



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: physique théorique

Par :

M^{elle}. Nabila Niama KOUDJETI

Sur le thème

Investigation de nouveaux matériaux à effet magnéto-calorique de type Heusler à base de terre rare par la méthode de la DFT couplée à la méthode de Monté Carlo.

Soutenue publiquement le 22/06/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M CHIKHAOUI Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M BRAHMI Badr Eddine Nabil	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M BEKHECHI Smaine	Professeur	Université de Tlemcen	Co-directeur de thèse
M LASRI Boumediène	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mme DERGAL Samiha	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire de physique théorique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Je tiens à adresser en premier lieu mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur *BRAHMI Badr-Eddine Nabil*, Professeur au département de physique, faculté des Sciences, Université de Tlemcen, et membre du laboratoire Physique Théorique, pour le choix de ce sujet et pour m'avoir dirigé et guidé tout le long de ce travail. Au terme de ces années de doctorat, je lui éprouve toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a donnée en acceptant la direction de cette thèse et a fait preuve de patience à mon égard. Je le remercie d'être si généreux et soucieux pour ses étudiants.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mon co-directeur Monsieur *BEKHECHI Smaine*, Professeur au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, dont les qualités professionnelles m'ont aidée à aller au bout de ce travail et grâce à sa simplicité et sa modestie, j'ai pu lui dévoiler mes ignorances qu'il a toujours su combler avec efficacité.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur *CHIKHAOUI Abdelhak*, Professeur au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, de me faire l'honneur d'être le président de mon jury. Veuillez trouver ici Monsieur l'expression de ma profonde gratitude et ma haute considération.

J'exprime mon estime et remerciement aux honorables examinateurs :

Je tiens à remercier vivement Monsieur *LASRI Boumedienne* Professeur à l'Université de Saida et Madame *DERGAL Samiha* Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'examiner ce modeste travail. Je les remercie profondément pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail par leurs avis et remarques constructives concernant mon manuscrit ; je suis si reconnaissante de bénéficier de leurs observations. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements vont également aux ingénieurs de laboratoire (Physique Théorique) Monsieur *Yahia* et Madame *Nour El Houda*, pour leur soutien moral aux moments les plus durs le long de la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les enseignants qui m'ont enseignée et qui par leurs compétences m'ont soutenue dans la poursuite et la réussite de mes études.

Enfin, mes sincères remerciement s'adressent aussi à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué concrètement, moralement ou par leur simple présence à la réalisation de ce travail [Ils se reconnaîtront !].

Table des matières

Remerciements	ii
Table des matières	iii
Table des figures	v
Table des tableaux	vii
Introduction	1
Chapitre 1. L'exploitation de l'effet magnétocalorique dans le contexte de la réfrigération magnétique	5
1.1. Un bref récit sur la réfrigération conventionnelle	6
1.2. La réfrigération magnétique	7
1.3. Description de l'effet magnétocalorique	9
1.4. Concept de l'effet magnétocalorique	12
1.5. Utilisation de l'EMC pour produire du froid	14
1.5.1. Cycles magnétothermiques	15
1.6. Aspects thermodynamiques	21
1.7. Matériaux magnétocaloriques	23
1.7.1. Transition de phase	26
1.8. Propriétés des matériaux présentant un effet magnétocalorique.	27
1.8.1. Évaluations directes	27
1.8.2. Évaluations thermiques	28
1.8.3. Évaluations de l'aspect magnétique	28
1.9. Caractéristiques d'un matériau magnétocalorique parfait	29
1.10. Conclusion	30
Chapitre 2. Alliages Heusler	31
2.1. Généralité sur les alliages Heusler	31
2.1.1. Structure cristalline	32
2.1.2. Propriétés magnétiques	33
2.1.3. Propriétés de transport électronique	33
2.1.4. Applications	33
2.2. Différents type d'alliage Heusler	34
2.2.1. Composés inverses de Heusler	34
2.2.2. Heusler quaternaires	35
2.2.3. Half-Heusler	36
2.2.4. Full-Heusler	38
2.3. Classification des matériaux magnétiques	39
2.3.1. Diamagnétisme	41
2.3.2. Paramagnétisme	42
2.3.3. Ferromagnétisme	43
2.3.4. Antiferromagnétisme	45
2.3.5. Ferrimagnétisme	46
2.3.6. Autres structures magnétiques	47

2.4.	Propriétés structurelles et phénomènes d'ordre-désordre	49
2.5.	Terre rares	52
2.5.1.	Configuration électronique	55
Chapitre 3.	Méthodes de calcul	60
3.1.	Problème à N corps	61
3.2.	Approximations de Born Oppenheimer	62
3.3.	Approximations Hartree et Hartree-Fock	63
3.4.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	64
3.5.	Equations de Kohn-Sham	65
3.6.	Diverses approches pour résoudre les équations de Kohn-Sham	67
3.7.	Fonctionnelle d'échange-corrélation	70
3.7.1.	Approximation de la densité locale (LDA)	71
3.7.2.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	72
3.7.3.	Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation	73
3.7.4.	Approximation de Wu Cohen GGA-WC	73
3.8.	Conclusion	74
Chapitre 4.	Simulation Monte Carlo	75
4.1.	Modèle de Spin	76
4.1.1.	Modèle d'Heisenberg	77
4.1.2.	Modèle de Potts	77
4.1.3.	Modèle Blume-Emery-Griffiths	78
4.1.4.	Modèle d'Ising	79
4.2.	Conclusion	86
Chapitre 5.	Résultats et discussion	87
5.1.	Propriétés structurales	88
5.2.	Moment Magnétique	91
5.3.	Energie de formation	93
5.4.	Propriétés Electroniques	93
5.5.	Stabilité dynamique et mécanique des structures	98
5.6.	Propriétés magnétique	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion		111
Annexe A	Tableau périodique des alliages Heusler	113
Annexe B	Codes de calculs et de simulations	114
B.1.	Code Wien2k	114
B.2.	Organigramme	115
B.1.	Organigramme de l'algorithme de Metropolis	117
Bibliographies		118

Table des figures

Figure 1-1. Nombre de publications et de citations concernant la "EMC" entre 1990 et 2022 (extraites de l'ISI Web of Knowledge) (The number of publications and citations concerning the “magnetocaloric effect”., Accessed: 2022-01-30).....	11
Figure 1-2. Diagramme S - T montrant le MCE.....	14
Figure 1-3. Similarité entre un cycle magnétique et un cycle thermodynamique traditionnel.....	15
Figure 1-4. Cycle d’Ericsson.....	17
Figure 1-5. Cycle de Brayton.....	18
Figure 1-6. Représentation du cycle de Carnot.....	19
Figure 1-7. Représentation du cycle d’AMRR.....	21
Figure 1-8. (a) Schéma représentant la création du RCP. (b) Illustration du RCP sur les TPO et TSO.....	24
Figure 1-9. Variation schématique du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition du premier ordre (a) et une transition du second ordre (b).....	26
Figure 2-1. Les composés Heusler à base de Mn2 forment à la fois la structure inverse et la structure régulière, en fonction de l’élément sur la position Y.....	35
Figure 2-2. Modèle quaternaire LiMgPdSn.....	36
Figure 2-3. (a) Structure de rock salt, (b) structure de Zinc blende et leurs relations avec la structure de Half-Heusler (c), et avec la structure de Heusler (d).....	37
Figure 2-4. (a) Structure de type CsCl (b) une structure Heusler décalée de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (T. Graf C. F., 2011).....	39
Figure 2-5. (a).Magnétisation en fonction du champ magnétique, (b).Susceptibilité magnétique en fonction de température.....	41
Figure 2-6. (a).Magnétisation en fonction du champ magnétique, (b).Susceptibilité magnétique en fonction de température.....	43
Figure 2-7. Moments magnétiques disposés de manière ordonnée le long d’une seule direction parallèle unique les uns aux autres.....	44
Figure 2-8. Les moments magnétique dans un système Antiferromagnétique.....	45
Figure 2-9. Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux AFM.....	46
Figure 2-10. Moments magnétiques inégaux des ferrimagnétiques antiparallèles les uns aux autres.....	47
Figure 2-11. Aperçu des différents types de désordre présents dans la structure de Heusler : (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF3, (c) désordre de type NaTl et (d) désordre de type tungstène (T. Graf C. F., (2011)).....	50
Figure 2-12. Arbre de Bärnighausen pour les composés de Heusler illustrant les relations de groupe à sous-groupe entre les différentes variantes d’ordonnement. (T. Graf C. F., 2011).....	52
Figure 2-13. Table des terres rare.....	53
Figure 3-1. Partition de la maille unitaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II) (Blaha P. S., 2001).....	70

Figure 5-1. Illustration schématique obtenue par la visualisation xcrysden implémentée dans le code Wien2k pour (a) Rh ₂ NdIn (b) Rh ₂ SmIn.....	89
Figure 5-2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état Murnaghan, (a) pour Rh ₂ NdIn et (b) pour Rh ₂ SmIn.....	92
Figure 5-4. Structures de bandes électroniques pour : a) Rh ₂ NdIn b) Rh ₂ SmIn.	95
Figure 5-5. Densités d'états totales et partielles pour (a) Rh ₂ SmIn et (b) Rh ₂ NdIn (c) Ir ₂ EuSi	96
Figure 5-6. Courbe de dispersion des phonons et sa densité partielle d'états phononiques pour Rh ₂ SmIn full-Heusler.....	99
Figure 5-7. Représentations des modes optiques au centre de la zone des modes de phonon pour Rh ₂ SmIn.	99
Figure 5-8. ZPE représente l'énergie du point zéro (ZPE) et (H) l'enthalpie.....	100
Figure 5-9. Magnétisation M et susceptibilité χ en fonction de la température du Rh ₂ SmIn de Heusler complet.....	104
Figure 5-10. Effet de taille de la magnétisation du Rh ₂ SmIn full-Heusler en fonction de la température.....	104
Figure 5-11. Influence de la taille de la susceptibilité dans le Rh ₂ SmIn full-Heusler en fonction de la température.....	106
Figure 5-12. Variation de l'entropie magnétique pour un champ externe allant de 1T à 6T de Rh ₂ SmIn.	108
Figure 5-13. Contribution magnétique à la susceptibilité χ de Rh ₂ SmIn.	109
Figure 5-14. a) Maximum du changement d'entropie magnétique pour différentes valeurs de champ magnétique du Rh ₂ SmIn et b) Puissance de refroidissement relative RCP en fonction du champ magnétique externe du Rh ₂ SmIn.	110

Table des tableaux

Tableau 2-1. Occupation des sites et formule générale pour différents ordres atomiques des composés de Heusler. Les notations selon la base de données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), la Strukturberichte (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace sont donnés (T. Graf C. F., (2011)).....	51
Tableau 2-2. Propriétés structurales et électroniques des éléments RE.	58
Tableau 5-1. Coordonnées atomiques pour les composés Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) et Ir_2EuSi dans la structure $L2_1$	89
Tableau 5-2 Paramètre de maille a_0 , module de compression B , la dérivée de la pression B , l'énergie totale E et la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV).....	90
Tableau 5-3. Les moments magnétiques en termes de (μ_B) sont donnés où MY représente les atomes Nd et Sm et le moment magnétique total de la cellule unitaire est donné par M_{Tot} . M_{Inst} représente les moments magnétiques interstitiels pour Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$).	91
Tableau 5-4. Constantes élastiques C_{ij} et modules calculés.	101
Tableau 5-5. Positions finales des atomes.....	102
Tableau 5-6. Comparaison de Rh_2SmIn avec d'autres composés.....	107

Introduction

Le froid occupe une place cruciale dans notre vie quotidienne et couvre un large spectre d'application tels que : les bâtiments, le transport, le domaine agroalimentaire et médical etc... Ces systèmes de réfrigération reposent sur des techniques conventionnelles, telles que la compression et la détente de gaz, communément appelées techniques classiques. Ils utilisent des substances telles que les chlorofluorocarbones (CFC), les hydrofluorocarbones (HFC) et les hydrochlorofluorocarbones (HCFC), qui sont responsables de la détérioration de la couche d'ozone et du réchauffement climatique (El-Hana, 2008).

Actuellement, et depuis ses débuts, la méthode dominante pour produire du froid repose sur la compression/détente d'un fluide frigorigène. Son principe est simple : lorsqu'il se détend, la température du fluide diminue, lui permettant d'absorber la chaleur de l'environnement à refroidir. Pour répéter ce processus, le fluide doit être comprimé, ce qui élève sa température ; cette chaleur est ensuite rejetée vers un milieu extérieur. De cette manière, il devient possible d'effectuer une nouvelle détente, et ainsi de suite, en continu. Cette technologie est solidement établie aujourd'hui, ayant été adoptée dans une multitude de domaines tels que les réfrigérateurs domestiques, les climatiseurs pour les bâtiments et les véhicules, les équipements industriels de réfrigération, ainsi que dans les applications nécessitant des températures très basses ou pour la liquéfaction des gaz.

La réfrigération magnétique repose sur l'effet magnétocalorique (EMC) (Andrej Kitanovski, 2015), une caractéristique naturelle de certains matériaux magnétiques qui entraîne une modification de leur température lorsque leur état magnétique est modifié (aimanté/désaimanté) par l'application d'un champ magnétique externe. Ce champ magnétique peut être généré par des électroaimants, des supraconducteurs ou des aimants permanents.

Cette méthode de réfrigération représente une alternative plus respectueuse de l'environnement par rapport aux systèmes conventionnels, car elle n'utilise pas de gaz à effet de

serre et se base uniquement sur des matériaux magnétiques et des fluides comme l'eau ou l'air. Elle offre également un avantage majeur en terme d'efficacité thermodynamique. En exploitant l'effet magnéto-calorique, cette technologie peut atteindre des efficacités pouvant atteindre les 60% de l'efficacité maximale de Carnot, comparativement à un plafond de 40% pour les systèmes thermodynamiques classiques. Le coefficient de performance, qui reflète le rendement énergétique (Puissance froide / Puissance fournie) est théoriquement de 10, or il vaut respectivement 5 et 0.5 pour un cycle thermodynamique classique et une cellule à effet Peltier. En outre, cette approche présente d'autres atouts, tels que la capacité à créer des systèmes compacts grâce à l'utilisation de matériaux solides non-volatiles plutôt que gazeux, l'absence de bruit et de vibrations liées à l'absence de compresseur, ainsi qu'une facilité de réglage des températures des sources froide et chaude. A ce propos, les recherches technologiques s'orientent vers des systèmes de refroidissement moins nocifs à l'environnement et plus économiques.

Actuellement, le gadolinium est la seule substance magnétique employée dans la plupart des prototypes de refroidissement magnétique, du fait de sa température de transition proche de l'ambiante (294 K). Malgré ses performances magnéto-caloriques à température ambiante, ce métal présente plusieurs inconvénients, notamment son oxydation, commune à d'autres terres rares, et sa limitation à la réfrigération ambiante. En outre, en raison de son coût élevé, dépassant parfois les 4000 €/kg, le gadolinium ne peut être utilisé dans les systèmes de réfrigération destinés au grand public. Face à cette problématique, les chercheurs s'orientent vers la découverte de matériaux alternatifs moins onéreux et plus respectueux de l'environnement, offrant un effet magnéto-calorique élevé sous des champs magnétiques plus faibles, tels que ceux générés par des aimants permanents.

Cette évolution a conduit Pecharsky et Gschneider à la découverte d'un effet magnéto-calorique exceptionnel dans les composés $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ en 1997 (V. K. Pecharsky et

K. A. Gschneidner, 1997). À 5 T, la variation d'entropie à 276 K dans $Gd_5Ge_2Si_2$ s'élève à 18,5 J/kgK, presque le double de celle du gadolinium. Cette famille de matériaux offre la possibilité intéressante de réguler le point d'ordre et le maximum de l'EMC en modifiant simplement la formule du composé. Bien que ces matériaux présentent des désavantages comme leur coût élevé et une certaine hystérésis, la découverte de l'EMC exceptionnel a révolutionné la recherche en matière de matériaux et de systèmes dans ce domaine. Depuis lors, une recherche intensive s'est concentrée sur ces matériaux, menant à la découverte de plusieurs composés plus performants que le gadolinium. Les progrès dans ce domaine se révèlent significatifs et prometteurs pour des applications futures.

L'un des avantages clés des alliages Heusler est leur capacité à présenter des effets magnétocaloriques géants (Farid., 2008), ce qui signifie qu'ils peuvent générer des variations de température importantes lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Cela ouvre la voie à des applications potentielles dans le domaine de la réfrigération magnétique, où ces alliages pourraient être utilisés pour créer des systèmes de refroidissement plus efficaces et plus respectueux de l'environnement.

Cette thèse s'est principalement concentrée sur l'exploration et la modélisation de la technologie de la réfrigération magnétique. Son objectif était de créer des outils de calcul, d'analyse et d'optimisation afin de fournir aux chercheurs et aux industriels des moyens pour étudier, concevoir et développer des systèmes de réfrigération magnétique.

Dans le premier chapitre, nous introduisons la définition de l'effet magnétocalorique ainsi que les principes fondamentaux de la réfrigération magnétique. Nous examinons également les développements récents liés aux systèmes de refroidissement et aux matériaux magnétocaloriques. De plus, les éléments théoriques exposés à la fin de ce chapitre offrent une compréhension de l'origine physique de l'effet magnétocalorique.

Le deuxième chapitre offre une vision d'ensemble sur les alliages Heusler, mettant particulièrement l'accent sur le comportement des propriétés physiques de ces alliages et leurs divers domaines d'application.

Le troisième chapitre a pour objectif de clarifier le schéma théorique et les principes des techniques de calcul que nous avons employés tout au long de cette thèse. Il se concentre principalement sur les bases de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui constitue l'outil principal de cette étude, ainsi que sur son implémentation numérique dans le code Wien2k. Une attention particulière est accordée à l'exploration des propriétés structurales électroniques.

Dans le chapitre quatre, nous abordons la méthode Monte Carlo. Nous amorçons cette section en détaillant quelques modèles de spin, puis nous introduisons le formalisme théorique des méthodes et des approximations que nous avons employées. En conclusion de ce chapitre, nous exposons les algorithmes d'échantillonnage les plus reconnus.

Dans le dernier chapitre, nous compilons les résultats de nos recherches obtenus par l'utilisation simultanée de la DFT et MC. Notre étude se focalise principalement sur les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, magnétiques et magnéto-calorique des nouveaux alliages Heusler à base de terre rares. Finalement, nous exposons la synthèse globale de ces résultats et abordons les perspectives de ce travail dans une conclusion générale.

Chapitre 1. L'exploitation de l'effet magnétocalorique dans le contexte de la réfrigération magnétique

Lorsqu'elle a été largement adoptée dans les années 1900, la réfrigération domestique basée sur la compression de vapeur a totalement transformé la manière dont les aliments sont préservés et distribués. Depuis lors, la portée des applications de la réfrigération s'est élargie pour inclure de multiples secteurs, notamment l'air conditionné et les systèmes de refroidissement utilisés dans les véhicules. Actuellement, la totalité des utilisations de la réfrigération représente environ 20% de la consommation d'énergie à l'échelle mondiale ([Andrej Kitanovski., 2015](#)). Dans le contexte actuel, il est inévitable d'aborder les conséquences environnementales de cette technologie. Cette introduction propose un aperçu sélectif de l'histoire de la réfrigération traditionnelle, tout en abordant les défis environnementaux qui lui sont associés. Ensuite, nous examinerons la réfrigération magnétique comme une alternative aux défis engendrés par la réfrigération à compression de vapeur. Ces antécédents historiques

constituent la base du projet de recherche dont les conclusions seront exposées dans les chapitres à venir de ce travail.

1.1. Un bref récit sur la réfrigération conventionnelle

Les débuts des premières utilisations commerciales de la réfrigération mécanique remontent aux années 1880. Les tout premiers réfrigérateurs mécaniques, conçus initialement pour la production commerciale de glace, étaient principalement utilisés dans les brasseries. La production de glace a été une réponse aux problèmes sanitaires associés à la récolte de glace naturelle. Au début du 20^{ème} siècle, les réfrigérateurs à compression de vapeur ont progressivement supplanté les anciennes machines à glace dans le secteur industriel (Krasner-Khait., 2019). Cette technologie dépend de l'utilisation de réfrigérants, des substances qui subissent des cycles de liquéfaction et de vaporisation pour assurer le processus de réfrigération. Par la suite, cette technologie s'est généralisée auprès du grand public. Dans les années 1950, aux États-Unis, plus de 80% des foyers possédaient un réfrigérateur domestique (Krasner-Khait., 2019).

Bien que la vente des réfrigérateurs ait débuté vers la fin du 19^{ème} siècle, la première machine à compression de vapeur utilisant des réfrigérants remonte aux années 1830. Pendant environ un siècle, les réfrigérants utilisés étaient des solvants facilement accessibles et disponibles tels que l'ammoniac, le dioxyde de carbone, l'eau et même le propane (NaeemAbas, 2018). Cependant, ces réfrigérants étaient souvent toxiques, inflammables, voire parfois explosifs (Calm., 2008). Le chlorométhane était spécifiquement un réfrigérant courant au début des années 1900. En 1929, il a été associé à une trentaine de cas d'intoxication dus à des fuites, entraînant une dizaine de décès cette même année (ALBERT WEINSTEIN, 1937).

En 1928, Thomas Midgley Jr. a créé les premiers chlorofluorocarbones (CFC) pour résoudre le défi de la distribution à grande échelle des réfrigérateurs domestiques. Ces réfrigérants avaient l'énorme avantage d'être non toxiques et non inflammables, tout en offrant une remarquable stabilité chimique. (Elkins, 1999).

