente donc des similitudes avec le ferromagnétisme au dessous de *Tc* mais ils sont différents au niveau de l'ordre magnétique. Les ferrites, les grenats sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques **[1-5]**.

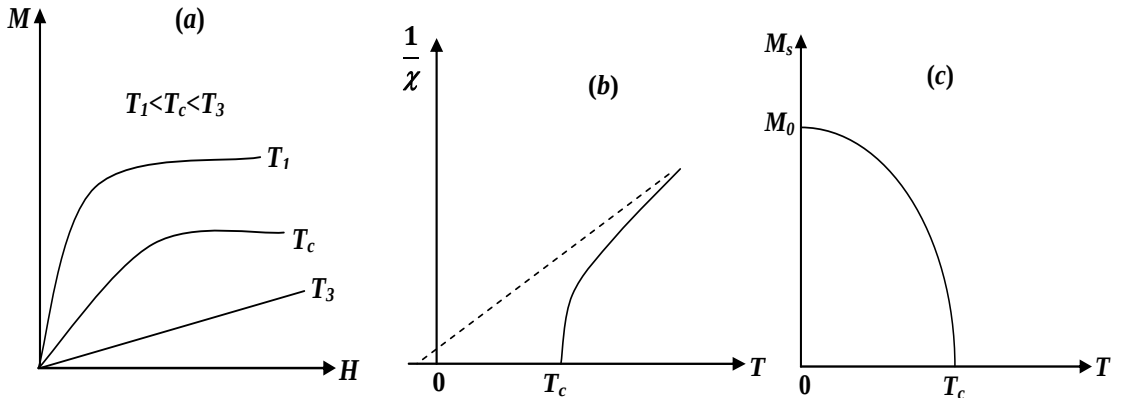


Figure II.8 : **(a)** *Variation de 1'aimantation sous l'effet du champ*
(b) *variation thermique de l/χ,* **(c)** *variation thermique de 1'aimantation spontanée*.

II.1.5. Anti ferromagnétique

Les matériaux antiferromagnétiques, se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de moments magnétiques antiparallèles. L'interaction entre les moments appelée interaction d'échange négative empêche l'alignement des moments dans un seul sens sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

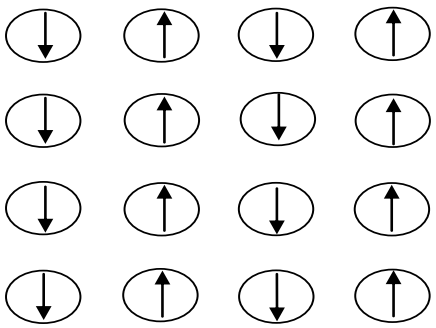


Figure II.9 : *L'orientation des moments magnétiques* (*antiferromagnétisme*).

La susceptibilité magnétique est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures a une température critique appelée température de *Néel*, qui présente un minimum pour des substances poly-cristalline, ces matériaux se comportent comme des

paramagnétiques. Les alliages F_eM_n et l'oxyde N_iO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques **[1-3-7]**.

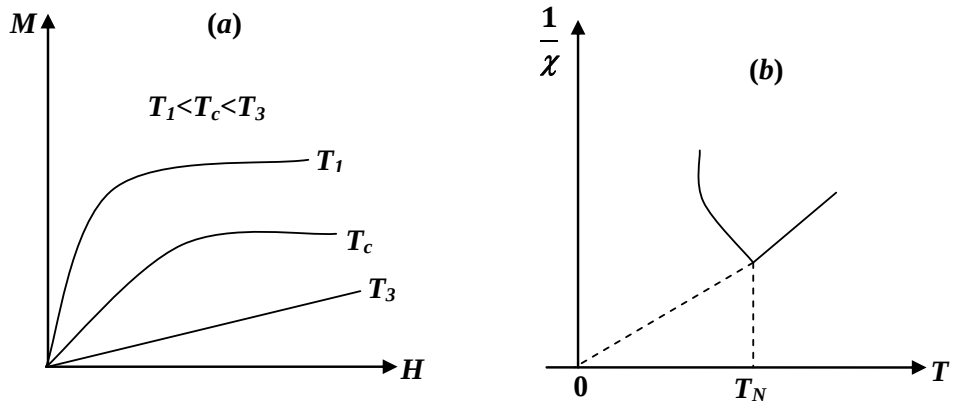


Figure II.10 : **(a)** *Variation de l'aimantation sous champ appliqué,* **(b)** *Variation thermique de 1/χ.*

II.2. Matériaux à effet magnétocalorique géant

Les performances magnétocaloriques autour de la température ambiante du Gadolinium (*Gd*) ont été découvertes par *Brown* en 1976. C'est le seul élément magnétique métallique (terre rare) disponible à l'état pur (99.9% en masse) qui possède un *EMC* géant autour de l'ambiante. C'est quasiment l'unique matériau utilisé dans les prototypes et démonstrateurs *RM*, comme seul matériau disponible sur marché. De métallurgie facile, ce composé aurait pu être la solution de la *RM*, sauf qu'il existe toujours certaines controverses sur son applicabilité : une sensibilité à l'oxydation, mais qui n'est pas toujours perçue comme un obstacle, un coût qui varie sensiblement suivant les auteurs de 4000*$/kg* à 5000*$/kg*, cela limite son utilisation pour les applications publiques et pour concurrencer les systèmes classiques de réfrigération. Ce matériau magnétique monoatomique, présente une transition de second ordre Ferro-paramagnétique à $Tc \approx 294K$, avec une variation d'entropie magnétique (ΔS_m entre 4 et 5 *J/kg K*) pour une variation de champ magnétique de (0 à 2*T*), et s'étendant sur une large gamme de température de 260*K* à 340*K*. Cet important effet magnétocalorique relève des propriétés magnétiques du métal. Il possède en effet un moment magnétique à saturation de 7*μB/at*. provenant de l'état de l'électron $4f^7$ et présente un moment orbital nul (L= 0). Par ailleurs il a aussi une capacité thermique très favorable $C_p \approx 254$ *J/kg K* **[2]**.

Depuis la « période *Gd* », les recherches sur les matériaux à effet magnétocalorique géant se sont considérablement élargies et s'orientent vers des composés à base de terres rares et/ou de métaux de transition. Nous citons les trois familles typiques avec transition du 1er ordre qui

ont été mises au point et qui offrent un *EMC* plus élevé que celui du gadolinium, surtout avec un prix plus réduit **[2-8]** :

- Des composés à base de gadolinium tels que $Gd_5(Si_X Ge_{1-X})_4$.
- Des composés à base de lanthane du type $LaFe_{13-X}Si_X$.
- Des composés sans élément de terre rare mais basés sur le manganèse et de type Fe_2P tel que le ternaire $MnFeP_{1-X}As_X$.

Le tableau (II.1) illustre les principaux matériaux magnétocaloriques étudiés **[9]**.

Tableau II.1 : *Caractéristiques des principaux matériaux magnétocaloriques **M** : mesures magnétiques, **C** : mesures calorimétriques*) **[9]**.

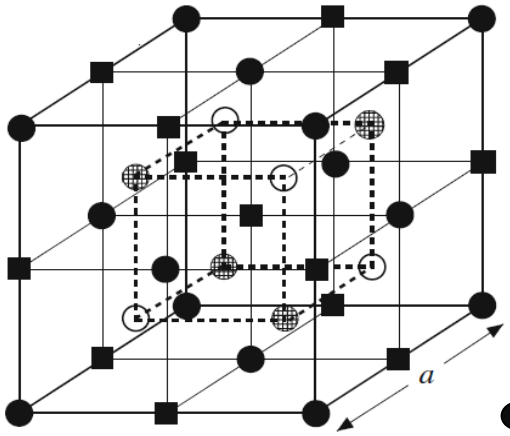
Matériaux Magnétique		***Tc (K)***	***Champ*** $\mu_0 H(T)$	ΔS_M ***(J/Kg. K)***	***EMC(K)***
		294	2	4.3 M	4.8
Gd (99.9%)		-	0.8	-	1.5
		-	0.5	-	0.9
$Gd_{0.83}Dy_{0.13}$		278	2	4 M	-
	X=0	318	2	31 C	4.8
$M_n\ As_{1-x}\ Sb_x$	X=0.1	283	2	24 C	5.7
	X=0.25	230	2	18 C	-
$M_n\ F_e\ P_{1-x}As_x$	X=0.55	300	2	14.5M	6
	X=0.50	282	2	16.5M	-
$Ni_{52.6}\ Mn_{23.1}Ga_{24.3}$		300	5	15	-
$Gd_5(Ge_{0.5}Si_{0.5})_4$		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
$La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}H_{13}$		291	2	24	6.9

II.3. Alliages Heusler

En 1903 l'ingénieur minier allemand *Friedrich Heusler* à découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique **[3-6-10]**.

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées **[11]**.

Ces alliages sont classés en plusieurs familles en fonction de leur composition chimique, tels que la figure (II.11) représente les différents types d'alliages **[6]**:



	● A	○ B	■ C	▩ D
Semi-Heusler ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire :(XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Figure II.11 : *Représentation schématique des différents types de structure des alliages Heusler* **[12]**.

Un nombre infini de composés Heusler peuvent être conçus. Le tableau périodique de la figure (II.12) montre un aperçu sur les combinaisons possible d'éléments **[3]**.

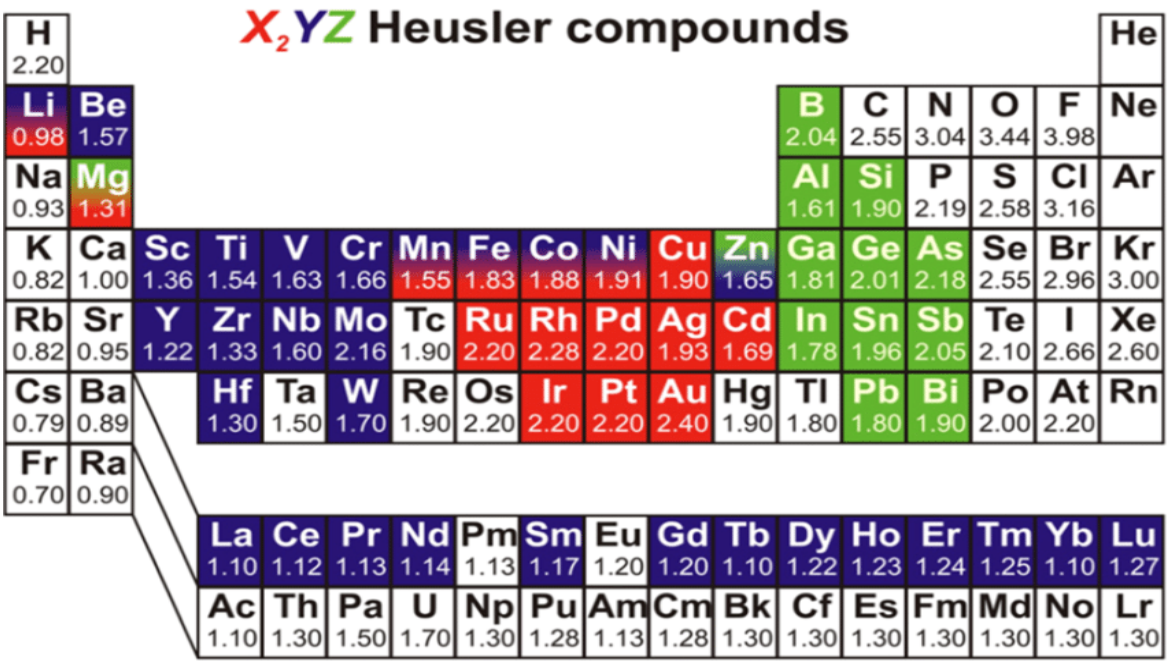
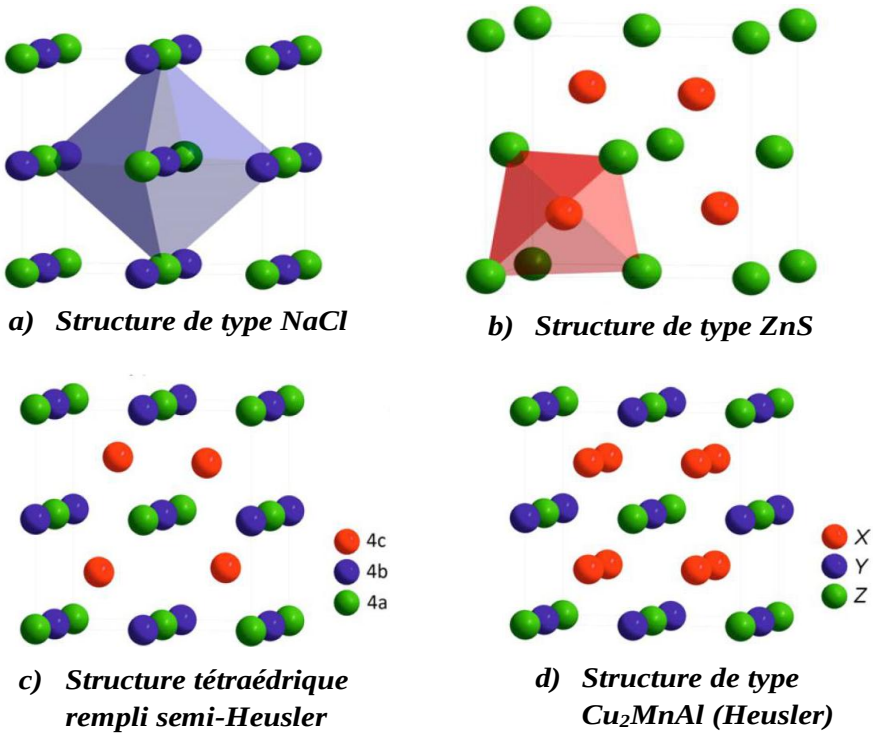


Figure II.12 : *Tableau périodique des éléments* **[13]**.