Actuellement, on considère les réfrigérants naturels tels que l'ammoniac, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures comme la solution la plus efficace pour résoudre les problèmes environnementaux causés par les réfrigérants synthétiques (Huan., 2013). Toutefois, ces réfrigérants présentent d'autres désavantages, notamment leur toxicité et leur inflammabilité. L'efficacité énergétique est également une considération majeure, car les systèmes utilisant ces réfrigérants sont généralement moins performants que ceux utilisant des réfrigérants synthétiques (Calm., 2008). Il est important de souligner que la réfrigération compte déjà pour environ 20% de la consommation énergétique mondiale. Des systèmes moins performants exigent davantage d'énergie, ce qui aggrave les défis liés à la production d'énergie, un enjeu majeur sur le plan environnemental. En considération de tous ces éléments, il semble qu'aucun réfrigérant existant ne soit parfaitement idéal (Calm., 2008). Dans ce contexte, l'émergence d'alternatives à la réfrigération traditionnelle apparaît de plus en plus attrayante. La réfrigération calorique, qui exploite les effets magnéto-caloriques, électro-caloriques, élastocaloriques et baro-caloriques, émerge comme une solution prometteuse car elle ne dépend pas des réfrigérants conventionnels, mais plutôt de matériaux solides (Andrej Kitanovski, 2015).

1.2. La réfrigération magnétique

En 1976, dans son article, Brown dresse un répertoire des températures de Curie de matériaux ferromagnétiques qui reposent sur les terres rares (Brown, 1976). Dès lors, il observe que le gadolinium se positionne comme le matériau le plus prometteur pour la réalisation de la réfrigération magnétique à température ambiante. Il remet cependant en question l'utilisation

des matériaux ferromagnétiques issus des métaux de transition, se demandant si leurs performances magnétocaloriques inférieures peuvent être compensées par leur coût moindre (Brown, 1976). La quête de nouveaux matériaux pour la réfrigération magnétique a véritablement commencé en 1997 lorsqu'a été mis au jour $Gd_5Si_2Ge_2$, vanté pour ses propriétés magnétocaloriques exceptionnelles, qualifiées de "géantes" (V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, 1997). Cependant, il est important de souligner que sa température de Curie se situe à 276 K et que ce matériau est classé parmi les métaux. De plus, le gadolinium est réputé pour son coût élevé : bien que ses propriétés magnétocaloriques surpassent de loin celles des matériaux examinés précédemment, il reste peu adapté aux applications commerciales. La mise en lumière de l'effet magnétocalorique exceptionnel de $Gd_5Si_2Ge_2$ a suscité l'exploration de nouveaux matériaux dotés de propriétés magnétocaloriques comparables, mais davantage adaptés à des applications commerciales (Smith, 2013).

En parallèle de l'optimisation des performances des réfrigérateurs magnétiques par l'étude de nouveaux matériaux, une fraction de la recherche s'est consacrée au développement de modèles de réfrigérateurs innovants. Divers cycles de réfrigération ont été conçus en conséquence. Cependant, nous ne plongerons pas ici dans les détails spécifiques de ces différents types d'appareils. Cependant, la référence (J. Romero Gómez, 2013) offre une revue récente et exhaustive de plusieurs cycles thermodynamiques exploités dans le domaine de la réfrigération magnétique. Précédemment, nous avons examiné les défis écologiques engendrés par les systèmes classiques de réfrigération à compression de vapeur. Il est pertinent de souligner que la réfrigération magnétique pourrait potentiellement offrir une réponse à ces enjeux. La réfrigération magnétique se dispense de l'usage des gaz réfrigérants typiques des systèmes traditionnels, ce qui en fait une technologie exempte d'émissions directes de gaz à effet de serre. Évidemment, l'électricité consommée par un réfrigérateur magnétique peut être issue de sources non renouvelables, entraînant ainsi une émission indirecte de gaz à effet de serre. Néanmoins,

la réfrigération magnétique a le potentiel d'être plus économe en énergie que les méthodes traditionnelles de réfrigération. L'intérêt de la réfrigération magnétique se renforce davantage lorsqu'on envisage le passage à des appareils utilisant des réfrigérants naturels en remplacement des réfrigérants synthétiques plus performants. En termes environnementaux, la réfrigération magnétique est donc moins préjudiciable que la réfrigération par compression de vapeur (Andrej Kitanovski, 2015). En outre, la réfrigération magnétique offre plusieurs autres avantages par rapport à la réfrigération traditionnelle. Elle se distingue notamment par son silence et sa compacité accrue. En plus, elle repose sur l'emploi de matériaux solides pouvant être récupérés ou recyclés.

1.3. Description de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) est défini comme le changement de température réversible d'un matériau magnétique lors de l'application ou de la suppression d'un champ magnétique (V. Franco, 2012). Le concept de EMC remonte à plus de 100 ans. En 1843, J.P. Joule a observé que des échantillons de fer dégageaient de la chaleur lorsqu'ils étaient soumis à un champ magnétique (Joule, 1843). Plus tard, en 1860, Thompson prédit correctement que les matériaux ferromagnétiques (FM) subiraient un effet de chauffage lorsqu'ils seraient magnétisés et un effet de refroidissement une fois démagnétisés et que ces effets seraient les plus importants autour de la température où ils perdent leur magnétisation (Nichol, 1860). Pour des raisons purement physiques, Warburg n'aurait pas pu observer l'EMC dans le fer à la température ambiante (A. Smith, 2012). Dans la Réf. (Smith, 2013), la discussion sur la découverte de l'ECM a été approfondie en examinant la littérature originale avant et après Warburg. Pour un aperçu détaillé de cette discussion, voir (Smith, (2013); A. Smith,(2012); Merton, (1957); T. S.Kuhn, (1962) et Caneva, (2005)) où l'interprétation des faits historiques liés à la découverte du EMC peut être comprise. Selon Warburg, lorsqu'un fil de fer est soumis à un champ magnétique

croissant de zéro à un certain champ fini ($H1$), puis décroissant de $H1$ à $H0$, l'aimantation du fil est plus importante lorsque le champ est décroissant que lorsqu'il est croissant. L'EMC est donc une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques. Il peut être défini comme la réponse d'un solide à un champ magnétique appliqué, qui se manifeste par un changement de sa température. De tels matériaux sont appelés matériaux magnétocaloriques (MCM).

Durant les années 1920, P. Debye (P. Debye, 1926) et W.F. Giauque (Giauque, 1927) a réalisé indépendamment que des températures très basses peuvent être atteintes en utilisant la démagnétisation adiabatique des sels paramagnétiques (PM). En magnétisant le sel alors qu'il est en contact thermique avec un bain d'hélium liquide, en isolant thermiquement le sel magnétisé et en supprimant le champ magnétique, des températures inférieures à 1 K peuvent être atteintes (Smith, 2013). Sa démonstration a suivi bientôt après la prédiction théorique selon laquelle Giauque et MacDougall (1933) rapportaient avoir atteint une température de 0.53, 0.34 et 0.25 K commençant à 3.4, 2.0 et 1.5 K, respectivement par sulfate de gadolinium démagnétisant adiabatement $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (MacDougall, 1933). Dans son article, l'auteur souligne qu'il sera possible d'obtenir des températures beaucoup plus basses, en particulier en utilisant des démagnétisations successives. Ce travail vaudra à Giauque le prix Nobel de chimie en 1949. En 1935, Urbain et al. découvrent le ferromagnétisme dans le gadolinium (G.Urbain, 1935). Il s'agit du premier matériau FM découvert dont la température de Curie est proche de la température ambiante. Toutefois, ce n'est qu'au milieu des années 1960 que l'EMC du gadolinium a été étudiée par des chercheurs de l'université de Virginie occidentale (Pavlovic, 1963).

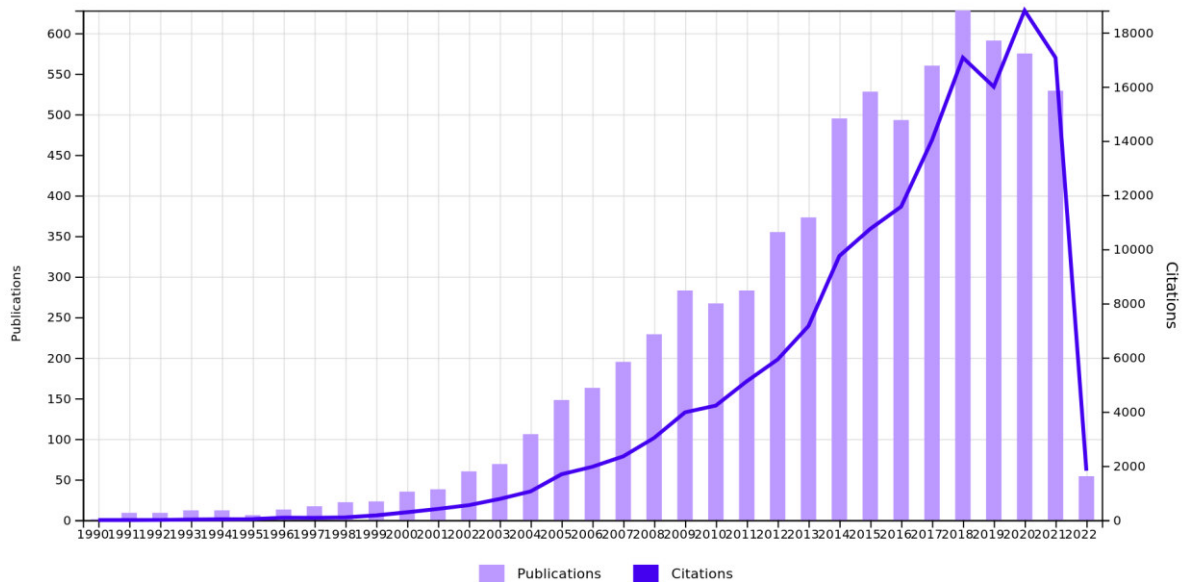


Figure 1-1. Nombre de publications et de citations concernant la "EMC" entre 1990 et 2022 (extraites de l'ISI Web of Knowledge) (The number of publications and citations concerning the "magnetocaloric effect", Accessed: 2022-01-30)

C'est ainsi que G.V. Brown a montré dans son article de 1976 (The number of publications and citations concerning the "magnetocaloric effect", Accessed: 2022-01-30) que le gadolinium pouvait être un MCM utilisable dans la réfrigération magnétique. Il a construit et testé expérimentalement le tout premier prototype de réfrigération magnétique fonctionnant à une température proche de la température ambiante (G. Brown, 1976). À partir de là, la recherche sur les matériaux magnétiques a retenu une attention particulière. Les réfrigérants magnétiques fonctionnent dans une large gamme de températures allant de la température ambiante aux températures de liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium ($20 - 4.2 K$) en fonction de la transition magnétique des différents matériaux impliqués (A. Kitanovski J. T., 2015). Les chercheurs de l'Astronautics Corporation, aux États-Unis, ont mis au point des dispositifs de réfrigération magnétique dans le but de pénétrer le marché de la climatisation (S. Mahana, 2018). Taussing et al (S. L. Russek et C. B. Zimm, 2006) ont effectué des recherches théoriques et expérimentales sur un réfrigérateur magnétique régénératif pour $4.2 K$ en utilisant des

couches minces de réfrigérant magnétique. Le nombre de publications concernant le «EMC» pour la période 1996-2022 est indiqué dans la figure (1.1).

1.4. Concept de l'effet magnétocalorique

En ce qui concerne l'EMC, le changement de température induit est le résultat d'une interaction magnétothermique entre les moments magnétiques et le réseau atomique (phonons). À pression constante, l'entropie totale d'une substance magnétique est dépendante à la fois du champ magnétique (H) et de la température (T). Nous supposons qu'à pression constante, l'entropie d'un solide magnétique, $S(T, H)$, qui est fonction de l'intensité du champ magnétique (H) et de la température absolue (T), est le total combiné du réseau magnétique, S_M , S_r et électronique, S_{El} contribution (C. Taussig, 1986):

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_r(T) + S_{El}(T) \quad (1.1)$$

Même si l'équation (1.1) comprend toutes les contributions mentionnées, nous nous concentrerons uniquement sur la contribution magnétique des matériaux dans les prochains chapitres. De manière générale, la dépendance au champ magnétique de S_r et S_{El} est négligée, alors que S_M est très sensible au champ magnétique externe (C. Taussig, 1986). Comprenons la thermodynamique de l'EMC de la façon suivante de la façon suivante :

- Lorsque le champ magnétique est appliqué de manière adiabatique (c'est-à-dire que l'entropie totale reste constante) dans un processus réversible, l'entropie magnétique diminue (pour certains matériaux), mais comme l'entropie totale ne change pas

$$S(T_0, H_0) = S(T_1, T_1) \quad (1.2)$$

puis la température augmente. Ce changement de température adiabatique peut être visualisé comme la différence isotropique entre les fonctions $S(T, H)$ correspondantes, et c'est une mesure de l'EMC dans le matériau,

$$\Delta T_{ab} = T_I - T_0 \quad (1.3)$$

- Lorsque le champ magnétique est appliqué de manière isotherme (T reste constante), l'entropie totale diminue en raison de la baisse de la contribution magnétique, et donc le changement d'entropie dans le processus est défini comme suit :

$$\Delta S_M = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1) \quad (1.4)$$

La variation de température adiabatique, ΔT_{ad} , et la variation d'entropie magnétique isotherme, ΔS_M , sont des valeurs caractéristiques du EMC. Ces deux quantités sont en fonction de la température initiale, T_0 , et de la variation du champ magnétique $\Delta H = H_1 - H_0$. Par conséquent, il est facile de voir que l'augmentation du champ (c'est-à-dire qu'elle diminue l'entropie magnétique), alors $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ est positive et le solide magnétique se réchauffe, tandis que $\Delta S_M(T, \Delta H)$ est négative. Mais si le champ est réduit, l'ordre magnétique magnétique diminue et $\Delta T_{ad}(T, -\Delta H)$ est donc négative, tandis que $\Delta S_M(T, -\Delta H)$ est positive, donnant lieu à un refroidissement du solide magnétique.

Les quantités ΔT_{ad} et ΔS_M sont considérées comme les figures de mérite les plus utilisées pour identifier le potentiel des MCM, comme le montre la figure (1.2) Diagramme S - T montrant le MCE. Les lignes continues indiquent l'entropie totale dans deux champs magnétiques différents ($H_0 = 0$ et $H_1 > 0$). La ligne pointillée montre la contribution des électrons et du réseau à l'entropie (non magnétique), et les lignes pointillées montrent l'entropie magnétique dans les deux champs. La flèche horizontale montre ΔT_{ad} et la flèche verticale montre ΔS_M , lorsque le champ magnétique passe de H_0 à H_1 . D'autre part, il convient de noter que certains matériaux peuvent présenter un changement

de température négatif lorsqu'un champ magnétique est appliqué, ce qui contraste avec les systèmes FM ordinaires (A. M. Tishin et Y. I. Spichkin, 2003 ; M. Annaorazov, 1992). C'est ce qu'on appelle l'EMC négatif (ou inverse) et qui concerne principalement les antiferromagnétiques. Ces derniers se refroidissent lorsqu'ils sont magnétisés et se réchauffent lorsqu'ils sont démagnétisés. En effet, l'application d'un champ magnétique externe fait passer leur état magnétique d'une phase ordonnée (antiferromagnétique avec un niveau d'énergie inférieur) à une phase moins ordonnée (ferro ou para, par exemple), ce qui augmente l'entropie magnétique du matériau. En conditions adiabatiques, la température du matériau diminue pour compenser cette variation. En l'absence de champ magnétique externe, le réseau magnétique revient à son état ordonné, ce qui augmente la température du système, selon l'équation (1.1).

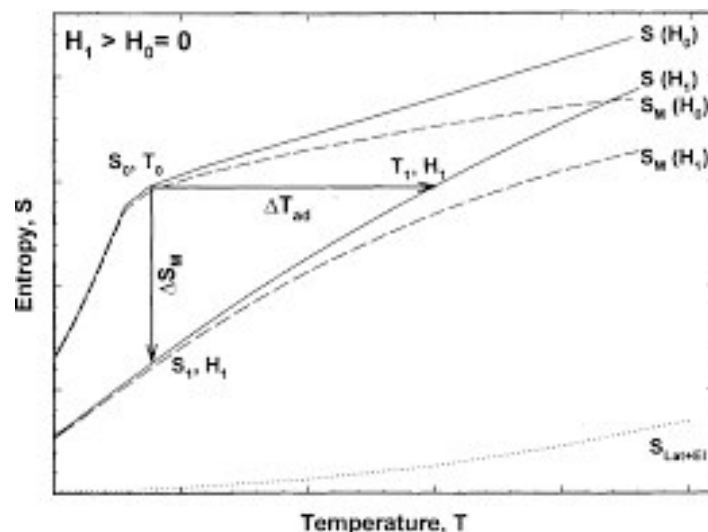


Figure 1-2. Diagramme $S - T$ montrant le MCE (Vitalij K. Pecharsky, 1999).

1.5. Utilisation de l'EMC pour produire du froid

Le processus thermomagnétique employé dans la réfrigération magnétique, avec son aimantation et désaimantation, ressemble au cycle thermodynamique utilisé dans les systèmes traditionnels de réfrigération qui fonctionnent par compression et détente. Figure 1.3.

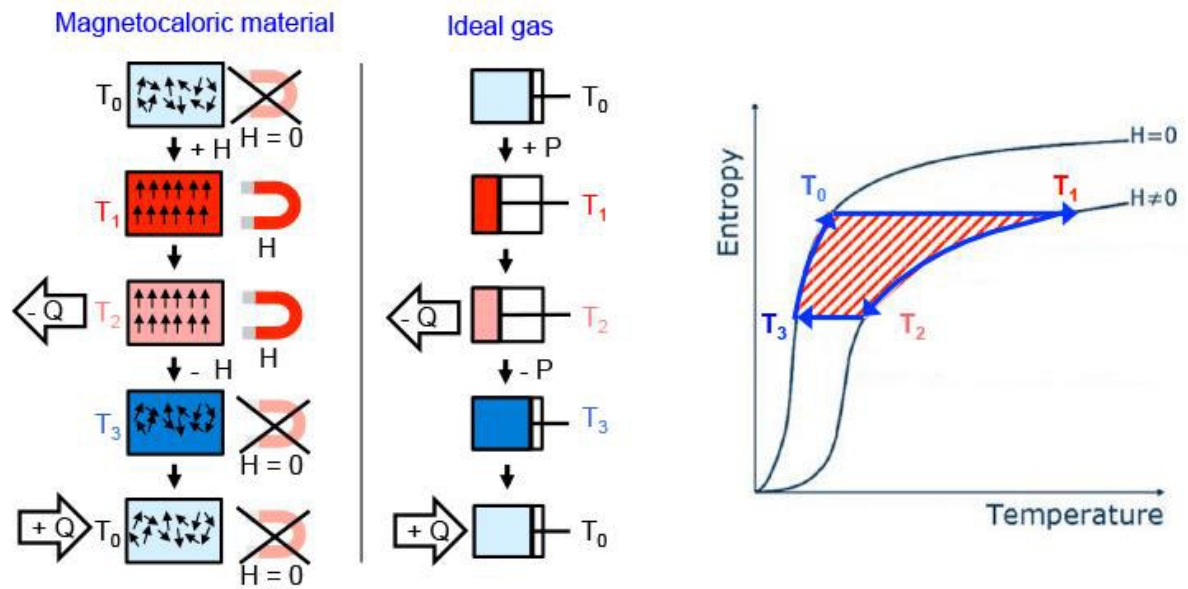


Figure 1-3. *Similarité entre un cycle magnétique et un cycle thermodynamique traditionnel.*

Dans les systèmes de réfrigération par compression, le gaz réfrigérant est comprimé, augmentant ainsi sa température. La chaleur générée est ensuite rejetée vers la source chaude. Lors de la détente du gaz, celui-ci peut alors absorber la chaleur de la source froide : c'est le schéma de réfrigération classique qui se répète N fois pendant son fonctionnement. On peut recréer ce schéma en substituant le gaz par un matériau magnétocalorique et en remplaçant les étapes de compression/détente par l'aimantation/désaimantation.

Par conséquent, répéter le cycle d'aimantation/désaimantation tout en échanges thermiques avec des sources adaptées remplace la fonction du compresseur utilisé dans les systèmes conventionnels.

1.5.1. Cycles magnétothermiques

La réfrigération magnétique s'appuie sur les cycles thermodynamiques représentés dans le diagramme entropie-température (S-T). Il existe de nombreux cycles thermodynamiques, parmi

lesquels figurent les cycles de Carnot, d'Ericsson, de Brayton et de Stirling (M. Balli, 2014). Seuls les cycles d'Ericsson et de Brayton sont praticables aux températures ambiantes. Afin d'augmenter les écarts de température, les cycles AMRR (Active Magnetic Regenerative Refrigeration) (Balli., 2007) peuvent être utilisés. Le matériau magnéto-calorique subit une succession de cycles impliquant l'aimantation et la désaimantation.

1.5.1.1. Cycle d'Ericsson

Comme illustré dans la figure ci-dessous, le cycle d'Ericsson (C. Zimm A. J., 1998) se compose de deux isothermes et de deux processus à champ magnétique constant.

- ✓ **Pendant la phase isotherme (AB)**, l'aimantation du réfrigérant s'accompagne de la libération d'une certaine quantité de chaleur $Q_{AB}=T_1(S_A-S_B)$ à la partie supérieure du fluide.
- ✓ **Durant la phase (BC)**, lors du processus à champ magnétique constant (BC), à la fois le réfrigérant et l'électroaimant se déplacent vers le bas, libérant ainsi une quantité de chaleur $Q_{BC} = \int_{S_C}^{S_B} T dS$ et passe de la température T_1 à T_0 .
- ✓ **En phase (CD)**, lorsque le champ magnétique est annulé pendant la phase isotherme (CD), le réfrigérant absorbe la quantité de chaleur fournie par la partie inférieure du fluide $Q_{CD}=T_0(S_D-S_C)$, réduisant ainsi la température du fluide.