II.3.1 Alliage semi-Heusler

La composition chimique de ce type d'alliage est définit par la forme *XYZ* 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. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peut être trouvées, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. Ces alliages cristallisent dans une structure cubique $C1_b$ de groupe d'espace F-43m (*n° 216*), qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type *ZnS* par un remplissage des sites octaédriques du réseau. 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* où ces derniers occupent respectivement les positions de *Wyckoff* 4a (0, 0, 0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) dans la phase chimique la plus ordonnée. La structure $C1_b$ est détaillée par le prototype *MgAgAs*. Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau *ZnS* (positions de *Wyckoff* 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est

intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type *NaCl*, à savoir leur interaction à un fort caractère ionique **[6-10-11]**.



a) Structure de type NaCl ***b) Structure de type ZnS***

c) Structure tétraédrique rempli semi-Heusler ***d) Structure de type Cu_2MnAl (Heusler)***

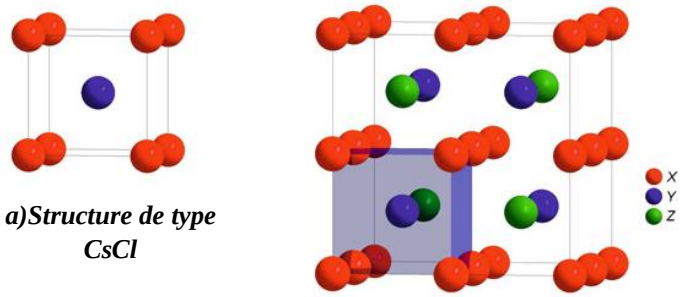
Figure II.13 : **(a)** *Structure Rock Salt,* **(b)** *la structure zinc blende et leurs relations avec* : *la* **(c)** *structure semi-Heusler et* **(d)** *la structure Heusler* **[14]**.

II.3.2. Alliages full-Heusler

Les alliages Heusler ou full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ où *X* et *Y* sont des métaux de transition et *Z* est un élément du groupe *III*, *IV* ou *V* dans le tableau périodique dans certains cas, *Y* est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. Cristallisés dans la phase cubique $L2_1$ complètement ordonnée de groupe d'espace Fm-3m *(n° 225*), les atomes *X*, *Y* et *Z* occupent respectivement les positions de *Wyckoff* 8c (1/4,1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), avec Cu_2MnAl comme prototype. Souvent les alliages Full-Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases *B2*, *DO3* ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase *A2*.

Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux *cfc* interpénétrés, deux sont occupés par l'atome *X*. Une structure de type rock Salt est formée par les éléments *Y* et *Z* en raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédrique. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome *X*, cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende (*ZnS*).

La combinaison des deux réseaux *cfc* de site *X* conduit à un réseau cubique simple. Les atomes *Y* et *Z* occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type *CsCl*. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure *CsCl* **[6-10-11-15]**.



a)Structure de type CsCl

b) Structure Heusler

Figure II.14 : **(a)** *Structure de type CsCl* **(b)** *une structure Heusler décalée de (¼, ¼, ¼)* **[14]**.

II.3.3. Alliages Heusler inverses

Les alliages Heusler inverses sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ (*groupe d'espace F-43m*), mais dans leur cas, la valence de l'atome de métal de transition *X* est plus petite que la valence de l'atome de *Y* (*Z (Y)* < *Z (X)*), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes, les composés Heusler inverses cristallisent dans la structure dite *XA* ou *Xα*, 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 $L2_1$ ou la séquence des atomes est *X-Y-X-Z* 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. La structure est 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. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses de type (*XY*) *XZ*. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec *Z (Y)* >*Z (Mn*) comme illustré dans la figure (II.15) par exemple Mn_2CoSn ou (*MnCo*) *MnSn* **[10-12-16]**.

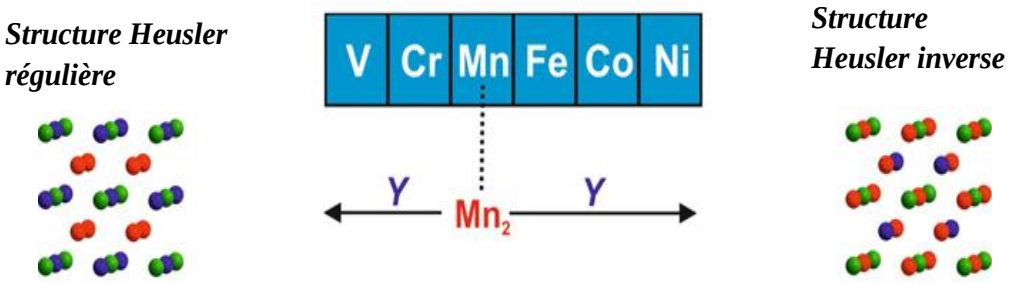


Figure II.15 : *Les deux structures régulière et inverse pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y* **[14]**.

II.3.4. Alliage Heusler quaternaires

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, connus sous le nom de composés Heusler quaternaires de composition chimique *(XX') YZ*, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents *X* et *X*' également, l'emplacement de ces derniers est respectivement dans les positions 4a et 4d. Y est placé sur les positions 4b et *Z* sur les positions 4c. Le prototype *LiMgPdSn* est présenté par cette structure se cristallise dans le groupe d'espace F-43m (*groupe d'espace N° 216*) **[6-17]**.

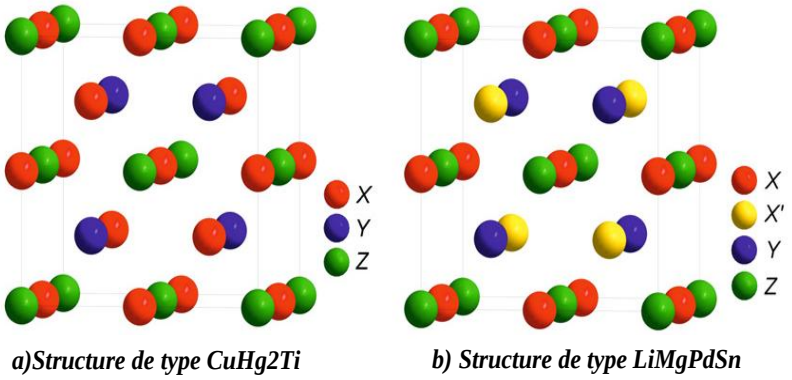


Figure II.16 : **(a)** *Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$*, **(b)** *structure Heusler quaternaire LiMgPdSn* **[14]**.

II.4. Modèle Ising

Le modèle d'*Ising* est certainement le plus célèbre modèle de physique statistique nous a permis une meilleure compréhension des transitions de phases dans les fluides et les systèmes magnétiques. Introduit pour la première fois par *Wilhelm Lenz* en 1920, et fut traité en détails plus tard par son étudiant *Ernst Ising* en 1925, pour étudier les transitions magnétiques, la

solution exacte du modèle d'Ising n'a été trouvée qu'en 1944 par *Lars Onsager* pour un réseau bidimensionnel **[18]**.

Le modèle d'*Ising* peut être défini sur un réseau régulier de *N* sites, dont chaque site possède un spin qui peut étre dans l'un des deux états spin (*up*) ou spin (*down*), on note les valeurs propres du spin sur le site *i* : « S_i » qui peut prendre seulement deux valeurs : $S_i = +1$ ou $S_i = -1$ pour des spins up et down respectivement **[19]**.

L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i s_i \qquad \text{(II.1)}$$

Ou $\langle i, j \rangle$ désigne une sommation sur les sites qui sont les plus proches voisins, J : le paramètre d'interaction entre plus proches voisins et B : est le champ magnétique extérieur **[19]**.

- Si : J>0 les spins voisins préfère s'aligner parallèle, dans le contexte du magnétisme, ce modèle simule le ferromagnétisme.
- Si : J<0 les spins tendent à s'aligner de manière opposé c'est un système antiferromagnétique.

II.4.1. Approximation du champ moyen

L'absence d'un formalisme mathématique rigoureux pour résoudre exactement le modèle *Ising* nous incite à utiliser d'autres méthodes de la mécanique statistique. Parmi ces méthodes, la méthode du champ moyen. Cette dernière à été mentionnée d'après *Weiss* en 1907; c'est une théorie des transitions de phase qui peuvent s'interpréter que dans le cadre des théories reposant sur des approximations pour expliquer le ferromagnétisme. Elle représente la limite dimensionnelle des systèmes statistiques, car elle néglige les corrélations entre les fluctuations des spins. Dans la théorie du champ moyen, chaque site du réseau est soumis à un champ moléculaire effectif créé par ses proches voisins **[20]**.

$$H_0 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \qquad \text{(II.2)}$$

$$h_{eff} = J \sum_j s_j \qquad \text{(II.3)}$$

D'une façon générale, soit un système en équilibre thermodynamique. La valeur moyenne d'une grandeur physique, représentée par un opérateur *A* est donnée par :

$$\langle A \rangle = tr \rho A \qquad \text{(II.4)}$$

Où tr est l'opérateur trace, ρ désigne l'opérateur densité du système tel que : $tr\rho A = 1$ est une contrainte de normalisation.

Le système est décrit par un Hamiltonien approché H_0, donc par L'opérateur densité dans l'ensemble canonique:

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

La fonction de partition du site correspondant s'écrit :

$$Z_0 = tr e^{-\beta H_0} \qquad \text{(II.6)}$$

Ou $\beta = \frac{1}{K_B T}$ avec K_B est la constante de *Boltzmann*.

L'énergie libre du système décrit par :

$$F_0 = \frac{-T}{N} ln\, Z_0 + \frac{1}{N} \langle H - H_0 \rangle \qquad \text{(II.7)}$$

On peu dire que ces moyenne des spins distingue des aimantations, donc on trouve que :

$$M = \langle S_i \rangle = \frac{1}{Z_0}\, tr\, s_i\, e^{-\beta H_0} \qquad \text{(II.8)}$$

La théorie du champ moyen, bien qu'elle ne tienne pas compte des fluctuations, donne des résultats qui sont qualitativement correctes **[21]**.

II.5. Conclusion

Dans cette partie on a donné des notions cruciale sur le comportement magnétiques d'où on a porté un intérêt aux matériaux magnétiques d'ou la famille des alliages Heusler font parties, ont été déclarés.

Dans le chapitre suivant on s'intéresse aux calcules des propriétés structurales électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heusler ferromagnétiques et plus précisément les alliages Heusler inverses par la méthode de la théorie de la fonctionnelle (DFT) et l'approximation du champ moyen.

Références

[1] 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).

[2] Khadechi-Haj Khlifa Sonia. *Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures isotypes de Mn (Fe, Co) P*. Diss. Université de Grenoble Alpes, (2016).

[3] Soudani Rachida. *Étude ab-initio des alliages d'Heusler pour les applications spintronique pour Rh2MnGe et Rh2NiGe*. Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2016).

[4] Akrich Ahmed. *Etude des propriétés physiques des Heusler de type X_2MnY(X=Co, Ni, Y=Sn, Al, Ce) par la méthode FP- LMTo.* Diss. Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2015).

[5] Benmoussa Smail. *Etude de l'aimantation et de l'hystérésis des matériaux ferromagnétiques doux (fe, fesi).* Diss. Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).

[6] Benayed, Souhila. *Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP.* Diss. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2017).

[7] Tchangoulian Ardaches. *Utilisation de matériaux composites magnétiques à nanoparticules pour la réalisation de composants passifs non réciproques micro-ondes*. Diss. Université Saint-Etienne, (2014).

[8] Matte Dominique. *Effet magnétocalorique dans des couches minces de doubles pérovskites ferromagnétiques* .Diss .Université de Sherbrooke, (2014).

[9] Allab Farid. *Etude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique base sur l'effet magnétocalorique géant*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, (2008).

[10] Zenasni Houcine. *Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler*. Diss. Université Abou bekr Belkaid Tlemcen, (2013).

[11] Pradines Barthélémy. *Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétéro structures tout-Heusler*. Diss. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, (2017).

[12] Felser Claudia, and Atsufumi Hirohata. Heusler Alloys. *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications, Springer Series in Materials Science, Springer International Publishing Switzerland,* (2016).

[13] https://www.researchgate.net/figure/Repartition-des-elements-composants-lalliage-dans-le-tableau-periodique-tiree-de_fig2_279830552

[14] Graf Tanja, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin. *Simple rules for the understanding of Heusler compounds.*Diss. Progress in solid state chemistry 39.1: 1-50, (2011).

[15] Gilleßen Michael, and Richard Dronskowski. *A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first-principles computational methods*. Diss Journal of computational chemistry 31.3: 612-619, (2010).

[16] Ma Jianhua, et al. *Computational investigation of inverse Heusler compounds for spintronics applications*. Physical Review B 98: 094410, (2018).

[17] Singh Mukhtiyar, et al. *Disorder dependent half-metallicity in Mn2CoSi inverse Heusler alloy*. Diss. Journal of Solid State Chemistry 208: 71-77, (2013).

[18] Velenik Yvan. *Le modèle d'Ising*. Diss. Université de Genève, (2009).

[19] Zergoug Ismail. *Modèle Ising dilué.* Diss. Université d'Oran, (2015).

[20] Boudefla Rania ép Belarbi. *Etude numérique du modèle Ashkin Teller*. Diss. Université de Tlemcen, (2015).

[21]https://www.equipes.lps.upsud.fr/heritier/IMG/pdf/pdf_3_Approches_de_champ_moyen.pdf

Chapitre III

Résultats Et Discussion

Chapitre III

RESULTATS ET DISCCUSSION

Une classe prometteuse parmi les matériaux magnétiques est les alliages Heusler ferromagnétiques vu leurs applications dans plusieurs domaines au tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires, les applications thermoélectriques, la réfrigération magnétique, la spintronique …etc, ainsi ils ont attiré de nombreux intérêts de recherche dus principalement à la variété des milieux cristallographiques, structures et leurs propriétés magnétiques intéressantes, principalement dans la réfrigération magnétique qui repose sur la modification des propriétés thermodynamiques des matériaux sous l'influence d'un champ magnétique externe. Dans ce chapitre on s'intéresse à l'alliage « Rh_2PrIn» : un matériau appartenant à la famille des Heusler inverses, sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ cristallisent dans des structures cubiques du réseau de *Bravais* cubique à faces centrées. Notre travail est basé sur des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, celles-ci nous permettent une bonne compréhension de ce type de matériau. D'autre part un code de calcul en *Fortran* et *Python* a été développé à fin de dégager les propriétés thermodynamiques importantes, la procédure de simulation est basée sur les notions théoriques présentées dans le chapitre précédent. Les résultats de ce modèle seront exposés dans ce chapitre.

III.1. Propriétés structurales et magnétiques

Notre attention est porté sur une étude théorique des propriétés structurales et magnétiques d'une classe d'alliages appelés alliage Heusler en se basant sur les calculs du premier principe afin de prédire leur comportement, aussi nous avons proposé d'examiner l'énergie de formation pour indiquer la stabilité relative de notre alliage.