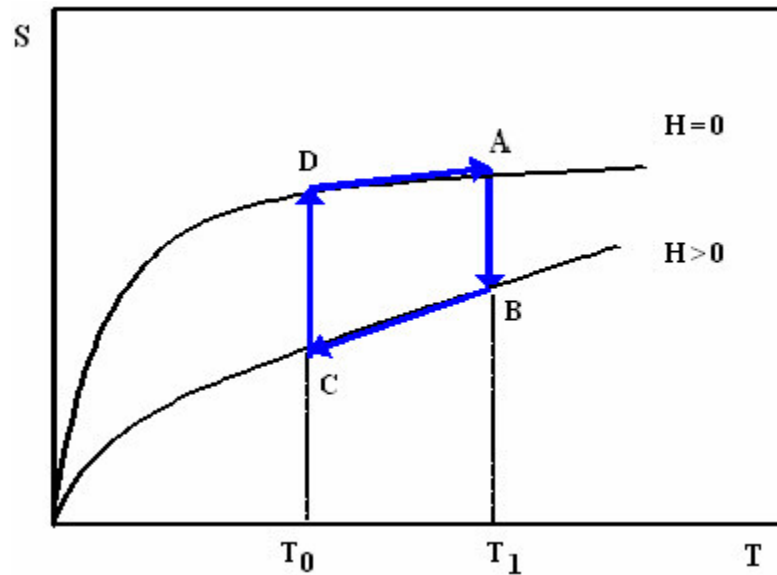


Figure 1-4. Cycle d'Ericsson (Gao, 2006).

- ✓ **Enfin, lors du processus à champ nul (DA),** Le fluide et l'électroaimant remontent et libèrent une certaine quantité de chaleur correspondant à $Q_{DA} = \int_{S_D}^{S_A} T dS$, faisant passer la température de T_0 à T_1 .

Pour assurer une grande efficacité du cycle d'Ericsson, il est essentiel que les deux quantités de chaleur, Q_{BC} et Q_{DA} , soient équivalentes.

1.5.1.2. Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton (C. Zimm A. J., 1998) se compose de deux processus adiabatiques (BC et DA) et de deux processus à champ constant.

Le cycle de Brayton représente le modèle parfait pour les systèmes visant à recouvrer du travail. Dans ce cycle, les processus adiabatiques sont assurés par la rapidité du processus d'aimantation et de désaimantation.

Le cycle de *Brayton* est composé de quatre phases suivantes.

- ✓ **Aimantation adiabatique (A-B)** Lorsque le matériau est aimanté, sa température augmente.
- ✓ **Refroidissement isochamp (B-C)** Le matériau se refroidit en rejetant de la chaleur au fluide caloporteur.
- ✓ **Désaimantation adiabatique (C-D)** Lorsque le champ appliqué au matériau diminue, la température du matériau magnétocalorique diminue également.
- ✓ **Réchauffement isochamp (D-A)** À champ constant, le matériau se réchauffe en absorbant la chaleur provenant du fluide caloporteur.

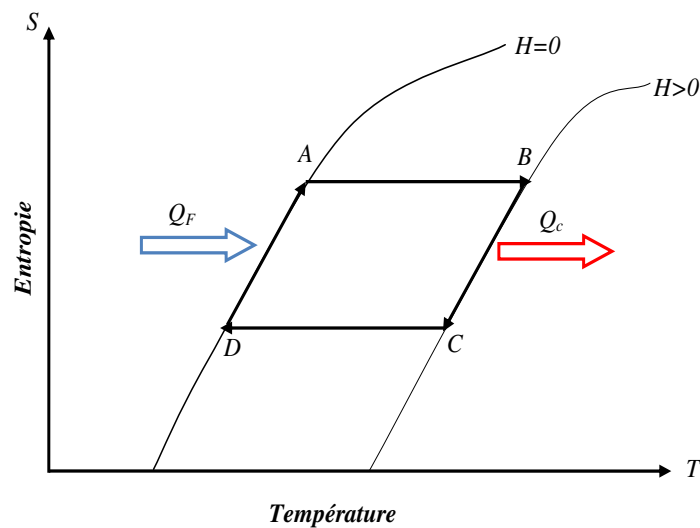


Figure 1-5. Cycle de Brayton (Gao, 2006).

1.5.1.3. Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot se compose de processus isentropiques et isothermes. Sa description est principalement utilisée pour déterminer l'efficacité relative d'autres cycles. Considéré comme idéal pour atteindre la meilleure efficacité possible, le cycle de Carnot magnétique est cependant

complexe et difficile à mettre en œuvre en raison de la nécessité d'utiliser quatre amplitudes distinctes de champ magnétique. Il se compose de quatre étapes distinctes :

- ✓ **Aimantation adiabatique (A-B)** Lorsque le matériau magnéto-calorique est soumis à l'aimantation, sa température augmente.
- ✓ **Aimantation isotherme (B-C)** En augmentant le champ magnétique appliqué, la température du matériau est maintenue constante tandis que de la chaleur est rejetée vers la source chaude.
- ✓ **Désaimantation adiabatique (C-D)** Lorsque le champ magnétique appliqué au matériau diminue, la température du matériau magnéto-calorique diminue également.
- ✓ **Désaimantation isotherme (D-A)** Lorsque le matériau est désaimanté, sa température reste constante grâce à l'absorption de chaleur provenant de la source froide.

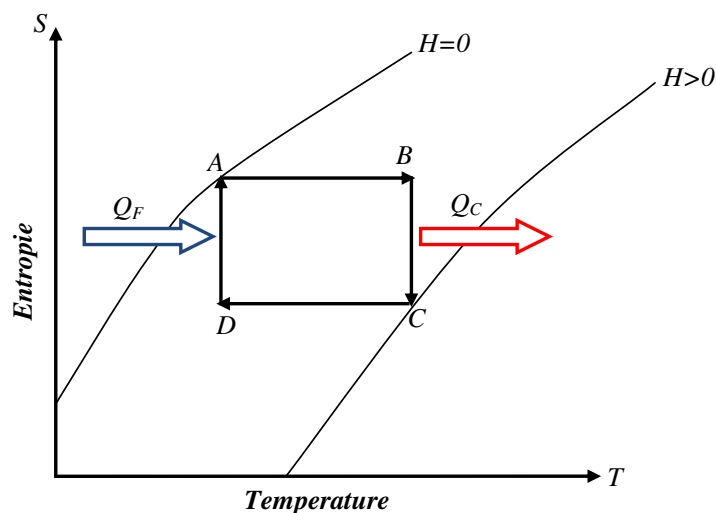


Figure 1-6. Représentation du cycle de Carnot.

1.5.1.4. Cycle de Stirling

La principale variation par rapport au cycle d'Ericsson réside dans le remplacement des transformations iso-champs par des iso-aimantations, tout en conservant les mêmes conclusions concernant l'évolution de la variation de l'entropie magnétique (B.F.Yu, 2003).

La mise en œuvre de ce genre de cycle (comme Ericsson ou Stirling) est extrêmement compliquée en pratique en raison de la complexité des transformations isothermes. En réalité, l'aimantation ou la désaimantation isotherme nécessite un échange de chaleur à température constante, ce qui requiert un contrôle minutieux du champ magnétique dans le matériau tout au long de cette transformation. Afin de surmonter cette difficulté, les transformations isothermes sont substituées par des transformations adiabatiques, caractérisant ainsi le cycle de Baryton avec régénération (B.F.Yu, 2003).

1.5.1.5. Cycle AMRR

Utiliser directement l'effet magnétocalorique géant autour de la température ambiante ne permet pas d'obtenir des écarts de température importants, surtout dans les systèmes à aimants permanents. Ces écarts de température peuvent être amplifiés grâce à des cycles magnétothermiques spécifiques appelés cycles à régénération AMRR (Farid., 2008). Récemment, la plupart des prototypes conçus pour démontrer la possibilité de la réfrigération magnétique à température ambiante utilisent précisément ce genre de cycle. Le cycle (AMRR) est constitué de quatre étapes, comme illustré dans la figure 1.7, comprenant deux transformations adiabatiques et deux transformations isochamps.

- **Aimantation adiabatique (A-B)** Il n'y a pas de mouvement du fluide : le matériau est magnétisé, ce qui entraîne une élévation de sa température.
- **Refroidissement iso champ (B-C)** À chaque tranche de matériau correspond un refroidissement isochamp où de la chaleur est évacuée vers le fluide caloporteur.

- **Désaimantation adiabatique (C-D)** Le champ magnétique appliqué au matériau décroît, ce qui entraîne également une baisse de la température du matériau magnéto-calorique.
- **Réchauffement iso champ (D-A)** À chaque tranche de matériau correspond un réchauffement iso champ, grâce au fluide provenant des tranches adjacentes à une température plus élevée, amplifiant ainsi le gradient thermique.

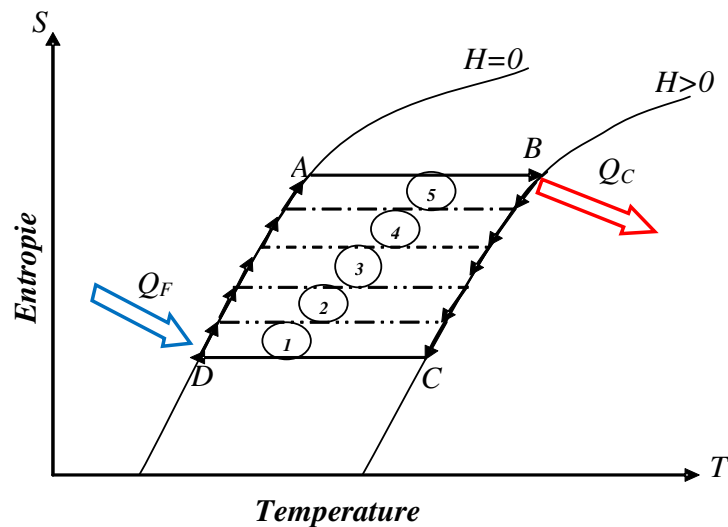


Figure 1-7. Représentation du cycle d'AMRR.

1.6. Aspects thermodynamiques

Les matériaux à effet magnéto-calorique peuvent connaître une modification significative de leur entropie par l'application ou la suppression d'un champ d'induction magnétique B. Ainsi, l'effet magnéto-calorique dépend uniquement de la température initiale du matériau T et du champ d'induction magnétique B. L'EMC peut être interprété comme le changement isotherme de l'entropie ou le changement adiabatique de la température (C. Zimm A. J., 1998).

La décomposition de l'entropie en trois termes selon l'équation (1.1) n'est valide que pour les matériaux présentant une transition de phase du 2^{ème} ordre, où l'aimantation varie de manière progressive en fonction de la température. Dans le cas des transitions du 1^{er} ordre, caractérisées

par une variation abrupte de l'aimantation autour de la température de transition, cette décomposition n'est pas précise (El-Hana, 2008). Dans la plupart des cas, il est adéquat de travailler avec l'entropie totale S qui, dans sa forme différentielle, peut être exprimée par :

$$dS(T, B) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \quad (1.5)$$

La capacité calorifique du matériau est exprimée par :

$$C_p(T, B) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B T \quad (1.6)$$

Cela conduit à :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B = \frac{C_p}{T} \quad (1.7)$$

En combinant (1.5) et (1.7), on peut écrire :

$$dS(T, B) = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \quad (1.8)$$

Pour un processus adiabatique où il n'y a pas de variation d'entropie $\Delta S=0$, on peut écrire l'équation :

$$dT = \frac{-T}{C_p} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \quad (1.9)$$

En utilisant la relation de Maxwell exprimée par :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (1.10)$$

Où : M est l'aimantation.

On peut donc écrire :

$$dT = \frac{-T}{C_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (1.11)$$

L'effet magnétocalorique peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$EMC = \Delta T_{ad}(T, \Delta B) = - \int_0^{B_{max}} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (1.12)$$

Lors d'un processus isotherme, la température reste constante pendant la magnétisation, et l'on peut écrire :

$$dS(T, B) = \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (1.13)$$

En utilisant la relation de Maxwell exprimée par (1.10), la variation de l'entropie magnétique peut alors s'écrire comme suit :

$$\Delta S(T, \Delta B) = \Delta S_m(T, \Delta B) = \int_0^{B_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (1.14)$$

1.7. Matériaux magnétocaloriques

Comme nous le verrons, choisir un paramètre quantitatif pour évaluer les performances d'un matériau en réfrigération magnétique représente une tâche complexe. Pour des raisons pratiques et conventionnelles, le critère le plus fréquemment utilisé dans la littérature est la variation maximale d'entropie du matériau, désignée par $\Delta S(T, \Delta B)$. Toutefois, comme nous le découvrirons, ce critère est simpliste et peut induire en erreur (A. Kitanovski P. E., 2005).

- En effet, précédemment (Fig.1.1) il a été montré qu'il existe deux grandeurs quantitatives intrinsèques au matériau : le ΔS et le ΔT_{ad} . Si ces deux paramètres décrivant un EMC sont interdépendants, leurs liens varient considérablement selon les matériaux (par exemple, $\Delta T_{ad} \approx T \Delta S / C$ pour les TSO, tandis qu'aucune relation générale n'existe pour les TPO). Cependant, a priori, il n'y a aucune justification pour accorder plus d'importance à ΔS par rapport à ΔT_{ad} .

Selon le développement des dispositifs RM, il semblerait nécessaire de maximiser les deux paramètres (Matte, 2014). D'après ce que nous savons, il n'existe pas d'équation analytique décrivant les performances en RM en tenant compte de tous les paramètres physiques du matériau, ni de "figure de mérite" combinant à la fois ΔS et ΔT_{ad} . En termes de qualité, le ΔT_{ad} , responsable du processus de

refroidissement, influe directement sur la durée de fonctionnement d'un dispositif AMRR. De son côté, le ΔS joue un rôle crucial dans la capacité de refroidissement de ce dispositif.

- De plus, lorsqu'on analyse le système AMRR, il n'est pas justifié de se limiter aux seules valeurs maximales de ΔS (ou ΔT_{ad}), car l'objectif du dispositif est d'atteindre une plage de fonctionnement étendue pour le T_{spin} . Il est avantageux que l'EMC soit réparti sur une plage de température aussi étendue que possible. Ainsi, il serait nécessaire d'utiliser des grandeurs qui représentent l'intégralité du profil des courbes $\Delta S(T)$ et/ou $\Delta T_{ad}(T)$. Néanmoins, en raison de contraintes pratiques, étant donné la facilité de mesure de ΔS par rapport à ΔT_{ad} , la solution la plus fréquemment adoptée se base sur ces mesures. Le paramètre *RCP* (Relative Cooling Power) se calcule en multipliant ΔS_{max} par la largeur à mi-hauteur de la courbe $\Delta S(T, \Delta B)$ (Fig.1.8).

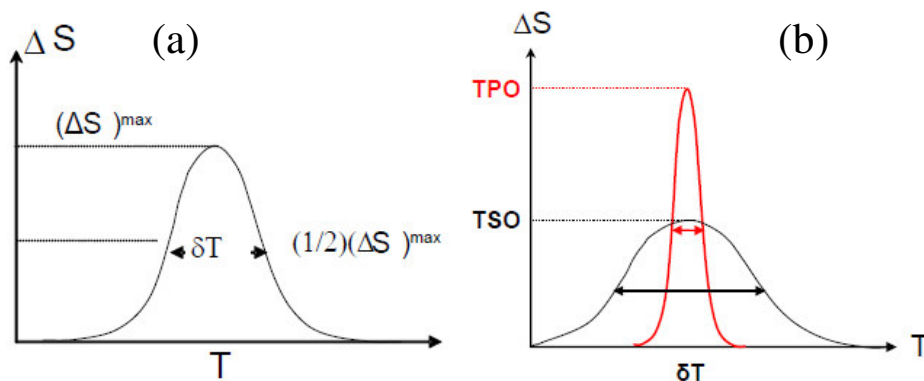


Figure 1-8. (a) Schéma représentant la création du *RCP*. (b) Illustration du *RCP* sur les *TPO* et *TSO* (Guillou, 2011).

Pour saisir le sens de ce *RCP*, il est pertinent de revisiter son origine telle qu'elle est documentée dans la littérature. Les pionniers de l'élaboration d'une approche générale pour décrire l'EMC d'un matériau dans une application hypothétique sont M.E. Wood et W.H. Potter (A. Lebouc, 2005). Ils ont suggéré l'utilisation du paramètre "capacité frigorifique *RC*". Plus récemment (M.E. Wood, 1985), un paramètre plus étroitement lié au fonctionnement de la réfrigération

magnétique a été suggéré : C'est la quantité de chaleur $q = \int_{T_{cold}}^{T_{Hot}} \Delta S(T) dT$ qui serait transférée entre les sources chaude (à T_{Hot}) et froide (à T_{cold}) au cours d'un cycle de réfrigération idéal. T_{Hot} et T_{cold} , sont spécifiques à chaque dispositif de réfrigération magnétique. Pour définir cette quantité q (parfois également appelée RC , bien que différente du RC de (A. Lebouc, 2005), en prenant T_{Hot} et T_{cold} à $T_C \pm 25K$, comme suggéré dans (V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, 2001); ou de choisir les températures au niveau médian des courbes $\Delta S(T)$, comme évoqué dans (K.A. Gschneidner Jr., 2005). Dans la littérature, c'est principalement cette seconde approche qui est préférée et utilisée de manière plus répandue. Une simplification supplémentaire a consisté à ne plus effectuer l'intégration mais à se concentrer uniquement sur le ΔS maximum. Ainsi, le paramètre $RCP = \Delta S_{max} \cdot \delta T_{mi-hauteur}$ représente finalement un paramètre pratique. En combinant ΔS_{max} avec la répartition de la courbe $\Delta S(T)$, ce paramètre modifie l'évaluation des matériaux : ceux qui présentent des TSO avec des pics peu marqués mais étalés sur une large plage de température peuvent se révéler compétitifs par rapport aux TPO (Fig.1.8). Il convient cependant d'être prudent avec le paramètre RCP. Bien qu'il soit plus détaillé qu'une simple mesure basée sur ΔS_{max} , il repose sur l'hypothèse que la différence $T_{Hot} - T_{cold}$ est liée à la médiane du pic de ΔS , une relation qui peut être remise en question.

Lors d'une transition de premier ordre, le changement magnétique se produit très rapidement. Donc, l'entropie subit une variation considérable à la température de transition. En revanche, le pic de variation d'entropie est très resserré. Ainsi, la plage de température pour l'utilisation de ce matériau dans la réfrigération magnétique serait très restreinte. En outre, la présence fréquente d'une hystérésis thermique compromet le cycle de refroidissement lors de l'utilisation de ces matériaux pour la réfrigération magnétique. En cas de transitions du 2^{ème} ordre, la plage de température sur laquelle se déroule la transition magnétique est nettement plus vaste. Le ΔS_{max} reste élevé sur une gamme de température plus étendue, ce qui se traduit par des capacités

réfrigérantes considérables. En outre, contrairement aux transitions du 1^{er} ordre, il n'y a pas d'hystérésis thermique présente dans ce cas.

1.7.1. Transition de phase

Les MCM peuvent généralement être divisés en deux groupes en fonction de l'ordre de leur transition de phase de l'état FM à l'état PM, appelés ainsi matériaux de second ordre ou de premier ordre (P. J. von Ranke, 2000). La transition de phase se produit à une certaine température, appelée température critique. Au-dessus de la température critique, l'aimantation spontanée disparaît, et le matériau devient PM. En outre, l'EMC est le plus visible à cette transition de phase. Le comportement du paramètre d'ordre au point de transition permet de distinguer l'ordre de la transition de phase. L'ordre dans lequel la discontinuité dérivée se produit définit l'ordre de la transition de phase et détermine une grande partie de sa phénoménologie. Par exemple, une transition de phase du second ordre se produit à l'endroit où la dérivée seconde de la fonction de partition est discontinue. Lors d'une transition de phase du second ordre, un paramètre d'ordre transition de phase du second ordre, comme l'aimantation, augmente doucement de zéro à une valeur spécifique d'un champ externe, Pour une transition de phase du premier ordre, un paramètre d'ordre saute de façon discontinue d'une valeur non nulle juste en dessous de la transition à 0. Cela renforce la désignation discontinu et continu transition (A. Smith, 2012). Ce comportement est indiqué dans la figure.1.9.

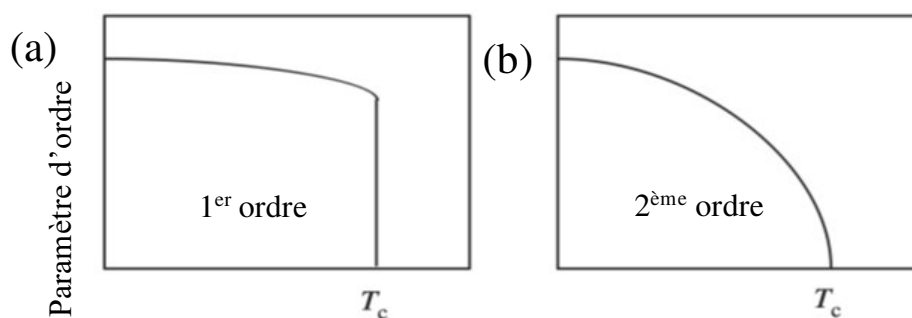


Figure 1-9. Variation schématique du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition du premier ordre (a) et une transition du second ordre (b) (TIWARI, 2022).

La manière dont on franchit la limite de phase peut influencer l'ordre visible de la transition. Dans le ferromagnétique en dessous de la température critique, si l'on fait varier le champ jusqu'à zéro, l'aimantation change de façon discontinue, alors qu'elle varie de façon continue lorsque le champ est nul et la transition s'effectue en faisant varier la température. De plus, dans le ferromagnétique, l'aimantation peut varier continuellement d'une valeur positive à une valeur négative en passant par le point critique (David, 2021).

1.8. Propriétés des matériaux présentant un effet magnétocalorique.

1.8.1. Évaluations directes

La façon la plus claire consiste à utiliser la méthode de mesure directe. Cela implique de détecter, à l'aide d'un capteur de température en contact direct avec l'échantillon, l'élévation de température de celui-ci lorsqu'il est exposé à un champ magnétique (C. Leticia, 2021). Cependant, cette méthode ne permet que des mesures à température constante et avec des champs magnétiques relativement faibles. Afin de surmonter ces limitations et d'appliquer cette méthode à une caractérisation exhaustive et précise de l'EMC (BK, 1983; Gopal Br, 1997), des dispositifs plus avancés ont été élaborés. Selon l'intensité du champ magnétique appliqué, on peut identifier deux méthodes : les techniques pulsées, principalement utilisées pour les champs intenses (30T), et les techniques statiques (Kato H, 1991). Dans ces configurations, l'isolation thermique de l'échantillon a été renforcée afin de garantir des conditions adiabatiques. De plus, des mesures différentielles de température, réalisées à l'aide de thermocouples de haute qualité, ont été intégrées pour accroître la précision des mesures. En outre, des circuits électroniques ont été intégrés afin de corriger l'influence de la fluctuation du champ magnétique sur la

réactivité des capteurs de température. Les marges d'erreur estimées se situent entre 5% et 10% (AM, 2002).