III.1.1. Propriétés structurales

Dans cette partie, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale de composé Rh_2PrIn qui se cristallise suivant la phase cubique dite *XA*, de la formule chimique X_2YZ, (groupe d'espace *F-43m*), l'atome *X* occupe 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. La configuration électronique de chaque élément est : *Rh* [Kr] $4d^8\ 5s^1$, *Pr* [Xe] $6s^2\ 4f^3$, *In* [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$.

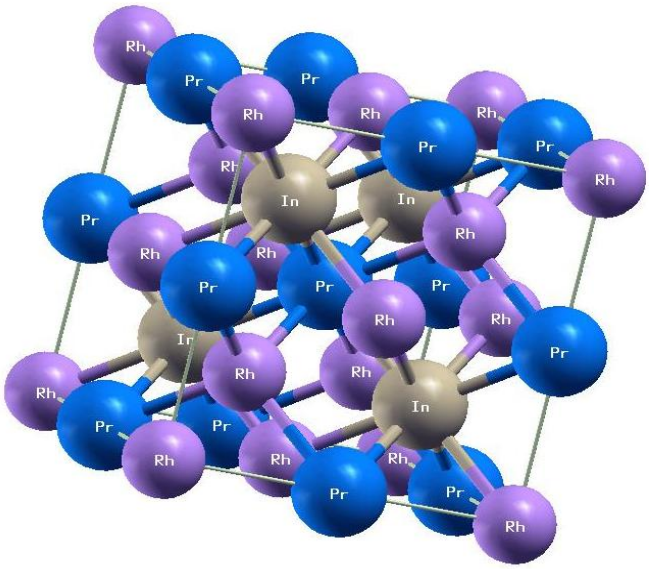


Figure III.1 : *Illustration schématique de l'alliage Heusler inverse Rh_2PrIn.*

Tout d'abord, il est nécessaire de définir l'agencement correct des positions des atomes dans le cristal, de la structure de type Heusler inverse, comme indiqué dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : *Coordonnées atomiques pour le composé Rh_2PrIn dans la structure $L2_1$.*

Matériau	Rh_2PrIn
Coordonnées atomiques	Rh : 4a (0, 0,0), 4d (3/4,3/4,3/4)
	Pr : 4b (1/2,1/2,1/2)
	In : 4c (1/4,1/4,1/4)

Les propriétés structurales ont été déterminées en utilisant le code Wien2K **[1]**. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une application directe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW, et cela en effectuant des calculs scalaires relativiste, pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA par le paramétrage *Perdew -Burke-Ernzerhof* (PBE) **[2]**.

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul :

Les rayons *Muffin-tin* (R_{MT}), donnés en unités atomiques (*u.m.a*). Les valeurs utilisées pour (Rh_2PrIn) représentent un bon choix pour nos calculs tels que le R_{MT} est 2.5 pour les trois atomes.

Les calculs sont performés par le paramètre de convergence $R_{MT}\ K_{max}$ = 9 qui correspond à l'énergie de stabilité (R_{MT} : est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} : la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).
D'autres valeurs de paramètres sont G_{max} =12 (la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges) et K = 1000 (nombres de vecteur d'onde) qui se réduit a 48 nombre spécial.

Le processus des itérations self-consistant (*SCF*) est répété jusqu'à l'énergie de convergence soit inférieure au égale à la valeur de 10^{-6} *Ry*.

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 Heusler inverse (Rh_2PrIn) 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*.

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compressibilité à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à partir de l'équation de *Murnaghan* **[3]** donnée par:

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

Ou *B* : désigne le module de compressibilité.

$$B = B_0 = V\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{V_0} \quad \text{(III.2)}$$

B' : désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{(III.3)}$$

V_0 : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre de maille.

E : Représente l'énergie correspondant au volume V_0.

La courbe d'optimisation est illustrée sur la figure suivante :

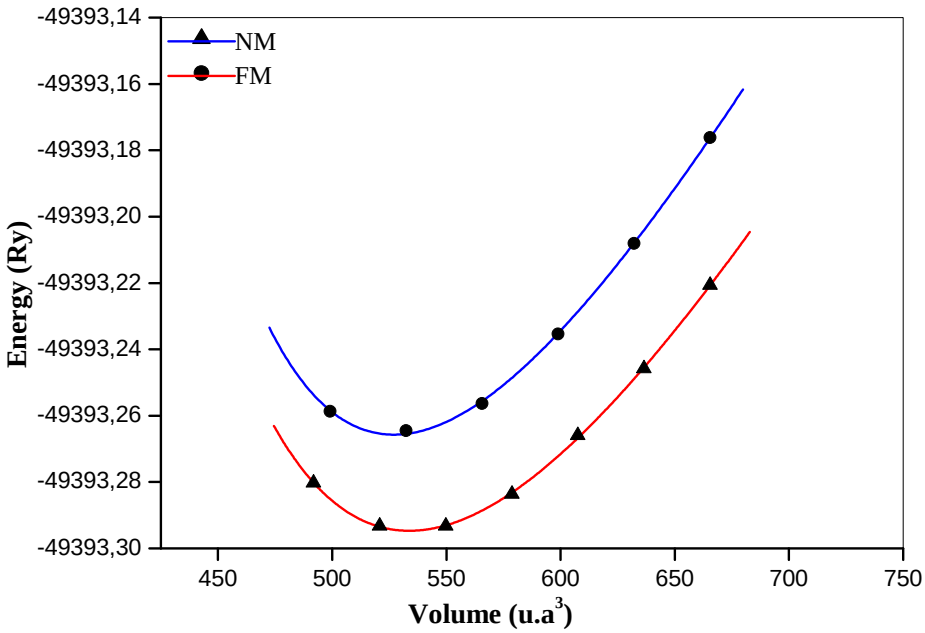


Figure III.2: *L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'approximation GGA-PBE.*

Les valeurs de paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité (*B*), sa dérivée et l'énergie de cohésion pour le matériau, sont regroupées dans le tableau suivant :

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 FM et NM.*

Composé	Etats	a_0 (A°)	V_0	B(GPa)	B'	E_0(Ry)
Rh_2PrIn	FM	6.8155	534.1002	106.8505	5.3234	-49393.2206
	NM	6.7863	527.2708	117.1739	5.2227	-49393.2587

III.1.2. Moment Magnétique

Galanakis et al, ont montré que dans le cas des alliages Heusler, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de *Slater Pauling* $M_t=N_v-28$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 28 électrons.

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* (M_{Tot}), *Interstitiel* (M_{Int}) *et partiel* (M_x) *des différentes éléments du l'alliage Heusler inverse* Rh_2PrIn.

Matériau	Approximation	Moment Magnétique (μB)
Rh_2PrIn	GGA-PBE	M_{inter} = 0.2151
		M_{Rh} = 0.2826
		M_{Rh} = - 0.0799
		M_{Pr} = 2.08672
		M_{In} = 0.01906
		M_{Tot} = 2.52359

Le tableau (III.3) montre la contribution principale au moment magnétique est due à l'élément *Pr*, il est plus grand par rapport aux autres éléments, et le moment magnétique des atomes *Rh* et *In* est faible. Un grand mixage des états *f* de *Pr* conduit à un grand moment magnétique, d'ou il a été constaté que le moment magnétique total de composé est du principalement des atomes *Pr*.

III.1.3. Energie de formation

L'énergie de formation d'un cristal est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituants ce cristal dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

Nous avons proposé d'examiner l'énergie de formation pour indiquer la stabilité relative d'un système complexe tel que les alliages Heusler-inverses à base de terres rares, Rh_2PrIn. Elle est définie comme suit:

$$E_{form}(Rh_2PrIn) = E_{tot}(Rh_2PrIn) - [2E_{tot}(Rh) + E_{tot}(Pr) + E_{tot}(In)] \qquad \text{(III.4)}$$

Où : $E_{tot}(Rh)$, $E_{Tot}(Pr)$ et $E_{tot}(In)$ sont les énergies totales calculées.

Les énergies des éléments constituants du composé Rh_2PrIn est : -9570.1409, -18485.4437, -11766.5214 *Ry* respectivement pour *Rh, Pr* et *In*, on a trouvé une énergie de formation égale a: - 0.9736 *Ry*, ce qui signifie que notre alliage est chimiquement stable.

III.2. Propriétés électroniques

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison qui se forment entre les différents éléments du matériau, énergie de gap, distribution de charges….etc. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons spin-up et spin-down séparément. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges. L'étude électronique nous renseigne parfaitement sur le comportement des matériaux c'est-à-dire sur leur système le plus complexe quand il s'agit d'une discussion approfondie sur leurs états (*d* ou *f*), aussi sur la nature chimique qui engendre ce matériau et son influence sur son comportement.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

- **Densité d'états électroniques**

Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales 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) a été calculée et tracée en utilisant l'approche GGA-PBE pour le composé Rh_2PrIn voir (figure (III.3)).

III.3. Propriétés thermodynamiques

Afin de déterminer les propriétés thermodynamiques telles que : l'aimantation, température critique, un modèle de spins en interaction ou l'interaction spin-spin appelé modèle *Ising* a été utilisé à deux dimensions, ce dernier nous a permis une meilleure compréhension des transitions de phases dans les systèmes magnétiques, il est traité dans l'approche du champ moyen. Dans notre cas on a utilisé un spin S=1/2 qui possède deux états : S_i = +1 ou S_i=−1 pour des spins up et down respectivement.