1.8.2. Évaluations thermiques

Les diverses relations thermodynamiques énoncées par la suite fournissent d'autres avenues pour mesurer l'EMC. Les évaluations de la capacité thermique massique à pression constante, notées $C_p(T, B)$ ou appelées mesures calorimétriques, nous permettent d'inférer l'entropie $S_m(T, B)$ et son changement $\Delta S_m(T, \Delta B)$, ainsi que l'impact sur la CEM exprimé par la variation adiabatique de température ΔT_{ad} , grâce aux équations suivantes :

$$S_m(T, B) = \int_{T_f}^T \frac{C_p(T, B)}{T} dT \quad (1.15)$$

Avec : T_f la température froide

$$\Delta S_m(T, \Delta B) = S_m(T, 0) - S_m(T, B) \quad (16)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = -\frac{T \Delta S_m(T, \Delta B)}{C_p(T, B)} \quad (1.17)$$

Cette approche calorimétrique offre un avantage considérable en permettant l'accès simultané à toutes les caractéristiques magnétocaloriques impliquées dans la réfrigération magnétique : la capacité thermique massique, l'entropie magnétique et l'effet magnétocalorique.

1.8.3. Évaluations de l'aspect magnétique

La variation de l'entropie magnétique est liée à l'aimantation $M(T, B)$ selon l'équation (1.14). Cette équation démontre que, outre le champ d'induction magnétique, la variation de l'entropie dépend largement de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. Cela implique que l'effet magnétocalorique est également influencé par le type de transition magnétique (qu'elle soit de premier ou de second ordre) dans le matériau solide. En pratique, l'aimantation est mesurée à des valeurs discrètes de champ magnétique et de température. Par conséquent, la

relation de Maxwell peut être estimée via une intégration numérique de l'équation (1.14), prenant la forme suivante :

$$\Delta S_m = \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B_j) - M_i(T_i, B_j)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B_j \quad (1.18)$$

Cette méthode est largement préférée, surtout aux alentours de la température ambiante, car elle offre une évaluation rapide des performances magnéto-caloriques des matériaux. Les recherches menées par Gschneidner (Gschneider, 1999) sur la précision de cette méthode démontrent qu'elle offre une meilleure précision que la méthode calorimétrique dans les températures avoisinant la température ambiante (avec une erreur relative de 3% à 10%).

1.9. Caractéristiques d'un matériau magnéto-calorique parfait

L'efficacité d'un matériau magnétique pour la réfrigération magnétique dépend de plusieurs critères (AM, 2002).

- Un effet magnéto-calorique important se caractérise par un changement d'entropie significatif et une température adiabatique élevée.
- Une densité d'entropie magnétique élevée, qui est cruciale. De plus, la présence d'un ferroaimant avec un moment effectif important est également essentielle. $P=J(J+1)^{1/2}$.
- Une température de Debye élevée, ce qui correspond à une faible entropie du réseau, est particulièrement importante pour les réfrigérants à température ambiante.
- Un changement d'entropie magnétique important sur l'ensemble de la plage de température du cycle de refroidissement.
- Pour maximiser l'efficacité du refroidissement magnétique du matériau, il est crucial que celui-ci présente une hystérésis magnétique pratiquement nulle.

- La réversibilité de l'effet magnéto-calorique nécessite une faible hystérésis thermique.
- Un échange thermique rapide, il est nécessaire d'avoir une faible capacité calorifique et une grande conductivité thermique.
- Une dissipation thermique rapide, il est important d'avoir à la fois une capacité calorifique réduite et une conductivité thermique élevée.
- Une résistance électrique élevée est essentielle pour minimiser les pertes d'énergie et l'échauffement causé par les courants de Foucault.
- Il est important d'avoir une grande stabilité chimique du matériau et une méthode de synthèse simple.

1.10. Conclusion

Le gadolinium (Gd) présente un effet magnéto-calorique important, mais il présente également certaines limitations. En raison de sa nature métallique, le gadolinium peut générer des courants de Foucault., ce qui restreint la fréquence du cycle thermodynamique lorsqu'il est utilisé dans un système de refroidissement. Le gadolinium a tendance à s'oxyder facilement et son coût est élevé, atteignant environ 5000 \$/kg. Ces facteurs rendent son utilisation à grande échelle, telle que dans la climatisation résidentielle, plus complexe. Le $Gd_5Ge_2Si_2$, quant à lui, présente un effet magnéto-calorique gigantesque. Cependant, il est également de nature métallique. Ce matériau présente une hystérésis thermique qui compromet la réversibilité du cycle thermodynamique. De plus, il présente également une large hystérésis magnétique. Son coût reste comparable à celui du gadolinium. Ces limitations nous poussent à rechercher des matériaux qui présentent à la fois de grands effets magnéto-calorifiques, une stabilité chimique, un coût moindre et qui ne sont pas de nature métallique, c'est-à-dire des isolants ferromagnétiques.

Chapitre 2. Alliages Heusler

2.1. Généralité sur les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont un groupe de matériaux intermétalliques ternaires qui présentent des propriétés magnétiques, structurales et de transport électronique intéressantes. Ils ont été découverts pour la première fois par le chimiste allemand Fritz Heusler au début du *XXe* siècle (Hirohata, 2015). Les alliages Heusler sont généralement composés de deux métaux de transition et d'un élément non magnétique. La formule générale de ces alliages est X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est l'élément non magnétique. Par exemple, l'alliage Cu_2MnAl est un alliage Heusler couramment étudié, où Cu et Mn sont les métaux de transition et Al est l'élément non magnétique (R. Chellakumar, 2023). Ces alliages présentent une variété de propriétés intéressantes. L'une des caractéristiques les plus remarquables des alliages Heusler est leur comportement magnétique. Certains alliages Heusler sont ferromagnétiques tandis que d'autres sont antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

En outre, les alliages Heusler peuvent également présenter des propriétés thermodynamiques intéressantes, telles que des transitions de phase magnétiques ou structurales à des températures spécifiques. Ces transitions de phase peuvent être utilisées pour des applications telles que les mémoires magnétiques à changement de phase. Les alliages Heusler présentent également des propriétés électroniques inhabituelles.

Certains de ces alliages sont des matériaux semi-métalliques (I. Galanakis, 2002), ce qui signifie qu'ils ont à la fois des caractéristiques métalliques et des caractéristiques isolantes. Cela peut être exploité dans diverses applications telles que les dispositifs électroniques et les capteurs. En raison de leurs propriétés magnétiques, structurales et de transport électronique uniques, les alliages Heusler ont suscité un intérêt considérable dans la recherche scientifique et technologique. Ils sont étudiés pour diverses applications, telles que les dispositifs de stockage d'informations, les dispositifs spintroniques (K. Elphick, 2021), les capteurs, les matériaux thermoélectriques (K. Hayashi, 2017) et les matériaux magnéto-caloriques (S. Datta, 2021).

Il convient de noter que les alliages Heusler sont un domaine de recherche actif et en évolution, et de nouveaux composés et propriétés sont régulièrement découverts.

2.1.1. Structure cristalline

Les alliages Heusler X_2YZ cristallisent généralement dans une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($N^\circ 225$) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype, elle est également connue sous le nom de structure de type Heusler. Dans ce type de composé X et Y sont des métaux de transition, tandis que Z est un élément appartenant aux groupes III à V du tableau périodique. Toutefois, il arrive parfois que Y soit substitué soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. Habituellement, l'élément qui se trouve en double est placé au début de la formule, tandis que l'élément provenant des groupes

III, IV ou V du tableau périodique est positionné à la fin. Cette structure cristalline particulière est responsable de nombreuses propriétés intéressantes des alliages Heusler (Hirohata, 2015).

2.1.2. Propriétés magnétiques

Les alliages Heusler peuvent présenter une variété de comportements magnétiques en fonction de leur composition chimique. Certains alliages sont ferromagnétiques, ce qui signifie qu'ils présentent un ordre magnétique dans lequel tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction. D'autres alliages sont antiferromagnétiques, où les moments magnétiques s'alignent en directions opposées, annulant ainsi l'aimantation nette. Certains alliages Heusler sont également ferrimagnétiques, où les moments magnétiques ne s'annulent pas complètement, ce qui entraîne une aimantation nette.

2.1.3. Propriétés de transport électronique

Les alliages Heusler ont des propriétés de transport électronique inhabituelles (B. Venkateswarlu, 2016). Certains alliages sont des semi-métaux (K. Nagao, 2006), ce qui signifie qu'ils présentent à la fois des caractéristiques métalliques et des caractéristiques isolantes. Cela est dû à la structure électronique complexe des alliages Heusler, qui conduit à la formation de bandes d'énergie partiellement remplies, appelées bandes interdites. Ces bandes interdites peuvent donner lieu à des phénomènes tels que la conductivité de spin, où les électrons de spin opposé se déplacent différemment dans le matériau.

2.1.4. Applications

Les alliages Heusler sont étudiés pour diverses applications. Leur combinaison de propriétés magnétiques et de transport électronique en fait des candidats prometteurs pour les dispositifs spintroniques, qui exploitent le spin des électrons pour le stockage et la manipulation de l'information. Ils peuvent également être utilisés dans les dispositifs de stockage

d'informations, tels que les mémoires magnétiques à changement de phase. Les alliages Heusler sont également étudiés pour leur utilisation dans les capteurs (T. Mizuno, 2008) les matériaux thermoélectriques (Bos, 2021) (qui convertissent la chaleur en électricité) et les matériaux magnéto-caloriques (A. N. Khan, 2023) (qui peuvent être utilisés pour les systèmes de réfrigération magnétique).

Il est important de noter que les propriétés spécifiques des alliages Heusler peuvent varier considérablement en fonction de leur composition chimique et de leur traitement thermique. Par conséquent, une exploration plus approfondie des propriétés des alliages Heusler nécessite une étude détaillée des composés spécifiques et de leurs caractéristiques structurales et chimiques.

2.2. Différents types d'alliage Heusler

Il existe différents types d'alliages Heusler répertoriés dans la littérature, tels que :

2.2.1. Composés inverses de Heusler

Les composés inverses de Full-Heusler présentent la formule X_2YZ (groupe d'espace $F-43m$), avec X l'atome de métal de transition, ayant une valence inférieure à celle de Y. Les composés inverses Heusler adoptent la structure cristalline XA ou $X\alpha$, caractérisée par une séquence atomique X-X-Y-Z, et le modèle de référence est représenté par Hg_2TiCu comme prototype (S. Skafrouros, 2013). Plusieurs composés Heusler inverses ont fait l'objet d'études basées sur des calculs de structure électronique de premier principe. la configuration atomique XA s'avère énergétiquement plus avantageuse que la structure $L2_1$ habituellement observée dans les composés Full-Heusler, caractérisée par une séquence atomique X-Y-X-Z. En conséquence, X et Z se combinent pour former une structure de type "rock salt" (N. Kumar, 2016), offrant une coordination octaédrique à l'élément X. Les atomes X et Y sont présents sur

les sites tétraédriques. La structure est définie par quatre sous-réseaux *cfc*, bien que les atomes X ne constituent pas un réseau cubique simple ; ces derniers occupent les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z se trouvent respectivement aux positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). On peut également différencier ces alliages Heusler inverses de type (XY) XZ. Cette configuration Heusler inverse est fréquemment constatée dans les matériaux Mn_2 où $Z (Y) > Z (Mn)$, comme illustré dans la figure 2.1. Ces études ont été également confirmées par des expériences sur des films de Mn_2CoGa et Mn_2CoSn ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co (J. Winterlik, 2011). Les Heusler inverses ont gagné en intérêt grâce à leur utilisation pour une croissance cohérente sur des semi-conducteurs (Ravichandran, 2023), offrant des températures de Curie élevées pouvant dépasser les 1000 K, tel que le montre l'exemple de Cr_2CoGa (T. Graf F. C., 2009). Certains de ces composés ont été répertoriés comme des semi-métaux magnétiques (D. N. A. Baker, 2020). Dans tous les cas, l'émergence de la semi-métallicité est liée à un modèle de comportement Slater-Pauling du moment magnétique total de spin (S. Skaftouros, 2013).

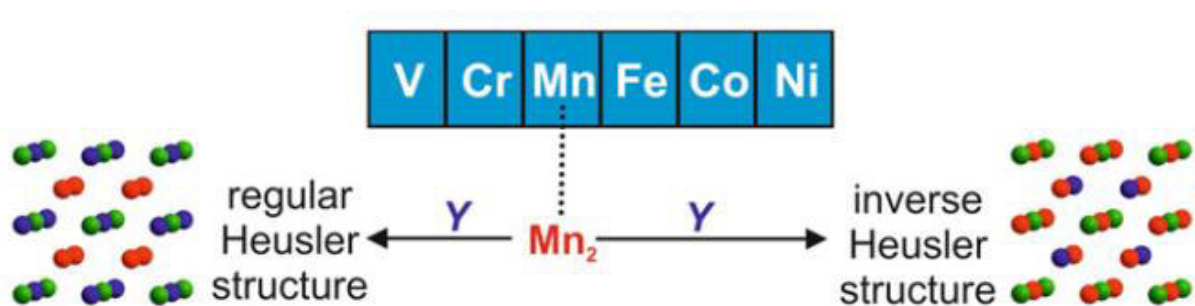


Figure 2-1. Les composés Heusler à base de Mn_2 forment à la fois la structure inverse et la structure régulière, en fonction de l'élément sur la position Y (T. Graf C. F., 2011).

2.2.2. Heusler quaternaires

Il existe une autre famille d'alliages Heusler appelée composés Heusler quaternaires de composition chimique $(XX')YZ$. Ces composés comportent quatre atomes chimiques distincts, avec deux éléments différents, X et X', occupant respectivement les positions 4a et 4d dans la

structure. Y est situé aux positions 4b tandis que Z occupe les positions 4c. Le prototype $LiMgPdSn$ (L. Bainsla, 2015) illustre cette structure cristalline et se présente dans le groupe d'espace $F-43m$ (groupe d'espace (N°216)) (voir la figure 2.2).

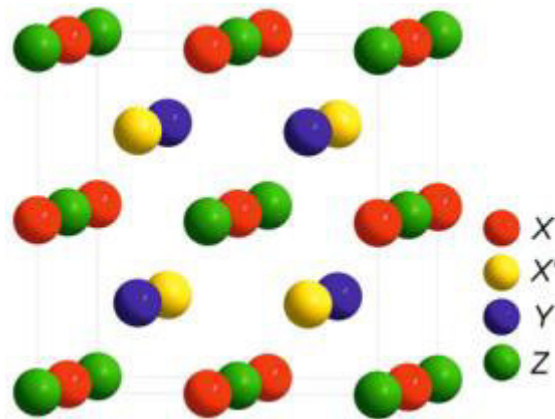


Figure 2-2. Modèle quaternaire $LiMgPdSn$ (T. Graf C. F., 2011).

2.2.3. Half-Heusler

En général, les matériaux Half-Heusler XYZ peuvent être compris comme composés constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Le X et le Y atomes ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme la contrepartie anionique. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut s'agir d'un métal de transition ou un élément de terre rare. L'élément le plus électronégatif, à la fin, est un élément du groupe principal de la seconde moitié du tableau périodique. Ces alliages adoptent une structure cubique $C1_b$ appartenant au groupe d'espace $F-43m$ (N°216), dérivée de la structure tétraédrique semblable au ZnS par l'occupation des sites octaédriques du réseau. Cette structure semi-Heusler se définit par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), chacun étant occupé par les atomes X , Y et Z . Dans cette disposition, les atomes 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) au sein de la phase chimique la plus ordonnée. La structure $C1_b$ est représentée en détail par le

modèle $MgAgAs$ (C. Colinet, 2014). En règle générale, la structure semi-Heusler est souvent décrite comme une version du réseau ZnS où les positions de *Wyckoff* (4a et 4c) sont occupées, tandis que les sites octaédriques (4b) sont également peuplés. Cette représentation met en évidence l'interaction covalente essentielle entre deux des composants, jouant un rôle crucial dans les caractéristiques électroniques du matériau. Cependant, il est pertinent de noter que les atomes présents sur les sites 4a et 4b forment une structure sous-réseau ressemblant à celle du $NaCl$, illustrant ainsi une interaction à caractère ionique significatif.

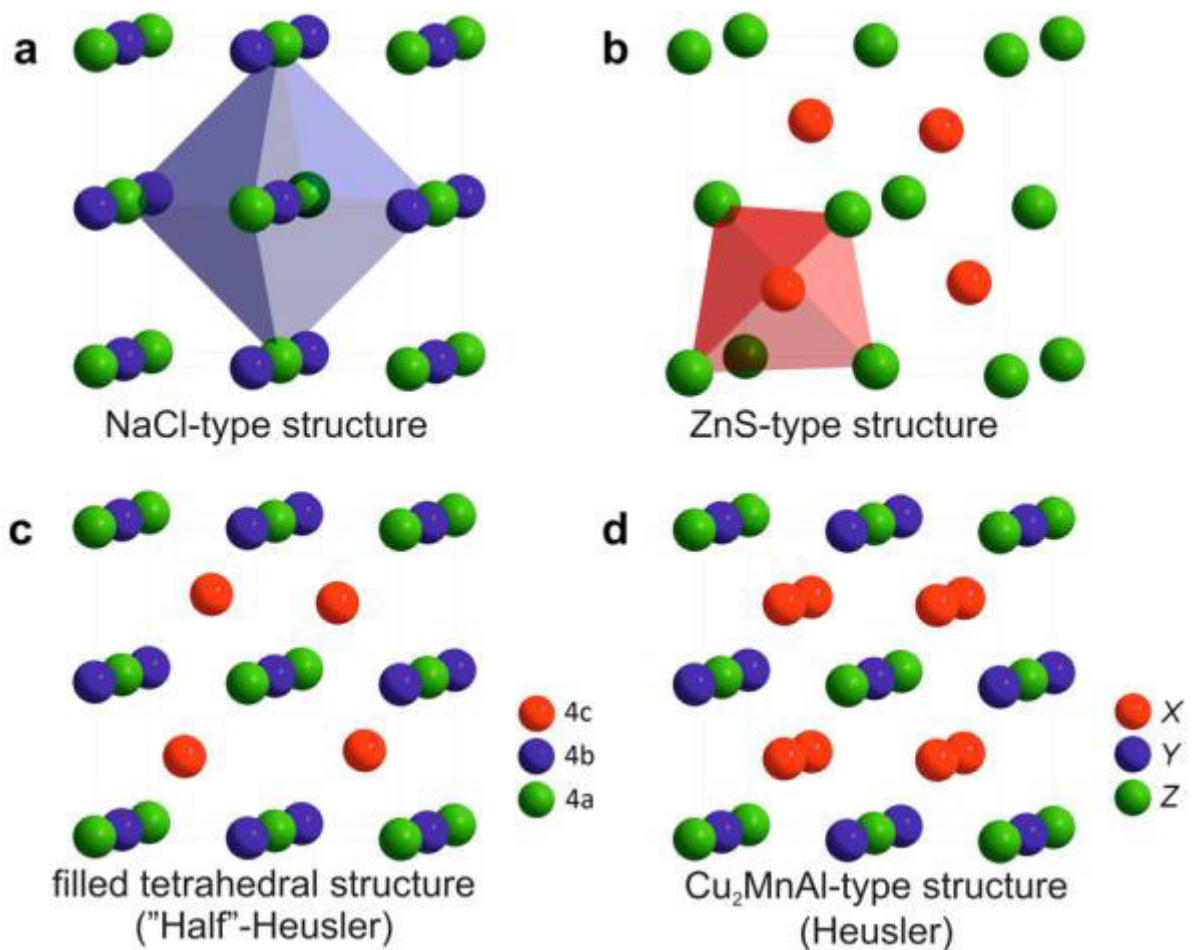


Figure 2-3. (a) Structure de rock salt, (b) structure de Zinc blende et leurs relations avec la structure de Half-Heusler (c), et avec la structure de Heusler (d) (T. Graf C. F., 2011).

2.2.4. Full-Heusler

Les alliages Heusler ou Full-Heusler sont généralement formulés sous la structure X_2YZ , où X et Y représentent des métaux de transition et Z correspond à un élément du groupe III, IV ou V dans la classification périodique. Y peut être échangé avec un élément des terres rares ou un métal alcalino-terreux (Hirohata, 2015). Les full-Heusler cristallisent dans la phase cubique complètement ordonnée $L2_1$ de groupe d'espace $Fm-3m$ ($N^\circ 225$), les positions des atomes X , Y et Z sont respectivement définies par les positions de *Wyckoff* 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$). Ce schéma reprend le prototype de Cu_2MnAl (J. Kudrnovsk`y, 2013). Les alliages Full-Heusler présentent fréquemment des structures partiellement désordonnées telles que les phases B2 ou DO3, voire des structures entièrement désordonnées comme la phase A2. Semblable aux matériaux Half-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux *fcc* interpénétrés, dont deux qui sont également occupés par X . Un réseau de type 'rock salt' est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaèdre. Cette structure peut également être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, constitué de X et de Z , le second X occupant les trous tétraédriques restants, tandis que Y est situé dans l'octaédrique. Ces relations sont illustrées sur la Fig.2.3 dans la littérature, les composés de Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl. Ceci est raisonnable sous l'hypothèse d'un désordre sur le Y et Z et si les bords de la cellule unitaire de la cellule Heusler sont décalés de ($1/4, 1/4, 1/4$) par rapport à la cellule $Fm-3m$. La combinaison des deux réseaux *fcc* à site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui donne la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes de Heusler semi-métalliques mais heureusement, il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule de Heusler décalée, ainsi que la structure CsCl, sont représentées sur la figure 2.4.