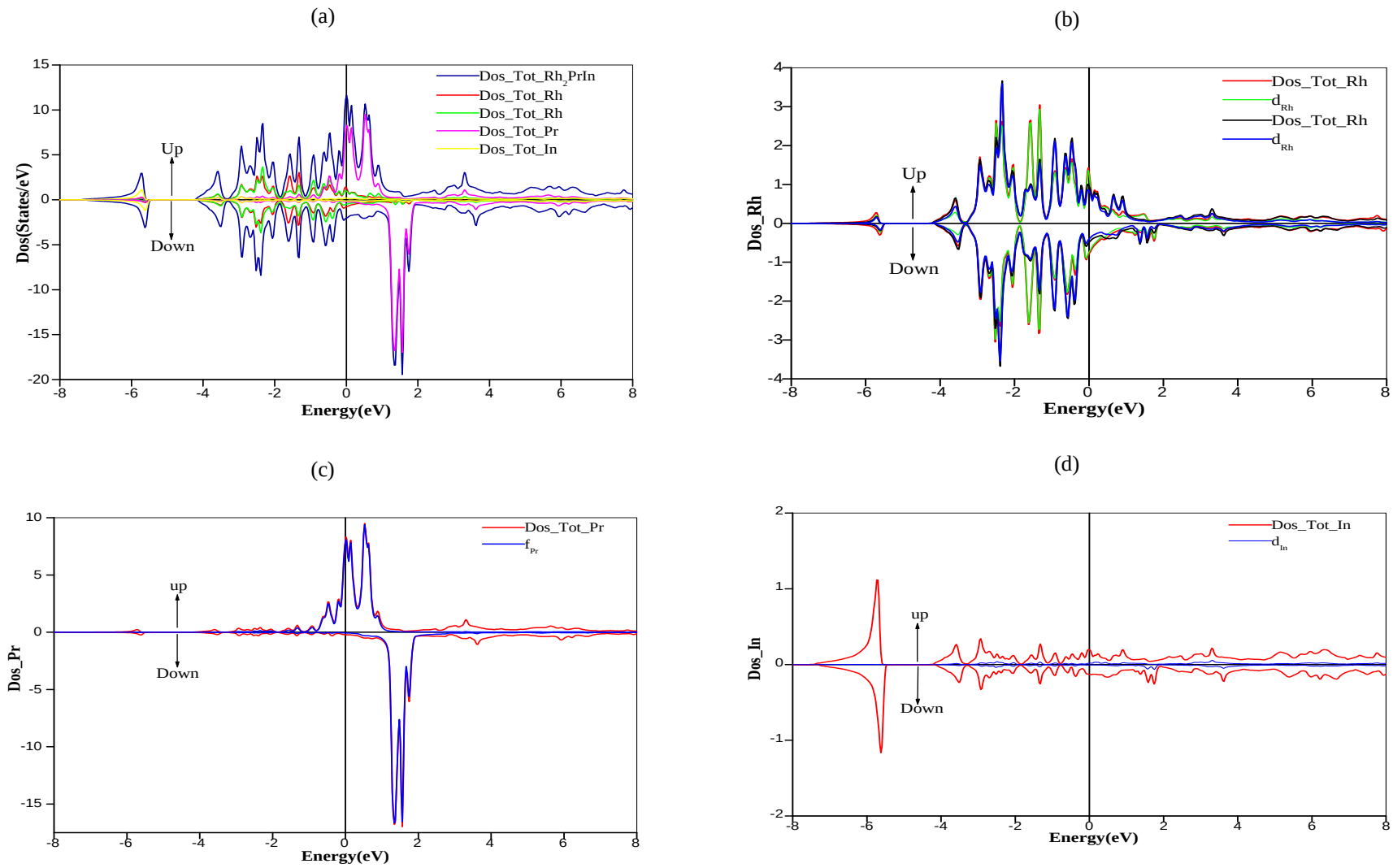


Figure III.3 : *Densités d'états totaux et partiels pour Rh_2PrIn.*

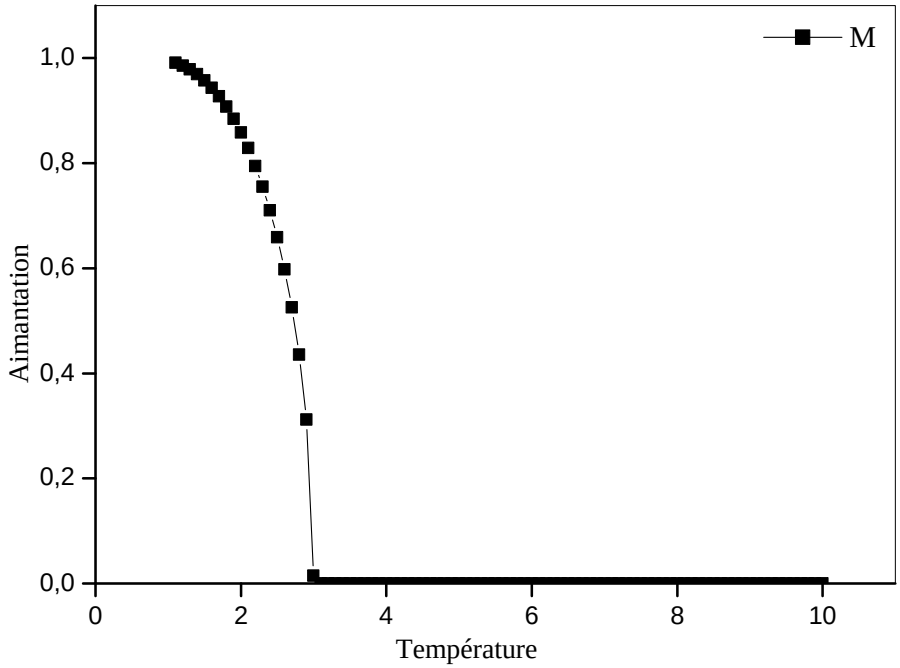


Figure III.4 : *L'aimantation en fonction de la température.*

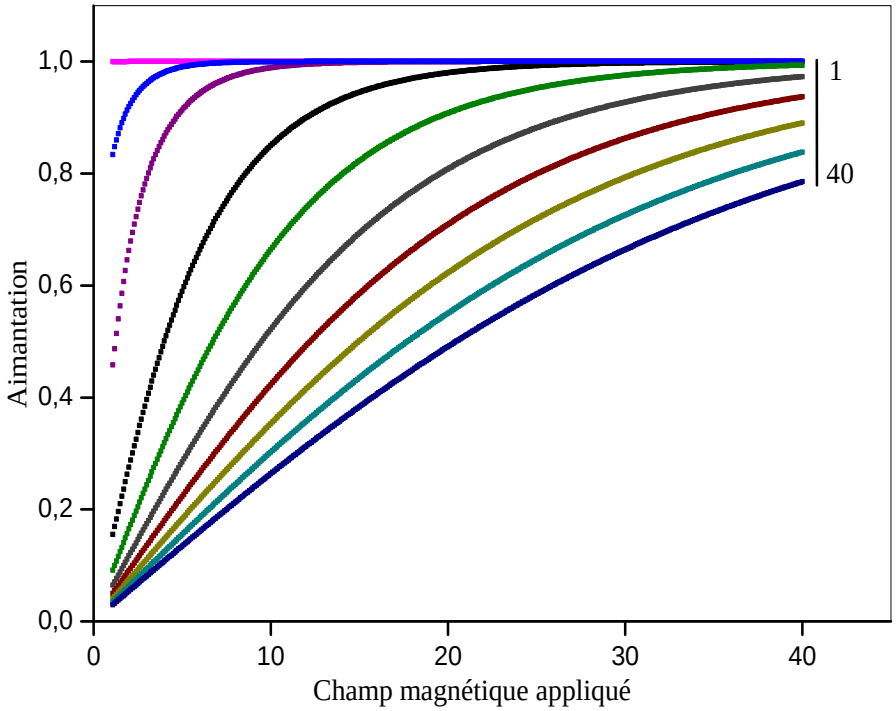


Figure III.5 : *Dépendance du champ magnétique de l'aimantation à certaines températures sélectionnées dans la plage de température de* (*1 – 40*).

III.4. Interprétation des résultats

Ce chapitre à deux objectifs. D'une part, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de notre alliage Heusler inverse Rh_2PrIn en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité selon le premier principe (DFT) et d'autre part la simulation du modèle *Ising* dans l'approximation du champ moyen a fin de discuter les propriétés thermodynamiques à base de deux quantités essentielles : l'aimantation et la température critique .

- *les propriétés structurales, magnétiques*

  - Nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé à la température T=0*K*. En plus l'énergie totale de l'alliage dans son état magnétique est toujours inférieure à celle de l'état non magnétique, ce qui montre que notre alliage est magnétique.
  - Les résultats calculés indiquent que l'état *FM* se relève être énergétiquement plus favorable comme état fondamental pour le composé Rh_2PrIn.
  - Dans le même contexte les propriétés magnétiques présentent un bon candidat pour l'étude des propriétés magnétocaloriques car ça valeur est de $2.08\mu_B$.
  - Pour le calcul de l'énergie de formation on a trouvé une valeur de -0.9736 *Ry* ce qui confirme la stabilité de l'alliage.

- *Les propriétés électroniques*

  - L'alliage Rh_2PrIn a été évalué par projetions des densités d'états (TDOS et PDOS) pour le spin-up et de spin-down des électrons avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. Il est clair à partir de la figure (III.3-a) que notre matériau a un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi, aussi l'absence d'un gap entre la bande conductrice et la bande de valence signifie que le matériau à un comportement métallique pour les deux orientations de spin.

1. **Au dessous de niveau de Fermi**

- Une contribution moyenne de l'élément *In* dans une gamme d'énergie situé entre [-7,-5] eV, du à la contribution des états 4*d*, tandis que le *Rh* et le *Pr* est très faible.
- A remarquer aussi que dans une bande étalée entre [-4,0] eV et pour les deux populations de spin la contribution des atomes *Rh* est beaucoup plus dominante que les autre éléments du essentiellement aux états 4*d* accompagnés d'une faible contribution des éléments *In* et *Pr*.

2. **Au niveau de Fermi**

- Un pic intense du aux états *f* de l'atome *Pr* est observé d'où un pic intense est observé pour le spin majoritaire

3. **Au dessus de niveau Fermi**

- Les états *f'* qui contribuent fortement à la densité d'état dans une gamme d'énergie comprise entre [0,3] eV, du majoritairement à la contribution des atomes *Pr* pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire avec une très faible contribution des éléments (*Rh* et *In*).
- Une bande étalé entre [3,8] eV, du à une faible contribution de l'orbital *f'* de l'atome *Pr*, avec une très faible contribution de l'atome *In* et *Rh*.

En comparent les figure (III.3) (b, c, d), on remarque que la plus grande contribution en moment magnétique vient des états 4*f'* de l'atome *Pr*, avec une valeur de moment magnétique partiel d'environ 2,08672 μ_B.

La figure (III.4) montre les paramètres d'ordres *M* en fonction de la température *T*, on peut voir que le composé présente une transition de seconde ordre (ferromagnétique-paramagnétique) à la température de *Curie*. Par conséquent l'approximation du champ moyen prédit un état fondamental ferromagnétique à T≈0*K* d'où on a un alignement de spin, en augmentant la température le système va se désordonner au-dessus de cette température, de tel sorte que la moyenne des spins up et down sont a peu prés semblable. Au voisinage de la température de transition le matériau perd son aimantation spontanée, la séparation de phase n'est pas ordonné d'où un matériau dans un état désordonné dit paramagnétique.

La figure (III.5) représente les isothermes des aimantations avec un champ croissant à certaines températures choisies, un effet magnétocalorique réversible est attendu autour de T_c ou l'aimantation change rapidement avec des températures variables, en plus les spins

s'orientent vers le sens du champ magnétique appliqué donc à T=1 on a un champ magnétique fort qui tend vers la saturation (ordre) c'est le cas du ferromagnétique à un spin S=1/2, à T=40 le champ magnétique tend vers 0, l'aimantation M est nulle donc on est dans la phase paramagnétique.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre on a calculé les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques par la méthode de la DFT et du champ moyen pour un alliage Heusler inverse Rh_2PrIn afin de prédire des résultats théoriques pour l'application dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Les résultats obtenus s'avèrent intéressante à première vue, l'approximation du champ moyen présente une transition de second ordre et aussi elle montre l'ordre ferromagnétique à l'état fondamental, ce qui est en bon accord avec les calculs du premier principe.

Références

[1] 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).

[2] J.P .Perdew et al Phys. Rev.Lett.77. 3865, (1996).

[3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30. 5390, (1944).

[4] Brahmi Badr-eddine Nabil, et al. *Theoretical Prediction of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Rh_2YIn (Y= Nd, Sm) Full-Heusler Alloys*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 31.10 : 3091-3095, (2018).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Nous avons étudié les investigations des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques en utilisant une combinaison de calculs de la théorie fonctionnelle de la densité selon le premier principe (DFT) par la méthode des ondes planes augmentées linéatisées (FP-LAPW), implémenté dans le code Wien2k dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, et la simulation de l'approximation du champ moyen. Les calculs ab initio montrent la stabilité de la phase ferromagnétique dans notre alliage Heusler-inverse Rh_2PrIn à base d'éléments de terres rares à l'état fondamental (T≈0K) dont nous avons remarqué à partir des propriétés électroniques, qu'il y a un seul pic au niveau de Fermi ceci explique que cet alliage est un ferromagnétique aussi les densités d'état illustre une polarisation pour l'orientation des spins up et down montre clairement un comportement métallique.

D'autre part nous avons décrire l'effet magnétocalorique a partir des propriétés magnétiques intéressantes principalement dans la réfrigération magnétique qui repose sur la modification des propriétés thermodynamiques des matériaux sous l'influence d'un champ magnétique externe, les résultats obtenus par l'approximation du champ moyen confirme que le système est ferromagnétique à l'état fondamental et présenter une transition de phase de seconde ordre, nous avons déduire la température critique a partir de la courbe d'aimantation. L'état fondamental a également été confirmé par les calculs du premier principe.

Enfin, concernant les propriétés magnétiques, le moment magnétique de spin était d'environ 2,0867 μ_B pour Pr, d'ou il a été constaté que le moment magnétique total de composé est du principalement des atomes Pr. L'étude de ces alliages Heusler à base de terres rares suscite actuellement plus d'intérêt dans la création des aimants permanents et dans la fabrication des machines à refroidissement magnétique.

Nous proposons à cet égard, ces démarches dans les perspectives de ce travail et préconisons à cet effet :

- Etaler notre travail a d'autres matériaux magnétique et d'autres types d'alliage Heusler.
- Faire des études d'approximation par la théorie du champ moyen pour des spins plus élevés.
- Etudier l'effet magnétocalorique (*EMC*) de ces matériaux puisqu'elles contribuent efficacement dans le domaine de la réfrigération magnétique par leurs moments magnétiques en utilisant la méthode de Monté Carlo afin de mieux comprendre leurs comportements.
- Faire des études similaires pour d'autres composés à base de terres rares.

Résumé

Au cours des 20 dernières années, la recherche sur la réponse magnétocalorique des matériaux a connu un essor considérable, principalement en raison de la possibilité d'appliquer cet effet à la réfrigération magnétique proche de la température ambiante.
Cette étude est consacrée aux principales familles de matériaux adaptés à cette application et aux procédures proposées pour prévoir leur réponse. Les propriétés magnétiques, structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages Heusler inverses ont été étudiées en utilisant les calculs de premier principe et la théorie du champ moyen. Pour atteindre cet objectif, nous avons d'abord utilisé la méthode Ab-initio pour déterminer les densités d'états du composé et les propriétés magnétiques d'où on a constaté que les résultats magnétiques du composé Rh_2PrIn est de type ferromagnétique, avec un moment magnétique environ 2,0867 μ_B pour l'élément *Pr*. D'autre part nous avons établis les propriétés thermodynamiques et l'effet magnétocalorique du composé en question par la méthode de simulation du champ moyen dans le cadre du modèle *Ising* a spin S=1/2 où on a élaboré un programme sous *Fortran* et *Python*, par conséquent, nous avons obtenu un certain nombre de résultats tels que la détermination de l'aimantation, la température critique et le comportement des isothermes d'aimantation sous un champ magnétique appliqué pour notre alliage. L'approximation du champ moyen présente une transition du second ordre et aussi elle montre la présence de l'ordre ferromagnétique à l'état fondamentale, ce qui est en bon accord avec les calculs du premier principe.

Mots clés : Effet magnétocalorique, Réfrigération magnétique, théorie de champ moyen, modèle Ising, alliage Heusler inverse, DFT.

Abstract

Over the past 20 years, research on the magneto-caloric response of materials has grown considerably, mainly due to the possibility of applying this effect to magnetic refrigeration close to ambient temperature.
This study is devoted to the main families of materials suitable for this application and the procedures proposed to predict their response. The magnetic, structural, electronic and thermodynamic properties of inverse Heusler alloys were studied using first principle calculations and mean field theory. To achieve this objective, we first used the Ab initio method to determine the state densities of the compound and the magnetic properties from which it was found that the magnetic results of the Rh_2PrIn compound are of the ferromagnetic type, with a magnetic moment about 2.0867 μB for the element Pr .On the other hand, we established the thermodynamic properties and the magnetocaloric effect of the compound in question by the mean field simulation method within the framework of the Ising spin model S=1/2 where a program was developed in *Fortran* and *Python*, Therefore, we have obtained a number of results such as the determination of magnetization, critical temperature and behaviour of magnetization isotherms to a magnetic field applied for our alloy. The approximation of the mean field presents a second-order transition and also shows the presence of the ferromagnetic order in the fundamental state, which is in good agreement with the calculations of the first principle.

Keywords: Magneto-caloric effect, Magnetic refrigeration, means field theory, Ising model, inverse Heusler alloy, DFT.

الملخص

على مدار العشرين عاما الماضية نمت الابحاث حول الاستجابة المغناطيسية للمواد بشكل كبير، ويرجع ذلك اساسا الى امكانية تطبيق هذا التأثير على التبريد المغناطيسي بالقرب من درجة حرارة المحيط.
تكرس هذه الدراسة اساسا للعائلات من المواد المكيفة لهذا التطبيق والإجراءات المقترحة للتنبؤ بها باستخدام حسابات المبدأ الاول ونظرية المجال الاوسط، حيث قمنا بدراسة الخواص المغناطيسية، الهيكلية، الالكترونية و الديناميكية الحرارية لسبائك Heusler العكسية. للوصول الى هدفنا استخدمنا اولا طريقة Ab-initio لتحديد كثافة حالة المركب والخواص المغناطيسية التي وجد منها ان النتائج المغناطيسية لمركب Rh_2PrIn هي من النوع المغناطيسي الحديدي مع عزم المجال المغناطيسي حوالي 2.0867 μB للعنصر *Pr* ومن ناحية اخرى انشانا الخصائص الديناميكية الحرارية والتأثير المغناطيسي من خلال طريقة محاكاة الحقل المتوسط في إطار نموذج *Ising* حيث قمنا بتطوير برنامج في *Fortran* و*Python*، وبالتالي فقد حصلنا على عدد من النتائج مثل تحديد المغناطيسية ودرجة الحرارة الحرجة وسلوك متساوي درجة الحرارة الممغنطة تحت حقل مغناطيسي مطبق على سبيكتنا. يحتوي تقريب الحقل المتوسط على انتقال من الدرجة الثانية ويظهر أيضًا وجود الترتيب المغنطيسي الحديدي في الحالة الأساسية، وهو ما يتفق جيدًا مع حسابات المبدأ الأول.

الكلمات المفتاحية

تأثير مغناطيسي من السعرات الحرارية، التبريد المغناطيسي، نظرية المجال المتوسط، نموذج Ising، معكوس سبيكة Heusler،Ab-initio.