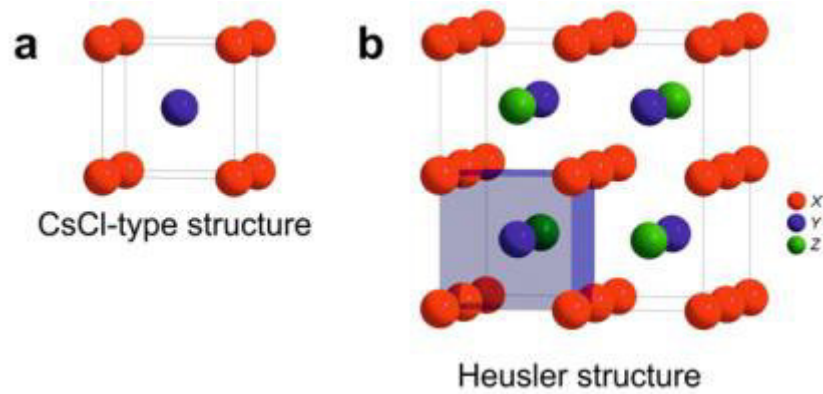


Figure 2-4. (a) Structure de type CsCl (b) une structure Heusler décalée de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (T. Graf C. F., 2011).

2.3. Classification des matériaux magnétiques

Les études dans le domaine du magnétisme et des matériaux magnétiques ne cessent de se développer et d'évoluer, avec un bon impact sur l'industrie et notre vie quotidienne. L'origine du magnétisme est liée aux mouvements des orbitaux et de spin des électrons et à la manière dont les électrons interagissent les uns avec les autres. La meilleure façon de présenter les différents types de magnétisme est de décrire comment les matériaux réagissent différemment au magnétisme. La principale distinction est que dans certains matériaux, il n'y a pas d'interaction collective entre les moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il existe une très forte interaction entre les moments atomiques. Cependant, le comportement magnétique des matériaux peut être classé dans les cinq grands groupes suivants : Diamagnétisme (DM), Paramagnétisme (PM), Ferromagnétisme (FM), l'antiferromagnétisme (AFM) et Ferrimagnétisme (FRI).

Par ailleurs, d'autres groupes non abordés dans cette partie sont les structures de spin exotiques observées principalement dans les éléments terre rares : Les aimants hélicoïdaux, tels que Dy (dysprosium), Ho (holmium) et Tb (terbium), font référence à une classe de matériaux magnétiques connus sous le nom d'aimants de terres rares. Ces aimants présentent des propriétés magnétiques uniques en raison de la disposition de leurs atomes et de leurs spins électroniques. Néanmoins, les aimants en terres rares, y compris les aimants hélicoïdaux, sont composés d'alliages contenant des éléments en terres rares et des métaux de transition. Ainsi, ces matériaux possèdent une force magnétique exceptionnellement élevée, ce qui les rend intéressants pour une large gamme d'applications. En outre, les aimants hélicoïdaux sont connus pour leur forte anisotropie magnétique, c'est-à-dire la dépendance directionnelle de leurs propriétés magnétiques ; cette anisotropie permet de contrôler et de manipuler la direction de l'aimantation dans ces matériaux. Les aimants hélicoïdaux s'appliquent dans divers domaines, notamment l'électronique, le stockage de données et la conversion d'énergie. Ils sont utilisés dans les moteurs à haute performance, les capteurs, les systèmes d'imagerie par résonance magnétique (IRM), la réfrigération magnétique et les dispositifs de stockage de données magnétiques. Globalement, les aimants hélicoïdaux, tels que ceux basés sur des éléments de terres rares comme le Dy, le Ho et le Tb, présentent des propriétés magnétiques uniques en raison de leurs structures magnétiques hélicoïdales. Ces matériaux ont diverses applications dans la technologie et la recherche scientifique, dans des domaines allant de l'électronique aux soins de santé.

Les matériaux des deux premiers grands groupes (DM, PM) sont ceux qui ne présentent pas d'interactions magnétiques collectives et qui ne sont pas magnétiquement ordonnés. Les matériaux des trois derniers grands groupes (FM, AFM et FRI) présentent un ordre magnétique dans la gamme des ions en dessous de la température critique. L'ordre ferromagnétique et ferrimagnétique sont généralement considérés comme magnétiques.

2.3.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété magnétique faible ([A. Bhattacharya, 2021](#)) présente dans la plupart des matériaux. C'est en raison du comportement non coopératif des électrons en orbite lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Expérimentalement, elle se caractérise par la répulsion du matériau par rapport à un magnétisme extérieur. Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes qui n'ont pas de moments magnétiques nets (c'est-à-dire que toutes les sous-couches orbitales sont remplies et que tous les spins sont appariés). Cependant, quand les matériaux diamagnétiques sont exposés à un champ magnétique, une magnétisation négative est produite et donc la susceptibilité est négative. La théorie classique du diamagnétisme est donnée par Paul Langevin ([Olivella, 1997](#)). L'autre comportement caractéristique des matériaux diamagnétiques est que la magnétisation diminue avec augmentation du champ magnétique figure 2.5 (a) et la susceptibilité est indépendante de la température figure 2.5 (b).

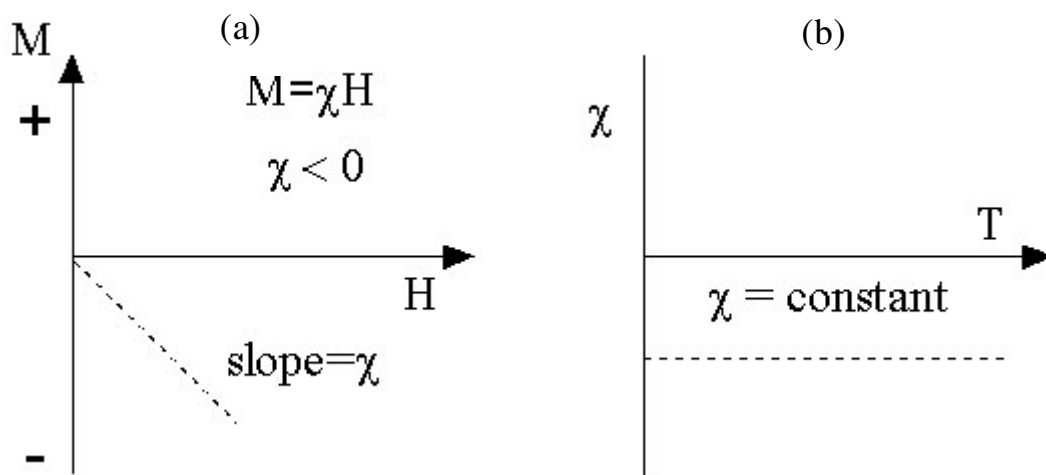


Figure 2-5. (a).Magnétisation en fonction du champ magnétique, (b).Susceptibilité magnétique en fonction de température.

Source : <https://cse.umn.edu/irm/2-classes-magnetic-materials>.

2.3.2. *Paramagnétisme*

Le paramagnétisme (Kushwaha, 2021) est une forme de magnétisme dans laquelle les matériaux ont une aimantation faible en l'absence d'un champ magnétique externe, mais qui augmente légèrement en présence du champ. Les moments magnétiques atomiques individuels ne sont pas alignés de manière préférentielle, mais ils tendent à s'aligner avec le champ magnétique appliqué résultant en une magnétisation positive nette et une susceptibilité positive (voir figure 2.6).

Le paramagnétisme correspond à une positive susceptibilité de sorte qu'un champ magnétique appliqué induit une magnétisation qui s'aligne parallèlement avec le champ magnétique appliqué qui l'a provoqué (S. Blundell, 2001). À mesure que la température augmente, l'aimantation diminue. De plus, les effets thermiques, tels que l'agitation à haute température, entravent l'efficacité du champ magnétique pour aligner les moments magnétiques. Dès que le champ appliqué est supprimé, les matériaux perdent leur magnétisme car le mouvement thermique rend aléatoire l'orientation du spin des électrons. Dans un champ appliqué, les matériaux paramagnétiques se comportent de manière opposée aux matériaux diamagnétiques et ont tendance à être attirés par les zones de champ intense. Le moment magnétique a deux sources qui apportent des contributions paramagnétiques à la magnétisation qui sont le spin des électrons et leur moment cinétique orbital autour du noyau (C. Kittel, 2005). Les matériaux paramagnétiques sont couramment utilisés dans diverses applications scientifiques et technologiques.

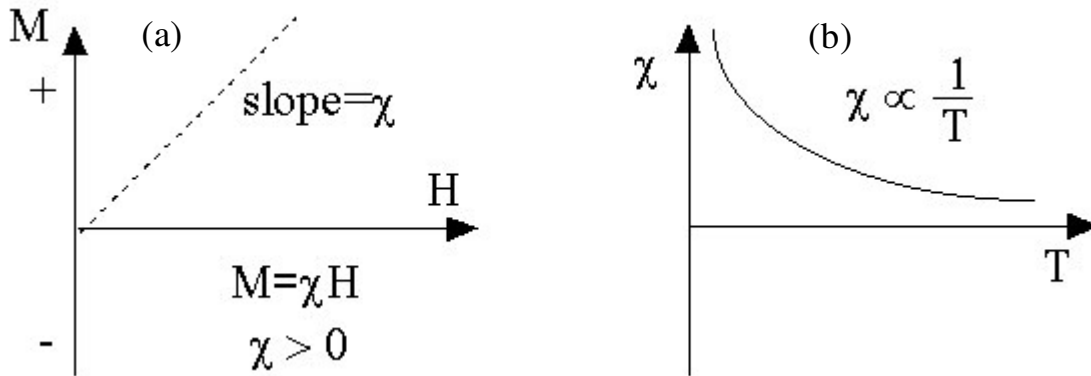


Figure 2-6. (a).Magnétisation en fonction du champ magnétique, (b).Susceptibilité magnétique en fonction de température.

Source : <https://cse.umn.edu/irm/2-classes-magnetic-materials>.

2.3.3. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme (Crangle F. H., 1971) est une forme de magnétisme spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Les moments magnétiques atomiques sont fortement couplés et s'alignent parallèlement les uns aux autres comme présenté dans la figure 2.7. Dans un matériau ferromagnétique, les atomes proches interagissent de manière positive, favorisant l'alignement des moments magnétiques. Ces alignements se produisent dans des zones spécifiques appelées domaines de Weiss ou domaines magnétiques (Weiss, 1907). Les substances ferromagnétiques sont ces substances qui, lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique externe, deviennent fortement magnétisées. En outre, ils ont tendance à se déplacer d'une région à champ magnétique faible vers une région à champ magnétique fort et sont fortement attirés par un aimant.

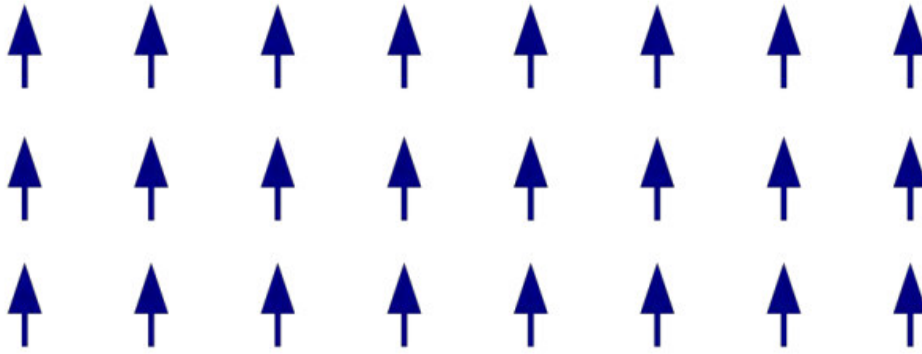


Figure 2-7. Moments magnétiques disposés de manière ordonnée le long d'une seule direction parallèle unique les uns aux autres.

La susceptibilité magnétique affiche une forte positivité à des températures en dessous du seuil critique. En revanche, à des températures plus élevées, au-delà du point de transition, cette susceptibilité se rapproche de celle d'un matériau paramagnétique en raison de l'agitation thermique. C'est ce que décrit la loi de Curie-Weiss (Hallas, 2022). Toutefois, contrairement à un matériau paramagnétique et en raison des interactions magnétiques. La susceptibilité ne devient pas infinie à $0k$; au lieu de cela, elle atteint une valeur infinie à une température spécifique appelée température de Curie T_c (Fournet, 1957). En deçà de cette température, ces interactions l'emportent sur l'agitation thermique, entraînant l'apparition d'une aimantation spontanée, M_s , même en l'absence de champ magnétique appliqué. Cette aimantation atteint sa valeur maximale, M_0 , à $0k$, correspondant à l'alignement parfait de tous les moments individuels. Le phénomène du ferromagnétisme se manifeste dans les métaux de transition tels que le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni) ainsi que dans certains matériaux des terres rares (Krishnamurthy, 1992). Les matériaux ferromagnétiques ont de nombreuses applications dans les domaines du stockage de l'information et des dispositifs magnétiques.

2.3.4. Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est une forme de magnétisme où les moments magnétiques sont alignés de manière opposée (voir la figure 2.8) (A. Aryal, 2020). L'ordre antiferromagnétique peut exister à des températures suffisamment basses, mais il disparaît à partir d'une température critique appelée température de Néel (T_N), du nom du physicien français Louis Néel (Néel, 1948), qui a été le premier à identifier ce type d'ordre magnétique. Ce comportement est illustré dans la figure 2.9. En revanche, à la transition entre les phases ferromagnétiques et paramagnétiques, la susceptibilité va diverger. Ainsi, la susceptibilité magnétique d'un matériau antiferromagnétique présente typiquement un maximum à la température de Néel. L'énergie d'échange est utilisée pour décrire l'interaction des moments magnétiques adjacents. L'antiferromagnétisme est caractérisé par une aimantation nette nulle et est observable à des températures relativement basses.

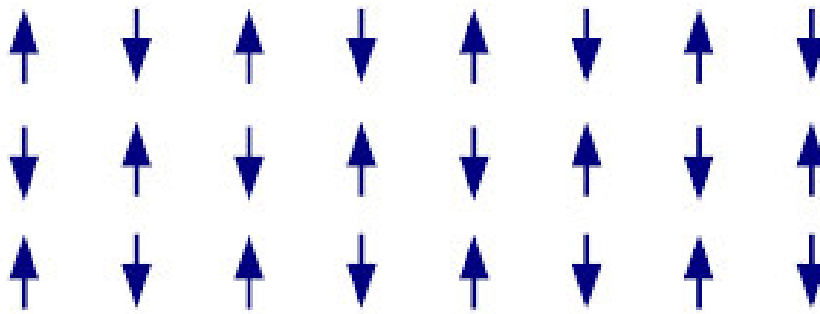


Figure 2-8. Les moments magnétique dans un système Antiferromagnétique.

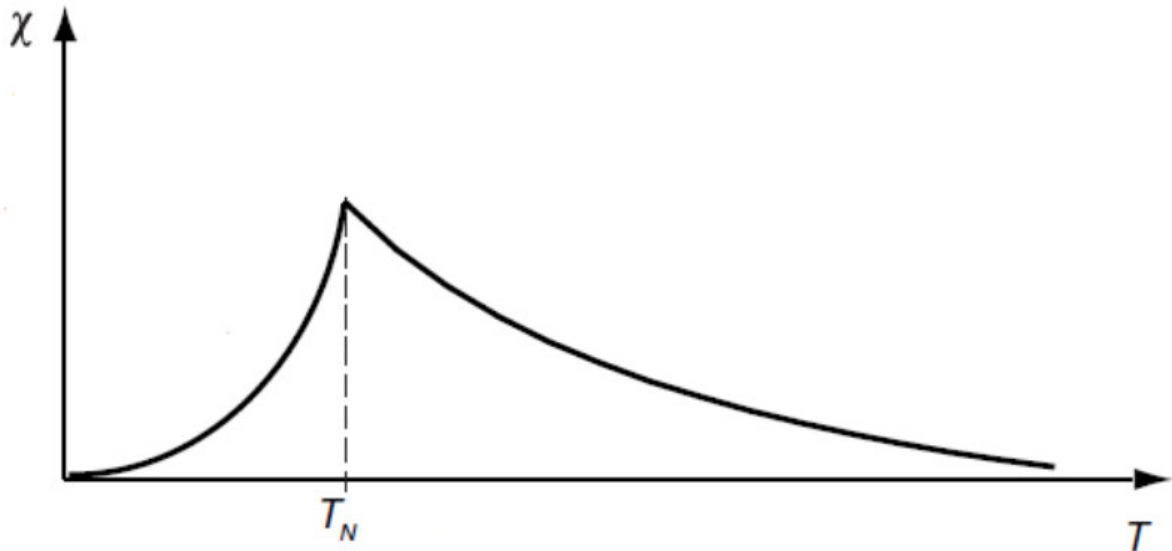


Figure 2-9. Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux AFM.

2.3.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est une forme de magnétisme dans laquelle les moments magnétiques des atomes sont alignés de manière antiparallèle, mais avec une asymétrie des magnitudes, ce qui conduit à une aimantation nette non nulle (voir figure 2.10) (C. Xie, 2022). Les matériaux ferrimagnétiques présentent une structure magnétique spécifique avec des sous réseaux contenant des moments magnétiques de magnitudes différentes. Cela se produit lorsque les populations sont constituées de différents matériaux ou ions (tels que Fe^{2+} et Fe^{3+}) (N. A. Spaldin, 2010). Le ferrimagnétisme est présenté par les ferrites et les grenats magnétiques. Le plus ancien magnétique connu la substance (oxyde de fer (II, III) ; $Fe_3 O_4$) (O. Bretcanu, 2005), est un ferrimagnétique ; il était à l'origine classé comme un ferromagnétique avant que Néel ne découvre le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme en 1948 (Néel, 1948). Les matériaux ferrimagnétiques sont comme les ferromagnétiques dans le sens où ils possèdent une magnétisation spontanée en dessous de la température de Curie et ne montrent aucun ordre

magnétique au-dessus de cette température paramagnétique). L'oxyde de fer Fe_3O_4 (O. Bretcanu, 2005) est un exemple courant de matériau ferrimagnétique.

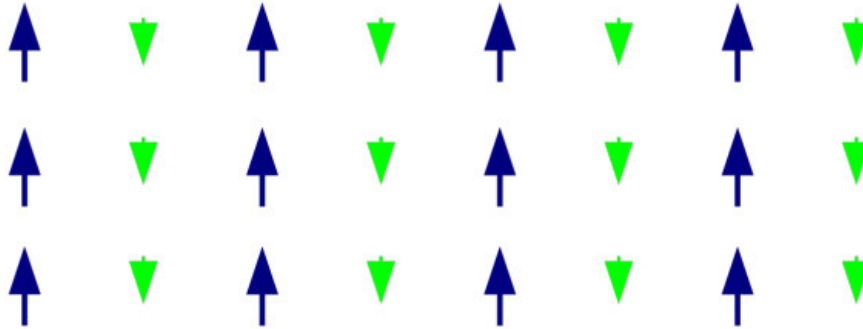


Figure 2-10. Moments magnétiques inégaux des ferrimagnétiques antiparallèles les uns aux autres.

2.3.6. Autres structures magnétiques

Il existe également d'autres types de structures magnétiques plus complexes :

- Antiferromagnétisme non colinéaire

L'ordre antiferromagnétique non-colinéaire se produit dans les matériaux où les spins sont inclinés les uns par rapport aux autres. En d'autres termes, il se produit lorsque les moments magnétiques des deux sous-réseaux ne sont pas rigoureusement antiparallèles (Thompson, 2012).

- Hélimagnétisme

L'hélimagnétisme est une forme d'ordre magnétique qui résulte de la compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. C'est la propriété à basse température de certains métaux et de sels de métaux de transition, dans lesquels les moments magnétiques atomiques sont disposés en hélice avec un angle de rotation pouvant varier entre 0° et 180° (Ramakanth, 2009). L'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme peuvent être considérés comme des cas limites d'hélimagnétisme, avec un angle de rotation respectivement de 180° et

0°. L'ordre hélimagnétique brise la symétrie d'inversion spatiale des moments magnétiques comme il peut présenter une rotation horaire ou antihoraire dans la nature (Crangle J., (2012); Coey, 2010).

- Métamagnétisme

Le métamagnétisme est une augmentation soudaine de l'aimantation d'un matériau avec une faible variation du champ magnétique appliqué. Le comportement métamagnétique peut avoir différentes causes physiques entraînant ainsi différents types de métamagnétisme. Selon le matériau et les conditions expérimentales, le métamagnétisme peut être associé à une transition de phase du premier ordre, une transition de phase continue à un point critique, ou crossovers au-delà d'un point critique ne comportant pas de transition de phase (Thompson, 2012).

- Spéromagnétisme

Les matériaux spéromagnétiques se caractérisent par une distribution aléatoire de moments magnétiques induite par la topologie du réseau cationique (Thompson, 2012).

- Aspéromagnétisme

Les matériaux aspéromagnétiques sont déterminés par une configuration magnétique gelée dont les orientations des moments magnétiques sont distribuées dans un demi-espace (Coey, (2010); Thompson, (2012)).

- Spérimagnétisme

Les matériaux spérimagnétiques sont constitués de deux configurations de moments inégaux correspondant aux deux sous-réseaux. Ils ressemblent aux matériaux aspéromagnétiques, du fait que les orientations de leurs moments magnétiques sont distribuées dans un demi-espace (Thompson, 2012).

2.4. Propriétés structurelles et phénomènes d'ordre-désordre

Les propriétés des matériaux de Heusler dépendent fortement de de l'arrangement atomique des atomes. Un mélange partiel peut déjà modifier nettement la structure électronique. La liaison covalente joue un rôle important et leur ordre cristallin est conservé jusqu'à la température de composition. Ainsi, le désordre structurel conduisant à l'occupation d'un site vacant du réseau n'apparaît dans les composés de demi-Heusler, alors que les phases X_2YZ présentent souvent des désordres atomiques considérables.

Les calculs de la structure de bande montrent que même de faibles quantités de désordre dans la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des variations importantes de leur structure électronique et donc de leurs propriétés magnétiques et de transport (T. Graf C. F., (2011); Y. Miura, (2004); S. Picozzi, (2004)).

Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés de Heusler. La figure 2.12 montre la transition entre les structures ordonnées et les structures désordonnées les plus importantes de Heusler, ce qui sera expliqué par la suite. Si les atomes Y et Z sont uniformément distribués, les positions 4a et 4b deviennent équivalentes. Cela conduit à une structure de type $CsCl$, également connue sous le nom de trouble de type $B2$. En conséquence, la symétrie est réduite et le groupe spatial résultant est $Pm-3m$. En revanche, la distribution aléatoire de X et Y ou de X et Z conduit à un désordre de type BiF_3 (Groupe spatial ($N^{\circ}216$) : $Fm-3m$, DO_3).

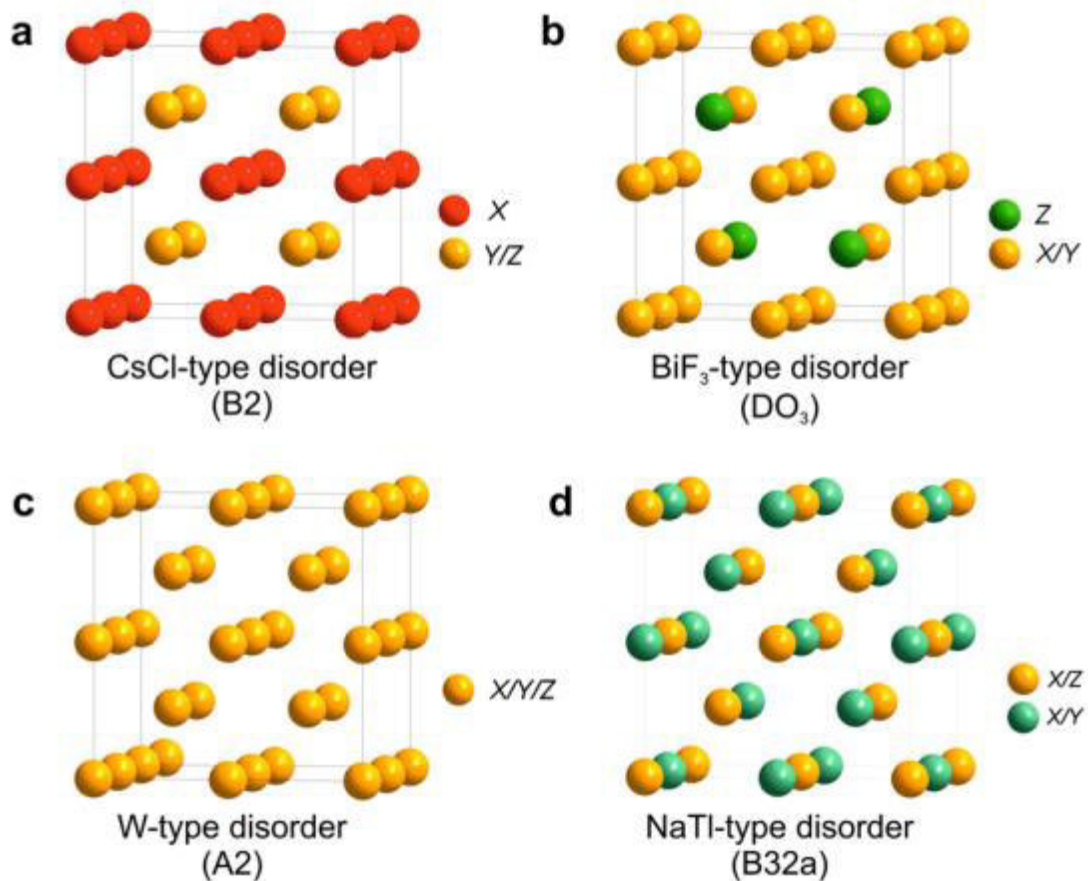


Figure 2-11. Aperçu des différents types de désordre présents dans la structure de Heusler (T. Graf C. F., 2011).

En dehors de ces types de désordre, la structure de type *NaTl* est très rarement observée. Dans cette structure, les atomes *X*, qui occupent l'un des sous-réseaux *fcc*, sont mélangés avec les atomes *Y*, tandis que les atomes *X* du second sous-réseau sont mélangés avec les atomes *Z* sur le second sous-réseau. Cette forme de désordre est également connue sous le nom de désordre B32a (groupe spatial (N°227), *Fd-3m*). Là, les atomes *X* sont placés à la position 8a (0, 0, 0) de *Wyckoff* 8a (0, 0, 0), alors que *Y* et *Z* sont répartis aléatoirement en position 8b (1/2, 1/2, 1/2). Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau *bcc* et une symétrie réduite (*Im-3m*(A2)). Tableau 2.1 résume les différents ordres de variantes des composés de Heusler. L'occupation du site est corrélée avec la formule générale correspondante. Diverses notations

des structures cristallines selon la base de données des structures cristallines inorganiques (ICSD), Strukturberichte (SB) et la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial sont indiqués.

Tableau 2-1. Occupation des sites et formule générale pour différents ordres atomiques des composés de Heusler. (T. Graf C. F., 2011).

SITE OCCUPANCY	GENERAL FORMULA	STRUCTURE TYPE ICSD	SB	PEARSON	SPACE GROUP
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°216)
X=X, Y, Z	X ₂ Y Z	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°225)
X, X'=Y, Z	XX ₂ 'Y Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°216)
X=X' =Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm ⁻ 3m (N°225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X ₂ '	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°227)
X= X' =Y =Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N°229)

La figure 2.12 montre la relation groupe-sous-groupe existant entre tous les types éventuels de désordre simple dans la structure de Heusler. À titre de comparaison, la structure de Half-Heusler est également incluse dans le diagramme. Toutes les formes de désordre que l'on peut observer dans la structure de Heusler peuvent également apparaître dans les composés de Half-Heusler, où le poste vacant est statistiquement réparti sur tous les postes. Ce n'est que dans le désordre de type CaF_2 que le site vacant est préservé. Les chiffres derrière t ("translationsgleich") et k ("klassengleich") indiquent l'indice de la réduction de symétrie. Pour tous les autres types de structures, il y a 16 atomes par cellule unitaire en raison du doublement de tous les axes de la cellule.

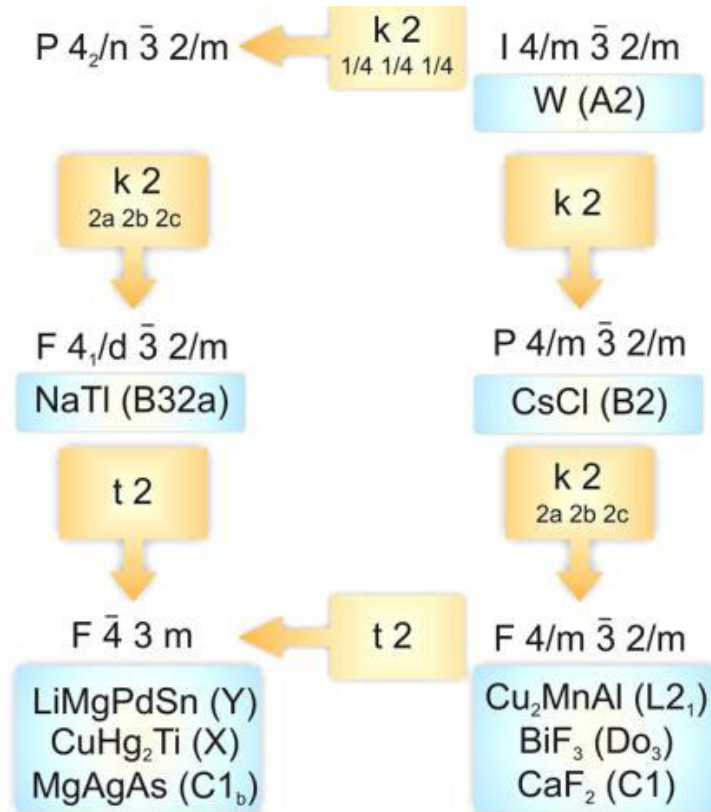


Figure 2-12. Arbre de Bärnighausen pour les composés de Heusler illustrant les relations de groupe à sous-groupe entre les différentes variantes d'ordonnancement. (T. Graf C. F., 2011).

2.5. Terre rares

La recherche multidisciplinaire reste en constante évolution dans le monde scientifique moderne. Les spécialistes de la chimie de l'état solide sont désormais chargés d'intégrer les méthodes chimiques et physiques, une approche connue sous le nom de science des matériaux. Pour satisfaire une diversité de besoins, il est impératif de développer de nouveaux matériaux. Par conséquent, il est nécessaire d'examiner non seulement la structure, mais également les propriétés électroniques et magnétiques de ces nouveaux matériaux. Cela nécessite des calculs théoriques et des prédictions pour ces composés. Les composés intermétalliques qui contiennent des éléments de terres rares sont intéressants car ils présentent une grande variété

de propriétés à l'état fondamental en fonction du rapport entre des interactions d'échange par rapport à l'interaction du champ cristallin (S. B. Castor, 2006).

Les éléments d'ER sont classés en trois groupes : les éléments légers, les éléments lourds moyens. Les terres rares (ER) désignent souvent les éléments lanthanides de la classification périodique, du lanthane (^{57}La) au lutécium (^{71}Lu), avec le scandium (^{21}Sc) et le l'yttrium (^{39}Y) (voir figure 1.13) (Perreault, 2022), sont ainsi nommés parce que la majorité d'entre eux ont été isolés aux 18^{ème} et 19^{ème} siècles sous forme d'oxydes issus de minéraux rares. En raison de leur réactivité, les ETR se sont révélés difficiles à raffiner en métal pur. En outre, des processus de séparation efficaces n'ont été mis au point qu'au 20^{ème} siècle. En raison de la similarité chimique des terres rares. Toutes les ETR ont été finalement identifiées au cours du 20^{ème} siècle. Cependant, le prométhium, le plus rare, n'a été identifié qu'en 1945 et le lutécium pur n'a été raffiné qu'en 1953 (Emsley, 2011).

1 H 1.008																	2 He 4.003	
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.641	33 As 74.922	34 Se 78.963	35 Br 79.904	36 Kr 83.798	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.621	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.942	43 Tc [98]	44 Ru 101.072	45 Rh 102.906	46 Pd 106.421	47 Ag 107.868	48 Cd 112.412	49 In 114.818	50 Sn 118.711	51 Sb 121.760	52 Te 127.603	53 I 126.904	54 Xe 131.293	
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71	72 Hf 178.492	73 Ta 180.948	74 W 183.841	75 Re 186.207	76 Os 190.233	77 Ir 192.217	78 Pt 195.084	79 Au 196.966	80 Hg 200.592	81 Tl 204.383	82 Pb 207.21	83 Bi 208.980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]								
Lanthanoids		57 La 138.905	58 Ce 140.116	59 Pr 140.908	60 Nd 144.242	61 Pm [145]	62 Sm 150.362	63 Eu 151.964	64 Gd 157.253	65 Tb 158.925	66 Dy 162.500	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.934	70 Yb 173.043	71 Lu 174.967		
Actinoids		89 Ac [227]	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [261]	99 Es [262]	100 Fm [267]	101 Md [268]	102 No [269]	103 Lr [262]		

Figure 2-13. Table des terres rare.

Source : <https://www.energie-portal.sk/Dokument/kovy-vzacnych-zemin-gronsko-prelomi-monopol-ciny-100535.aspx>.

Le classement de cette catégorie n'est pas cohérent d'un auteur à l'autre. Le seul argument acceptable pour le regroupement des éléments RE est donné par Röhr, qui a distingué deux groupes : les éléments RE légers, allant du cérium (Ce) au gadolinium (Gd) et les éléments RE lourds allant du terbium (Tb) au lutécium (Lu) en passant par l'yttrium (Y) (Röhr). L'autre argument raisonnable est donné dans la référence et similaire à celle donnée par Röhr à l'exception du fait que l'élément La est inclus dans les éléments légers RE. Ce regroupement est basé sur le fait que la configuration électronique est à la base de la distinction entre les deux groupes. En effet, il est raisonnable de considérer les lanthanides en tant que groupe distinct du reste du tableau périodique des éléments, seulement si l'intérêt principal de ces éléments réside dans les propriétés qui dépendent de l'occupation de l'enveloppe électronique 4f, de 0 (La) à 14 (Lu). Ces instances plus stables peuvent représenter des frontières pour des groupes tels que les éléments RE légers (Ce - Gd) et les éléments RE lourds (Tb - Lu). L'élément La n'est pas inclus dans le groupe des éléments légers RE car il n'a pas d'électron f. L'élément Y est inclus dans le groupe des éléments RE lourds parce que le rayon ionique de cet élément est presque le même que celui du dysprosium (Dy) ou de l'holmium (Ho) (S. B. Castor, 2006). La configuration électronique externe déterminant le nombre et la nature des électrons de valence est la même pour les 15 éléments (La – Lu). Il en va de même pour leurs rayons atomiques ou métalliques, qui ne diffèrent mutuellement que de quelques pour cent (à l'exclusion de l'état de valence anormal) (Buschow, 1977). Les propriétés chimiques des éléments RE sont relativement similaires. Par conséquent, il est très difficile de séparer ces éléments les uns des autres, car on les trouve toujours ensemble dans la nature. Deuxièmement, la similitude chimique conduit à un comportement plus ou moins uniforme. Lorsque les éléments RE sont combinés avec d'autres métaux pour former des composés intermétalliques. En d'autres termes, on peut dire que si un membre du groupe forme un composé intermétallique d'une composition

et d'une structure cristalline données, tous les autres membres agiront de la même manière. Par opposition aux propriétés chimiques, les propriétés physiques peuvent varier remarquablement au sein d'une série de composés isotropes. Ces dernières années, les recherches sur les composés intermétalliques entre les RE et les métaux de transition ont bénéficié d'un nouvel élan suite à la découverte que plusieurs de leurs membres peuvent être utilisés comme matériaux de base pour la fabrication d'aimants permanents d'une qualité exceptionnelle (Buschow, 1977). En général, l'application de l'élément RE couvre un champ immense puisque les 17 éléments doivent être pris en compte. En dépit de leurs caractéristiques chimiques, ils ont des applications divergentes dans divers domaines tels que l'efficacité énergétique, la protection de l'environnement, la technologie numérique, les applications médicales, etc. d'autres comme le traitement de l'eau, la réfrigération magnétique et la supraconductivité, etc.

2.5.1. Configuration électronique

De façon générale, la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental est déterminée par son numéro quantique principal, n , et son moment angulaire, l . Suivant le principe de l'énergie la plus basse, deux types de configurations électroniques existent pour les éléments lanthanides : $[Xe]4f^n 6s^2$ et $[Xe]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$. Le terme $[Xe]$ représente la configuration électronique du xénon, qui est la suivante $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, dans laquelle n correspond à un nombre compris entre 1 et 14. La, Ce et Gd adoptent la configuration de type $[Xe]4f^n 6s^2$, tandis que Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y, et Lu adoptent la configuration $[Xe]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ type. Sc et Y ne possèdent pas d'électrons dans la couche 4f mais ont des propriétés chimiques semblables à celles des éléments lanthanides car leurs électrons externes ont la configuration $(n-1)d^1 ns^2$. Pour cette raison, ils sont généralement considérés comme des lanthanides (Huang, 2011). En guise d'introduction aux propriétés des métaux RE, le tableau 2.2 énumère leurs configurations électroniques, leurs structures cristallines et leurs constantes de réseau.

Comme les configurations électroniques des éléments de la série TR ont une influence significative sur leurs structures cristallines, et donc leurs structures de surface, il est important de considérer la systématique du remplissage des sous-couches électroniques externes dans les lanthanides. Les configurations électroniques externes des éléments RE, *Pr - Sm* et *Tb - Tm* sont différentes à l'état atomique et à l'état solide, les configurations atomiques divalentes $4f^{n+1} 6s^2$ deviennent trivalentes $4f^n (5d 6s)^3$ à l'état solide, où $n = 2 - 5$ et $8 - 12$ respectivement (S. B. Castor, 2006). C'est un cas particulier, car il n'est pas possible de déterminer avec précision la valeur de l'occupation $4f$ et la valence qui en résulte. Pour les autres éléments RE la valence atomique reste inchangée lors de la formation d'un solide.

La configuration électronique commune appliquée aux éléments lanthanides, qui reflète certaines propriétés physiques de ces éléments, peuvent être décrites en termes d'enveloppes de noyau équivalentes à un atome *Pd* plus la configuration suivante : $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6d^2$. La configuration électronique complète est alors donnée sous la forme : $[Pd]^{46} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6d^2$ ($n = 0 - 14$).

Le groupe $4f$, bien projeté, joue un rôle important rôle dans certaines propriétés physiques telles que le magnétisme et la chaleur spécifique (Spedding, 1951). La fonction d'onde de la couche $4f$ est une petite extension radiale donnant un caractère localisé à l'électron $4f$. En conséquence, une interaction d'échange direct minimale entre le moment magnétique RE dans un solide est observée.

D'autre part, les couches d'électrons externes, $5d^1 6s^2$, appelées électrons de valence, forment la bande de conduction dans le solide ; ainsi, les ions RE sont trivalents. Certains éléments comme *Ce*, *Eu* et *Yb* présentent une exception à l'état solide. Concernant les éléments RE, à mesure que le numéro atomique augmente, aucun électron n'est ajouté à la couche la plus externe mais plutôt à la couche intérieure $4f$. En raison de leur propriété de diffusion, les électrons $4f$ ne se répartissent pas tous avec la partie intérieure de la couche $5s5p$ (Huang, 2011).

L'un des effets de la contraction des lanthanides est que le rayon de l'ion yttrium trivalent (Y^{3+}) se situe entre celui de Ho^{3+} et Er^{3+} , et le rayon atomique de Y se situe entre celui de Nd et Sm . Il en résulte que les propriétés chimiques de Y sont très similaires à celles des éléments lanthanides. Les propriétés chimiques de Y peuvent être similaires à celles des éléments RE plus légers et plus lourds dans différents systèmes et cela dépend du niveau de caractère covalent des liaisons chimiques dans ces systèmes. Un autre effet de la contraction des lanthanides est que la troisième rangée d'éléments du bloc d du tableau périodique a des rayons atomiques à peine plus grands que ceux de la deuxième série de transitions (Huang, 2011).

Tableau 2-2. Propriétés structurelles et électroniques des éléments RE (Mbulunge, 2021).

Élément	Electron			Rayon/pm		Struct- ure cristall ine	Paramètres du Réseau			
	Z	A	Config	Ioniq ue	Métall ique		a/pm	c/pm	c/a	
<i>Scandium</i>	Sc	21	45	$(3d4s)^3$	78.5	164.1	hcp	330.9	526.2	1.592
<i>Yttrium</i>	Y	39	89	$(4d5s)^3$	88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
<i>Lanthanum</i>	La	57	139	$4f^0(5d6s)^3$	106.1	187.9	dhcp	377.4	1217.1	3.225
<i>Cerium</i>	Ce	58	140	$4f^1(5d6s)^3$	103.4	182.5	fcc	516.1	-	-
<i>Praseodymium</i>	Pr	59	141	$4f^2(5d6s)^3$	101.3	182.8	dhcp	367.2	1183.3	3.222
<i>Neodymium</i>	Nd	60	144	$4f^3(5d6s)^3$	99.5	182.1	dhcp	365.8	1179.7	3.225
<i>Promethium</i>	Pm	61	145	$4f^4(5d6s)^3$	97.9	181.1	dhcp	365	1165	3.19
<i>Samarium</i>	Sm	62	150	$4f^5(5d6s)^3$	96.4	180.4	rhomb	362.9	2620.7	7.222
<i>Europium</i>	Eu	63	152	$4f^6(5d6s)^3$	95.0	204.2	bcc	458.3	-	-
<i>Gadolinium</i>	Gd	64	157	$4f^7(5d6s)^3$	93.8	180.1	hcp	363.4	578.1	1.591
<i>Terbium</i>	Tb	65	159	$4f^8(5d6s)^3$	92.3	178.3	hcp	360.6	569.7	1.580
<i>Dysprosium</i>	Dy	66	163	$4f^9(5d6s)^3$	80.8	177.4	hcp	359.2	565.0	1.573
<i>Holmium</i>	Ho	67	165	$4f^{10}(5d6s)^3$	89.4	176.6	hcp	357.8	561.8	1.570
<i>Erbium</i>	Er	68	167	$4f^{11}(5d6s)^3$	88.1	175.7	hcp	355.9	558.5	1.569
<i>Thulium</i>	Tm	69	169	$4f^{12}(5d6s)^3$	86.9	174.6	hcp	353.8	555.4	1.570
<i>Ytterbium</i>	Yb	70	173	$4f^{14}(5d6s)^2$	85.8	193.9	fcc	348.5	-	-
<i>Lutetium</i>	Lu	71	175	$4f^{14}(5d6s)^3$	84.8	173.5	hcp	350.5	554.9	1.583

Chapitre 3. Méthodes de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des approches quantiques les plus couramment employées en physique des solides et en chimie quantique (Briggs, 1995). Elle permet de déterminer les propriétés physiques d'un système, en particulier pour ceux comprenant un grand nombre d'électrons.

Cette approche repose sur les principes de la mécanique quantique et requiert un ensemble restreint de données d'entrée. À la différence de la méthode de *Hartree-Fock* (Hartree, 1928), dans laquelle l'énergie du système dépend de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie en tant que fonction de la densité électronique. Cette approche simplifie considérablement la résolution de l'équation de *Schrödinger* (3.1) (Tezcan, 2009). Plutôt que de traiter les N électrons (représentant $3N$ coordonnées spatiales), on utilise la densité électronique totale, qui ne dépend que de 3 variables spatiales. La DFT repose sur la reformulation d'un problème quantique impliquant N corps en un problème mono-corporel (en fonction du spin), où la densité électronique devient la variable clé.

3.1. Problème à N corps

Comprendre les caractéristiques structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux implique l'étude approfondie du système d'électrons et de noyaux, qui interagissent intensément pour former ces matériaux. Néanmoins, la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un tel système est extrêmement difficile d'après *Dirac* en 1929 (*Dirac, 1929*).

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Avec E , l'énergie de l'état fondamental défini par la fonction propre Ψ .

Dans un corps solide, on trouve N particules lourdes chargées positivement (les noyaux) ainsi que Z particules plus légères chargées négativement (les électrons), la problématique émerge de l'interaction électromagnétique entre ces $N+Z$ particules (*Hartree, 1928*). En général, l'hamiltonien exact de ce système s'écrit :

$$H_{total} = T_n + V_{n-n} + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (3.2)$$

Où :

T_n : énergie cinétique de chaque noyau.

V_{n-n} : énergie potentielle d'interaction des noyaux.

T_e : énergie cinétique des électrons.

V_{n-e} : énergie potentielle d'attraction entre le noyau et les électrons.

V_{e-e} : énergie potentielle de répulsion entre électrons.

Une résolution analytique précise de l'équation de *Schrödinger* n'existe pas. Pour obtenir des états propres approximatifs acceptables, des approximations sont nécessaires. La première de ces approximations, appelée approximation de *Born-Oppenheimer* (*M. Born, 1927*), peut être introduite.

3.2. Approximations de Born Oppenheimer

En utilisant l'approximation de *Born-Oppenheimer* (BO) (M. Born, 1927), l'équation (3.2) peut être simplifiée en séparant le mouvement des électrons et des noyaux. Cela divise le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons et l'autre pour les noyaux.

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{\text{élec}} \times \psi_{\text{noyaux}} \quad (3.3)$$

Toutes les méthodes utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation fondamentale. Les chercheurs, Born et Oppenheimer, l'ont introduite en considérant que les noyaux sont significativement plus massifs que les électrons. Cela permet de fixer les noyaux à des positions immobiles, les réduisant à une source fixe de charges positives et les isolant ainsi du nuage électronique.

De cette façon, nous sommes confrontés à un problème impliquant NZ particules négativement chargées, interagissant entre elles, évoluant dans un potentiel désormais considéré comme externe, celui des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient négligeable, tandis que leur énergie potentielle se stabilise en une constante. Cela transforme l'équation (3.2) en :

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (3.4)$$

C'est ce que l'on appelle communément l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau cristallin.

3.3. Approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières propositions de résolution de l'équation de Schrödinger a été proposée par Hartree. Son approche approximative vise à trouver les fonctions propres de H dans une forme approximative :

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (3.5)$$

L'approximation de Hartree a été conçue sur la base de l'hypothèse d'électrons indépendants, sans tenir compte des interactions électron-électron et des états de spin. Ceci a des conséquences majeures :

- ✓ La répulsion totale coulombienne V_{e-e} est surestimée dans le système électronique.
- ✓ Absence de prise en compte du principe d'exclusion de Pauli.

La seconde conséquence, jugée plus significative que la première, a incité *Fock* (P. Hohenberg, (1964); Lykos, (1963)) à introduire le principe d'exclusion de *Pauli*. Dans ce cadre, la fonction d'onde électronique est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater, constitué d'orbitales de spin mono-électroniques, garantissant l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Il est remarquable que les méthodes antérieures soient largement employées en chimie quantique pour étudier les atomes et les molécules, mais elles démontrent moins de précision lorsqu'elles sont appliquées aux solides.

Effectivement, la DFT représente une approche plus contemporaine et potentiellement plus efficace. Son origine remonte au début du 20e siècle, mais sa formalisation a été établie de manière formelle en 1964 grâce aux deux postulats de *Hohenberg et Kohn* (W. Kohn, 1965). *Hohenberg et Kohn* ont démontré que tous les détails de la structure électronique d'un système, lorsqu'il se trouve dans un état fondamental non dégénéré, sont entièrement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$, et non par sa fonction d'onde.

3.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'énergie totale de l'état fondamental E ne dépend que de la densité des particules $\rho_0(\vec{r})$ $V_{ext}(\vec{r})$. Cette théorie fondamentale de la DFT induit que toute variation du potentiel externe entraîne inévitablement une variation de la densité :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.7)$$

Où :

$\int \rho(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ correspond à l'interaction entre le noyau et l'électron.

$F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle rassemble les contributions cinétique et coulombienne à l'énergie:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.8)$$

Avec :

$T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: Terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Cette fonctionnelle est inconnue car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

À un nombre d'électrons fixé et pour un potentiel externe donné, l'état fondamental du système correspond au minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$, où la densité minimisant cette fonctionnelle est la densité fondamentale $\rho_0(\vec{r})$. Ce principe est à la base du théorème variationnel. Ainsi, l'équation d'onde des fonctions mono-électroniques est déterminée par l'expression :

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} \quad (3.9)$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour tout système comportant plusieurs électrons. Si cette fonctionnelle est connue, il devient relativement simple d'appliquer le principe variationnel pour calculer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental, pour un potentiel externe donné. Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne spécifie pas la forme exacte de $F[\rho(\vec{r})]$.

3.5. Equations de Kohn-Sham

La base de la théorie de Kohn-Sham (W. Kohn, 1965) repose sur l'idée selon laquelle reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction est envisageable via un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel, formé d'électrons interagissant, est substitué par un groupe de particules fictives et autonomes, se mouvant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions impliquant N particules sont encapsulées dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui varie en fonction de la densité électronique donnée :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.10)$$

Ils ont appliqué le principe de variation pour dériver l'énergie de l'état fondamental et la densité nécessaire à la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, la fonctionnelle d'énergie est exprimée de cette manière :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (3.11)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de *Coulomb* classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclue l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont importants dans le traitement de l'interaction des électrons. L'énergie d'échange et de corrélation prend en considération l'écart entre l'énergie cinétique effective des électrons et celle des électrons non interactifs, de même que la disparité entre l'énergie d'interaction réelle et celle calculée par Hartree $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Voici l'équation de Schrödinger ainsi exprimée :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_i + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad i=1, \dots, N \quad (3.12)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation découle de la dérivée de la fonctionnelle :

$$V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.13)$$

Trouver l'état fondamental du système implique donc la résolution auto-cohérente des équations (3.12), connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham. La combinaison des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ forme un potentiel effectif V_{eff} qui peut être qualifié de local, étant donné qu'il dépend uniquement de r . Dans sa forme formellement exacte, cette méthode est précise. Néanmoins, pour la mettre en pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, en fonction de la densité, demande l'introduction de certaines approximations.

3.6. Diverses approches pour résoudre les équations de Kohn-Sham

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Elles sont différenciées en fonction du potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), du potentiel d'échange-corrélation et de la base d'ondes à partir de laquelle les fonctions d'ondes sont développées.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{Ne}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.14)$$

↑	↑	↑	↑
(a)	(b)	(c)	(d)

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités

- LDA
- GGA (approche semi-locale)

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Peu importe l'approche, les états de cœur et de valence sont tous deux traités séparément. L'équation de Schrödinger est également appliquée aux électrons de valence, tandis que les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

✓ *Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)*

Pour décrire efficacement un système, une base d'ondes planes nécessite un nombre considérable d'ondes. Une méthode pour réduire cette base consiste à éliminer les ondes dont l'énergie cinétique dépasse une valeur absolue appelée $E_{cut-off}$. Cela permet de supprimer les ondes qui contribuent peu au développement de la base. Cependant, même avec cette réduction, la base obtenue n'est pas adaptée pour décrire de manière précise les orbitales fortement liées des électrons de cœur, ce qui nécessite toujours un grand nombre d'ondes planes.

Les éléments avec un faible nombre d'électrons demandent peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition requièrent des ressources de calcul très puissantes. Cependant, dans la plupart des situations, seuls les électrons de valence participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être considérés comme étant figés avec les noyaux, ce qui est connu sous le nom d'approximation du cœur gelé. Dans cette approche, un pseudo potentiel est introduit.

Les premiers pseudo-potentiels ont été mis en place en 1958 par *Phillips* et *Kleiman*. ([Kresse G. &, 1999](#)). Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure ($E_{cut-off}$) élevées sont appelés « *hard* », par comparaison aux pseudo-potentiels appelés « *soft* ». *Vanderbilt* a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudo-potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses ([Haas, 2009](#)). Ces pseudo-potentiels sont appelés « *ultra soft* ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudopotentiels « *ultra soft* » est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par *Blöchl* (Blöchl, 1994) et appliqué au VASP par *Kresse et Joubert* (Kresse G. &, 1999). La méthode PAW offre une description plus précise des régions proches des atomes, où les fonctions d'ondes présentent de fortes variations, par rapport aux pseudopotentiels "classiques". La taille de la base d'ondes planes utilisée est comparable à celle des pseudopotentiels. Par conséquent, la méthode PAW est a priori aussi précise qu'une méthode "tous électrons".

✓ *Méthode FP-LAPW*

La méthode **Full Potential Linearized Augmented Plane Wave** (FP LAPW), développée par l'équipe de *Schwarz*, (Dineen, 2016) est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I est constituée de sphères atomiques qui ne se chevauchent pas et ont un rayon R_{mt} (mt = muffin tin), tandis que la région II est la région interstitielle située entre ces sphères. Ces deux types de régions, illustrés de manière schématique dans la Figure (3-1), sont décrits à l'aide de bases différentes :

- **Région I** : Au sein de la sphère atomique mt , dont le rayon est R_{mt} , on applique une approche basée sur une combinaison linéaire de fonctions radiales et angulaires.
- **Région II** : Exprimée à travers une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est régulée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} K_{max}$, qui correspond à la multiplication du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet d'utiliser un potentiel réaliste (**FP** = Full Potential) qui ne se limite pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les

électrons de cœur sont inclus dans le calcul, ce qui permet une description précise des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle nécessite des temps de calcul importants.

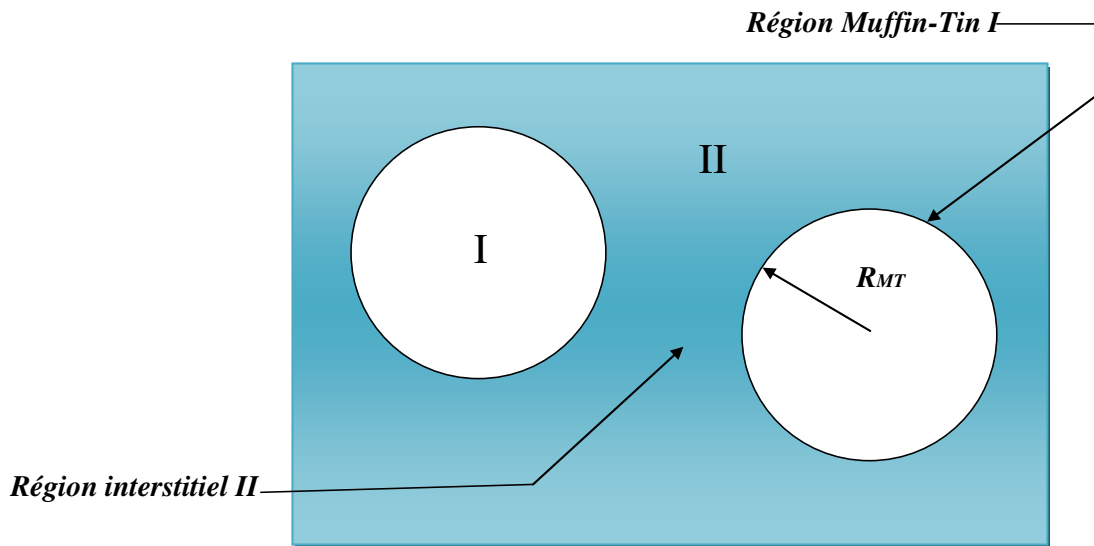


Figure 3-1. Partition de la maille unitaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II) (Blaha P. S., 2001).

3.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Étant donné que la DFT ne fournit aucune information sur la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'approximation utilisée pour la déterminer doit être applicable à différents systèmes.

Les interactions entre les électrons engendrent trois catégories d'effets :

1. L'effet d'échange, également connu sous le nom de corrélation de Fermi, découle de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il se manifeste par le fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle d'occuper la même position. Cet effet est étroitement lié au principe de *Pauli* et n'est en aucun cas influencé par la charge de l'électron.

L'approximation de *Hartree-Fock* le considère de manière intrinsèque grâce à l'antisymétrie du déterminant de Slater qui représente la fonction d'onde Ψ .

2. La corrélation de Coulomb découle de la charge de l'électron et est liée à la répulsion mutuelle des électrons selon la loi en $1/|r-r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle ne dépend pas du spin. Cependant, la théorie de *Hartree-Fock* néglige cet effet.
3. Le troisième effet découle du fait que les fonctions d'onde électroniques sont exprimées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de la "self-interaction", qui vise à obtenir un décompte précis du nombre de paires d'électrons.

Dans l'approche de Kohn-Sham, le terme d'échange-corrélation est chargé de corriger le terme d'énergie cinétique. En réalité, bien que la densité du système fictif considéré soit identique à celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée diffère de l'énergie réelle en raison de l'indépendance artificielle des fonctions d'ondes.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation dépend de l'utilisation de diverses approximations.

3.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) se base sur l'hypothèse que la densité électronique change lentement dans l'espace et par conséquent, les termes de corrélation d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; en d'autres termes, elle traite un système inhomogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est donc remplacée par celle d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.15)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme d'échange et un terme de corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (3.16)$$

Avec $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de *Dirac* (Dirac, 1929).

Les calculs *Monte-Carlo* quantiques de *Ceperley* et *Alder* (D.M. Ceperly, (1980)) ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par *Vosko, Wilk et Nusair* (VWN) (S.H. Vosko, 1980) et par *Perdew et Zunger* (J.P. Perdew A. Z., 1981) pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques et non pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes *f* ou *d* étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système.

3.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) (J.P. Perdew P. J., (1985); Perdew J. , (1991)) apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.17)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par *Perdew et Wang* (PW91) (J.P. Perdew J. C., (1992); J.P. Perdew J. C., (1993)) et *Perdew, Burke et Ernzerhof* (J.P. Perdew S. B., (1996); J.P. Perdew K. B., (1997)).

Dans beaucoup de cas, l'approximation GGA donne de meilleurs résultats que LDA en termes d'énergies totales, d'énergies cohésives, de volumes d'équilibre et de modules d'incompressibilité. Cependant, les bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs sont encore trop petites. Les systèmes présentant de fortes corrélations (bandes *d* ou *f* étroites) sont mal décrits.

3.7.3. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques varient en fonction de la polarisation de spin. Ainsi que ρ^σ représente la densité électronique de spin majoritaire, tandis que $\rho^{-\sigma}$ désigne la densité électronique de spin minoritaire. Les énergies d'échange et de corrélation sont exprimées comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.18)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r})^\sigma, \rho(\vec{r})^{-\sigma}, \nabla\rho(\vec{r})^\sigma, \nabla\rho(\vec{r})^{-\sigma}] d\vec{r} \quad (3.19)$$

3.7.4. Approximation de Wu Cohen GGA-WC

Z. Wu et R.E. Cohen (WC) (Wu, 2006) ont proposé une nouvelle approximation (GGA) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation (Perdew J. P., 1996). Cette méthode a apporté une amélioration significative par rapport (LDA) et *PBE* pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (WC) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

3.8. Conclusion

Les méthodes de traitement des données permettent d'obtenir des résultats avec le degré de précision requis. Effectivement, la vaste gamme de méthodes disponibles joue un rôle crucial dans la résolution précise et optimale de problèmes spécifiques, permettant ainsi de sélectionner efficacement la méthode la plus appropriée pour chaque situation.

Chapitre 4. Simulation Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est une technique puissante et polyvalente, cette dernière trouve son application dans de nombreux domaines, notamment les mathématiques, la physique, l'informatique, la finance et les sciences de l'ingénieur. Nicholas Metropolis est à l'origine de son invention en 1947, et elle a été pour la première fois publiée dans un article conjoint rédigé avec Stanislaw Ulam en 1949 (Metropolis, 1949). Elle tire son nom du célèbre casino de Monte Carlo, en référence aux jeux de hasard et à l'utilisation de nombres aléatoires (Kalos, 2008). À la base, la méthode de Monte Carlo repose sur la simulation d'événements aléatoires pour résoudre des problèmes complexes. Elle émerge comme un outil indispensable pour aborder des questions où les calculs analytiques traditionnels atteignent leurs limites, offrant ainsi une alternative efficace pour estimer des résultats difficiles à déterminer autrement.

Ce procédé repose sur la génération de multiples échantillons aléatoires pour estimer des solutions numériques. Au cœur de cette méthode se trouve la notion de répétition aléatoire contrôlée : en générant un grand nombre d'échantillons aléatoires, la méthode de MC permet d'approximer des valeurs inconnues, des intégrales complexes ou des comportements probabilistes. MC Carlo est une approche stochastique permettant de calculer des quantités d'un système qui possède plusieurs degrés de liberté (De Freitas, 2001). Ces outils permettent de prédire les propriétés physiques et chimiques fondamentales de nouveaux matériaux, qui

seraient difficiles à tester expérimentalement, notamment dans des conditions extrêmes difficiles à atteindre. Son utilisation s'étend à une multitude d'applications, telles que la modélisation de phénomènes physiques, la finance quantitative, l'optimisation de systèmes complexes, la simulation de réseaux et bien d'autres domaines où l'incertitude et la complexité requièrent des solutions innovantes. En somme, la méthode de MC représente une approche probabiliste et numérique fondée sur des simulations aléatoires, révolutionnant notre capacité à aborder des problèmes complexes en offrant des solutions numériques précises et souvent rapides dans des domaines où les approches traditionnelles montrent leurs limites.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des résultats de plus en plus précis à mesure que le nombre d'échantillons augmente. Cependant, il est important de noter que la précision dépend de la taille de l'échantillon et qu'il peut être nécessaire de générer un grand nombre de points aléatoires pour obtenir une bonne approximation.

En résumé, la méthode de Monte Carlo est une approche statistique qui utilise des échantillons aléatoires pour résoudre des problèmes complexes. Elle offre une alternative aux méthodes analytiques traditionnelles et trouve de nombreuses applications dans divers domaines.

4.1. Modèle de Spin

La modélisation d'un système de spin est essentielle pour comprendre le magnétisme à des températures finies. Les modèles de spin offrent une approche simplifiée pour décrire le comportement des spins dans un environnement magnétique. Nous vous proposons une explication détaillée de ces modèles.

4.1.1. Modèle d'Heisenberg

Peu de temps après l'émergence de la mécanique quantique, Heisenberg et Dirac ont simultanément avancé l'idée que le phénomène magnétique dans les solides pouvait être expliqué par un modèle de couplage d'échanges du moment quantique angulaire (spin). Ils ont formulé un Hamiltonien prenant la forme suivante pour décrire ce phénomène :

$$H = -J \sum S_1 S_2 \quad (4.1)$$

Où J est la constante de couplage d'échange, Si l'opérateur de spin, $\langle i, j \rangle$ la somme sur les proches voisins et le produit scalaire est :

$$S_1 \times S_2 = S_i^x \times S_j^x + S_i^y \times S_j^y + S_i^z \times S_j^z \quad (4.2)$$

Le modèle décrit un matériau ferromagnétique pour $J > 0$ et antiferromagnétique pour $J < 0$ et l'Hamiltonien de Heisenberg peut être généralisé à

$$H = -\sum_{\langle i, j \rangle} J_x S_i^x S_j^x + J_y S_i^y S_j^y + J_z S_i^z S_j^z \quad (4.3)$$

Il est aussi connu comme le modèle XYZ (ou le modèle XXZ si $J_x = J_y \neq J_z$).

Le modèle de Heisenberg présente des propriétés dynamiques captivantes, notamment les excitations collectives des ondes de spin qui jouent un rôle crucial dans la thermodynamique à des basses températures.

4.1.2. Modèle de Potts

En physique statistique, le modèle de Potts est une généralisation du modèle d'Ising. C'est un modèle d'interaction de spins sur un réseau cristallin (Guyon, 2011). Ce modèle offre une compréhension du comportement des matériaux ferromagnétiques, tout en étant utilisé pour expliquer divers phénomènes liés à la physique des solides tels que les transitions de phase et les propriétés magnétiques des structures périodiques en couches.

Le modèle de Potts est similaire au modèle d'Ising, hormis le fait que le spin S_i sur chaque site du réseau peut prendre plus de deux valeurs discrètes différentes (Berg, 2004).

Habituellement, ces valeurs sont représentées par des nombres entiers positifs à partir de 1, et le modèle de Potts à q états est celui dans lequel chaque spin peut avoir des valeurs entières $S_i = 1 \dots q$. L'hamiltonien H_{Potts} s'exprime comme suit :

$$H_{Potts} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{S_i S_j} \quad (4.4)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui satisfait :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (4.5)$$

Le modèle de Potts est équivalent au modèle d'Ising pour $q = 2$. Il découle que l'équation (4.4) prend la forme suivante :

$$H_{Potts} = -\frac{1}{2}J \sum_{\langle ij \rangle} 2 \left(\delta_{S_i S_j} - \frac{1}{2} \right) - \sum_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2}J \quad (4.6)$$

Avec

$$\begin{cases} \text{si } S_i = S_j \rightarrow 2 \left(\delta_{S_i S_j} - \frac{1}{2} \right) = 1, \\ \text{si } S_i \neq S_j \rightarrow 2 \left(\delta_{S_i S_j} - \frac{1}{2} \right) = -1. \end{cases} \quad (4.7)$$

Cet hamiltonien est équivalent à celui d'Ising plus une constante $-\sum_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2}J$. Le modèle de Potts avec $q > 2$ transite de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique (M. E. J. Newman et G. T. Barkema, 2002).

4.1.3. Modèle Blume-Emery-Griffiths

Le modèle Blume-Emery-Griffiths (BEG) est un modèle de spin qui présente une grande variété de phénomènes critiques et multicritiques (Binder, 2009). Ce modèle a été introduit au début pour décrire la séparation de phase et la superfluidité dans les mélanges $^3\text{He}-^4\text{He}$ (M. Blume, 1971). Par la suite, il a été employé pour la description des systèmes présentant trois états de spin. Le modèle Blume-Emery-Griffiths se distingue en étant l'un des rares modèles simples qui permet de rendre compte à la fois des transitions de phase du premier et du second ordre. Ce modèle est caractérisé par l'hamiltonien H_{BEG} :

$$H_{BEG} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle ij \rangle} S_i^2 S_j^2 + \Delta \sum_i S_i^2 - h \sum_i S_i \quad (4.8)$$

$\langle ij \rangle$ spécifie que la somme est limitée aux sites des voisins les plus proches, tandis que J et K représentent respectivement, l'interaction bilinéaire et l'interaction biquadratique. Δ et h sont le champ cristallin et le champ magnétique (Furman, 1975).

4.1.4. Modèle d'Ising

L'analyse des propriétés magnétiques est basée sur la simplification des systèmes étudiés en modèles très simples composés de variables discrètes. Ces variables correspondent aux moments dipolaires magnétiques des atomes et ne prennent que deux directions possibles : "spin up" (+1) ou "spin down" (-1). En conséquence, les modèles les plus pertinents pour décrire les propriétés magnétiques sont ceux qui se basent sur des spins discrets, tels que le modèle d'Ising (Lee, 1952). Ce modèle tient son nom du physicien Ernst Ising (Kobe, 1997). Le modèle Ising se distingue du modèle Heisenberg par la manière dont il représente les spins. Dans le modèle Ising limite les spins à deux orientations, soit en haut soit en bas, en les considérant comme des dipôles, tandis que le modèle Heisenberg autorise les vecteurs de spin à explorer toutes les directions possibles. Wilhelm Lenz a initialement présenté ce modèle à son étudiant Ernst Ising afin d'étudier un réseau magnétique unidimensionnel ne présentant aucune transition de phase (Geyer, 1992).

L'Hamiltonien d'Ising est donné par :

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (4.9)$$

L'Hamiltonien se compose de deux termes de sommation. Le premier couvre les interactions entre les spins adjacents, notées $\langle i, j \rangle$, où les sites i et j indiquent les voisins les plus proches. La seconde somme concerne l'énergie générée par l'influence d'un champ magnétique externe. la fonction Hamiltonienne ne comporte que des termes négatifs (-). Cette convention a permis de classer le modèle d'Ising en fonction du signe du couplage d'échange. Ainsi, pour :

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

Ainsi, le modèle d'Ising affiche un comportement ferromagnétique lorsque la configuration où les spins des plus proches voisins partagent la même direction de polarisation a une probabilité plus élevée. En revanche, le modèle adopte un comportement antiferromagnétique lorsque la plupart des spins des plus proches voisins sont disposés de manière antiparallèle.

Autrement, la convention appliquée dans le second terme de l'Hamiltonien détermine la façon dont un spin réagit au champ magnétique externe. Ainsi, pour :

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

Selon cette classification standard, il est évident que la probabilité de configuration joue un rôle essentiel dans la caractérisation du comportement magnétique d'un système selon le modèle d'Ising. Donc, la probabilité de configuration est déterminée par la distribution de Boltzmann. Lorsque le champ magnétique externe est nul ($H=0$), une symétrie dans le système se manifeste en inversant les spins dans les deux directions (haut et bas). L'influence du champ externe altère cette symétrie. La rupture de cette symétrie est généralement observée à travers le cycle d'hystérésis.

Si aucun champ magnétique externe n'est présent et sous l'hypothèse que tous les voisins les plus proches $\langle ij \rangle$ ont le même couplage d'échange, le modèle d'Ising peut être réduit à une forme simplifiée :

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (4.10)$$

À des températures basses, les spins se disposent de manière ordonnée, engendrant une aimantation non nulle, alors qu'à des températures élevées, les spins deviennent désordonnés et l'aimantation tend vers zéro. Lors d'une transition de phase, il est possible de déterminer soit la température de Curie (T_C) si le système présente principalement un ordre ferromagnétique, soit la température de Néel (T_N) si le système manifeste principalement un ordre antiferromagnétique (A. Hirohata, 2017).

4.1.4.1. Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est très apprécié pour sa capacité de mise en œuvre dans pratiquement toutes les situations. Cet algorithme est principalement associé à la décision d'acceptation $A(a \rightarrow b)$. Il convient de noter qu'il existe deux types de dynamiques de simulations Monte Carlo (MC) : Selon le premier type, seulement un spin tente de se retourner à chaque pas MC, alors que selon le second type, tous les spins du système cherchent à se retourner simultanément à chaque pas MC. Malgré sa précision supérieure par rapport à la première approche, la deuxième dynamique reste limitée par la taille considérable du système et les temps de calcul potentiellement longs qui en résultent. La stratégie dynamique choisie pour l'application de cet algorithme sur le modèle d'Ising consiste à effectuer une seule tentative de retournement à chaque étape de la méthode MC (Diaconis). Dans ce cas, les probabilités de sélection sont toutes uniformes et sont exprimées sous la forme suivante :

$$g(a \rightarrow b) = \frac{1}{N} \quad (4.11)$$

où N est le nombre de spins dans le système.

Avec ces probabilités de sélection, la condition de la balance détaillée (Krauth, (2006)), se révèle sous la forme suivante :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(b \rightarrow a)}{g(b \rightarrow a)A(a \rightarrow b)} = \frac{A(b \rightarrow a)}{A(a \rightarrow b)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (4.12)$$

$$A(a \rightarrow b) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_b - E_a)} \quad (4.13)$$

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

L'algorithme de Metropolis avec une dynamique de renversement est décrit par l'acceptance suivante :

$$A(a \rightarrow b) = \begin{cases} e^{-\beta(E_b - E_a)} & \text{pour } E_b - E_a > 0 \\ 1 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (4.14)$$

Par conséquent, la probabilité de transition $W(a \rightarrow b)$ admet la même forme que l'acceptance. En optant pour ces probabilités de transition, le système converge vers un état stable où la probabilité de configuration est déterminée par $e^{-\beta E_a}$, à mesure que la chaîne d'états de Markov tend vers l'infini.

À chaque itération de Monte Carlo, l'inversion de spin est systématiquement acceptée lorsqu'elle entraîne une perte d'énergie. En revanche, lorsqu'un flip est réalisé, entraînant ainsi une nouvelle configuration avec une énergie plus élevée, la mise à jour doit toujours être acceptée selon une certaine probabilité. Ainsi, un nombre aléatoire uniformément réparti, noté r avec $r : 0 < r < 1$, et si $w \leq r$, la nouvelle configuration est acceptée, autrement, la tentative d'inversion est rejetée. Le système conserve sa configuration actuelle, puis une nouvelle tentative de retournement est effectuée pour le prochain flip. La mise en œuvre pratique de l'algorithme de Metropolis s'effectue ensuite en quelques étapes.

Dans le cas du modèle d'Ising, en présence d'un champ magnétique externe, le nouvel état b est généré par le précédent état a , les deux états ne diffèrent que par une simple inversion. Un certain nombre de détails pratiques doivent être pris en compte lors de la mise en œuvre de l'algorithme de Metropolis.:

- a) Configuration initiale

Comme précédemment mentionné lors de la discussion sur la transition d'un état a vers un nouvel état b, l'état initial ne devrait en aucun cas influencer le nouvel état, en principe. Cependant, afin d'atteindre l'équilibre de façon plus rapide, la configuration initiale doit être bien choisie.

b) Sélectionnons les degrés de liberté

Les degrés de liberté, qui présentent une mise à jour, peuvent être sélectionnées de façon aléatoire en se basant sur une permutation aléatoire. Toutefois, ils peuvent également suivre un ordre spécifique ; par exemple, ils pourraient être choisis en respectant un ordre séquentiel fixe. Dans des situations spécifiques, il est fréquent de gérer les degrés de liberté de manière à mettre à jour d'abord tous les sites pairs, puis tous les sites impairs.

c) Conditions aux limites

En générale, il existe deux types de conditions aux limites : périodiques et libres. Les conditions aux limites périodiques sont fréquemment appliquées à des systèmes infinis, permettant ainsi au système de se répéter de manière régulière dans toutes les directions. Bien que les conditions aux limites libres sont destinées à décrire des systèmes finis comme les nanoparticules. Pour les systèmes semi-finis tels que les multicouches, les systèmes de surface et les nanomatériaux, les deux types de conditions aux limites peuvent être appliqués.

d) Effets de taille finie

Lors des simulations MC, on considère le réseau d'un système comme un outil numérique, qui reste limité par la puissance de l'ordinateur. En conséquence, il convient de définir correctement et prudemment la taille du réseau dans le but de reproduire les propriétés macroscopiques du système infini. La limite au-delà de laquelle les grandeurs physiques restent constantes est appelée la limite thermodynamique. Pour définir cette limite, on calcule généralement une moyenne sur plusieurs tailles différentes.

e) Erreurs statistiques

La première considération à résoudre est le grand nombre d'itérations de Monte Carlo, qui, tout comme la taille du réseau, sont également limitées par les capacités de l'ordinateur. Une fois l'équilibre atteint à une étape spécifique de MC, les mesures peuvent être prises et les moyennes pertinentes peuvent être calculées à partir de cette étape jusqu'à la dernière itération de MC. Ainsi, il est crucial de sélectionner avec précision l'étape de MC qui marque le début de l'équilibre, afin d'éviter les erreurs statistiques qui peuvent s'accroître à mesure que l'on se rapproche du point critique.

L'algorithme de Metropolis sera établi dans les chapitres qui viennent par la suite afin de déterminer les propriétés magnétiques de quelques nano-systèmes. Les étapes de calcul sont (Figure 4.1) :

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

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

Si $\eta < \exp(-\Delta E/k_B T)$, Si la configuration avec le spin retourné est acceptée, elle devient la nouvelle configuration. Autrement, elle est rejetée et la configuration à l'étape suivante reste identique à celle de l'étape précédente.

- On calcule les grandeurs suivantes : aimantation par spin, susceptibilité par spin, coefficient <Binder cumulant>...
- On réitère.

Organigramme de l'algorithme de Metropolis (voir Annexe B-2)

4.1.4.2. Equilibre et mesures

La simulation doit fonctionner assez longtemps pour parvenir à l'équilibre, ce qui est déterminé par le nombre d'itérations de MC. Une fois cet équilibre atteint, les grandeurs physiques sont estimées sur une nouvelle période. Pour déterminer l'étape de Monte Carlo à laquelle l'équilibre est atteint, on suit l'évolution d'une quantité telle que l'aimantation ou l'énergie interne. On observe d'abord que cette quantité change, puis elle se stabilise à l'équilibre, ne montrant plus que des fluctuations. Dans certaines situations, le système peut rester bloqué dans un minimum local d'énergie. Pour éviter cela, il est nécessaire de recommencer à partir de différentes configurations initiales.

Dans le modèle d'Ising, il est possible de calculer plusieurs grandeurs intéressantes telles que l'aimantation, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique, qui sont définies comme suit :

- L'aimantation :

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \quad (4.15)$$

- La susceptibilité magnétique :

$$\chi = \beta N (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (4.16)$$

➤ La chaleur spécifique :

$$C_v = \frac{\beta^2}{N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (4.17)$$

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

4.2. Conclusion

Pour les matériaux réels, il est important de souligner que les interactions d'échange ainsi que d'autres termes dans l'Hamiltonien, comme les champs cristallins, sont habituellement établis par des méthodes expérimentales ou théoriques. Cependant, dans la plupart des cas, le matériau étudié est tellement innovant que les paramètres tels que les couplages et les champs cristallins ne sont pas encore déterminés, que ce soit expérimentalement ou théoriquement. Par conséquent, les propriétés magnétiques sont examinées en fonction de paramètres simplifiés plutôt que de paramètres réels. Cette méthode offre des résultats décrivant le comportement qualitatif du système examiné sans nécessiter l'utilisation de paramètres réels, permettant ainsi de prédire les impacts de divers paramètres sur différentes propriétés comme la stabilité magnétique et les transitions de phase. De plus, cette méthode permet également d'étudier les exposants critiques, qui sont indépendants du système, et de les comparer à la classe d'universalité correspondante.

Chapitre 5. Résultats et discussion

Ce chapitre examine les propriétés électroniques, magnétiques et structurales des alliages de type Full-Heusler., notamment Rh_2NdIn , Rh_2SmIn et Ir_2EuSi .

La contribution des métaux de transition et des éléments du groupe III, IV ou V représentés par X , Y , Z , selon le tableau périodique, a un intérêt considérable pour la formule générale des alliages Heusler ou Full Heusler (voir chapitre 2). Généralement, les alliages de type Heusler cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées du réseau de Bravais. Dans ces structures, les atomes X se situent aux positions A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe la position B (1/4, 1/4, 1/4), et l'atome Z se trouve à la position D (3/4, 3/4, 3/4).

Par ailleurs, les variations de ces constituants ont un impact majeur sur les propriétés physiques de ces alliages, et les informations recueillies sur ces propriétés peuvent être exploitées pour développer des données fondamentales basées sur des calculs *Ab Initio* (Payne, 1992), dans le but de mieux gérer leur intégration dans des dispositifs électroniques incorporés.

Dans notre étude les atomes Rh et Ir occupent les sites (A, C). Le site B correspond aux métaux de transition (Nd , Sm et Eu), et les atome In et Si occupe le site D.

5.1. Propriétés structurales

Nous avons utilisé dans ce travail la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW). La méthode est implémentée dans le code Wien2k (Blaha P. S., 2001). Nous avons utilisé des méthodes d'approximation tels que l'Approximation de la Densité Local (LDA) (Becke, 1993), l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) (Wu Z. &, 2006) par Wu et Cohen GGA-WC. Le code permet ainsi de calculer les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques. Son algorithme est basé sur la méthode de la DFT.

Nous avons traité les états *Rh* [Kr] 4d⁸ 5s¹, *Nd* [Xe] 4f⁴ 5s², *Sm* [Xe] 4f⁶ 6s² et *In* [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p¹. Les calculs sont performés par le paramètre de convergence $R_{MT} k_{max}=9$ qui correspond à l'énergie de stabilité. D'autres valeurs de paramètres sont $G_{max} = 14$ (le maximum des ondes planes utilisées). $R_{MT}(Rh)=2.26$ a.u, $R_{MT}(Nd) = 2.38$ a.u, $R_{MT}(Sm) = 2.38$ a.u et $R_{MT}(In)=2.32$ a.u. Toutes les valeurs énergétiques sont calculées par un self cycle cohérent consistant, la convergence étant considérée comme atteinte lorsque l'énergie totale cesse de varier avec un critère de convergence de 10^{-6} Ry. L'énergie définissant la séparation entre les états de valence et les états du cœur a été fixée -6 Ry.

Identifier les structures d'équilibre représente la première étape essentielle de tout calcul.

On obtient le calcul de l'énergie totale en ajustant le volume via l'optimisation de l'équation d'état de Murnaghan, comme défini par l'équation (5.1), afin de déterminer le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (5.1)$$

Où E représente l'énergie totale, tandis que B_0 et B_0' désignent respectivement et le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. Quant à V_0 , il représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

Le minimum de la courbe d'énergie E est utilisé pour évaluer le module de compressibilité, selon la relation (5.2) suivante:

$$B = B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (5.2)$$

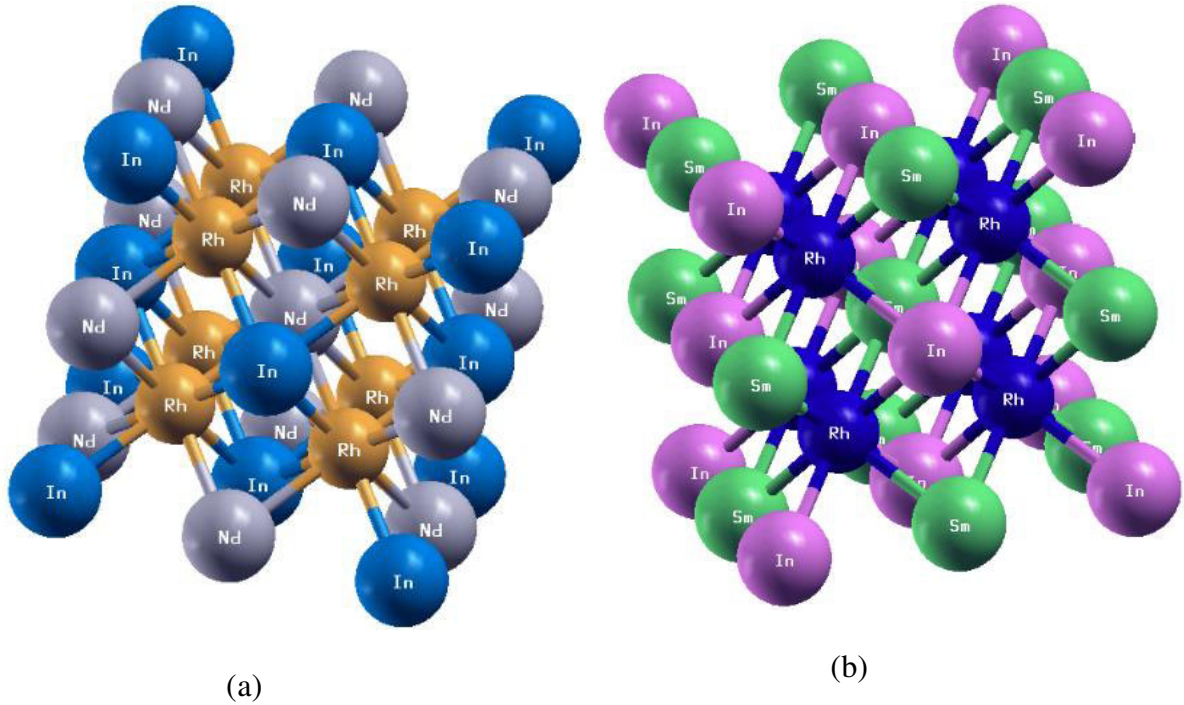


Figure 5-1. Illustration schématique obtenue par la visualisation *xcrysden* implémentée dans le code *Wien2k* pour (a) Rh_2NdIn (b) Rh_2SmIn

Tableau 5-1. Coordonnées atomiques pour les composés Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) et Ir_2EuSi dans la structure $L2_1$

	4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	8c(1/4,1/4,1/4)
Rh_2NdIn	In	Nd	Rh
Rh_2SmIn	In	Sm	Rh
Ir_2EuSi	Si	Eu	Ir

Les valeurs des paramètres de maille (a_0), du module de compression (B) et de la dérivée de la pression (B') ainsi que l'énergie totale des états (PM) et (FM) sont indiquées dans le tableau 5.2.

Les figures 5.2 (a) et (b) illustrent la variation de l'énergie totale pour les deux configurations ferro-paramagnétiques en utilisant les deux approximations LDA et GGA-WC en fonction du volume ajusté à l'équation d'état de *Murnaghan* pour le *Rh₂NdIn*, le *Rh₂SmIn* et le *Ir₂EuSi* respectivement.

Tableau 5-2 Paramètre de maille a_0 , module de compression B , la dérivée de la pression B' , l'énergie totale E et la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV)

Composés	Approximations	ΔE (eV)	Etats	$a_0(\text{Å}^\circ)$	$B(\text{GPa})$	B'	$E(\text{Ry})$
<i>Rh₂NdIn</i>	LDA	0.0812	FM	6.5490	149.2779	4.7987	-50125.650496
			PM	6.5250	159.7931	4.7418	-50125.569279
	GGA	0.0962	FM	6.6317	134.6628	4.5480	-50162.229662
			PM	6.5964	147.4459	4.4706	-50162.133429
<i>Rh₂SmIn</i>	LDA	0.2867	FM	6.5389	148.4210	4.4324	-51734.374811
			PM	6.4861	159.4623	4.5343	-51734.088106
	GGA	0.2954	FM	6.6198	133.9648	4.3586	-51771.547260
			PM	6.5597	147.9098	4.3589	-51771.251839
<i>Ir₂EuSi</i>	LDA	0.3767	FM	6.3604	192.4375	5.2574	-93660.59197610
			PM	6.2934	203.9624	4.7469	-93660.21524877
	GGA	0.4001	FM	6.4886	156.2485	5.2204	-93717.53271064
			PM	6.4086	167.2813	4.5531	-93717.13258363

Cette étude vise à prédire le paramètre de maille expérimental pour les deux alliages Full-Heusler *Rh₂NdIn* et *Rh₂SmIn* en utilisant les approximations LDA et GGA-WC. La première tend à surestimer tandis que la seconde tend à sous-estimer. D'où nous avons fixé un intervalle de [6.5490 à 6.6317] pour *Rh₂NdIn*, [6.5389 à 6.6198] pour le *Rh₂SmIn* et [6.3604 à 6.4886]

pour le Ir_2EuSi Il est également observé que l'état ferromagnétique est le plus stable dans les deux alliages.

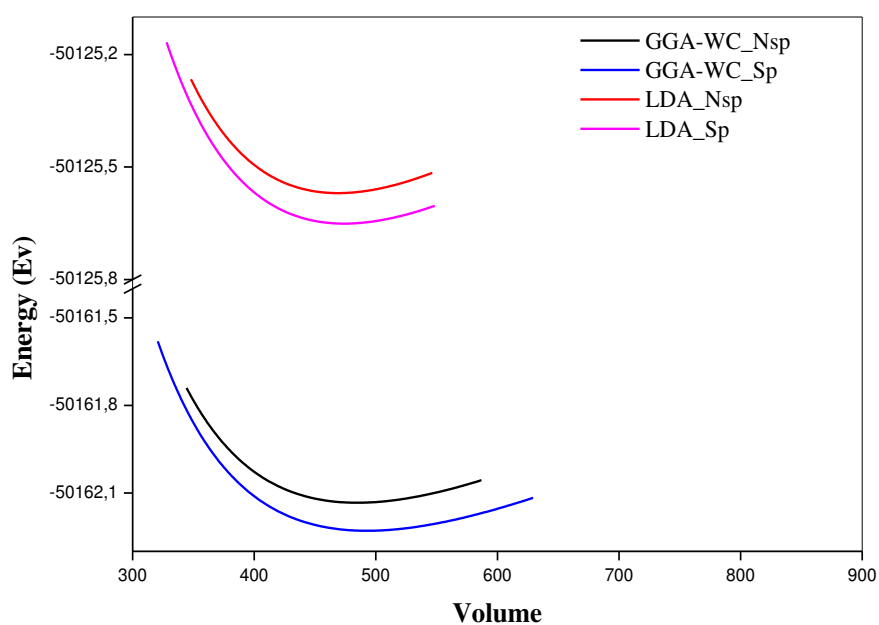
5.2. Moment Magnétique

Galanakis et al. ont montré que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling $M_t = N_v - 24$ (I. Galanakis, 2002), où N_v représente le nombre total des électrons de valence, ce qui est applicable même pour les composés contenant moins de 24 électrons, comme ceux examinés dans notre étude.

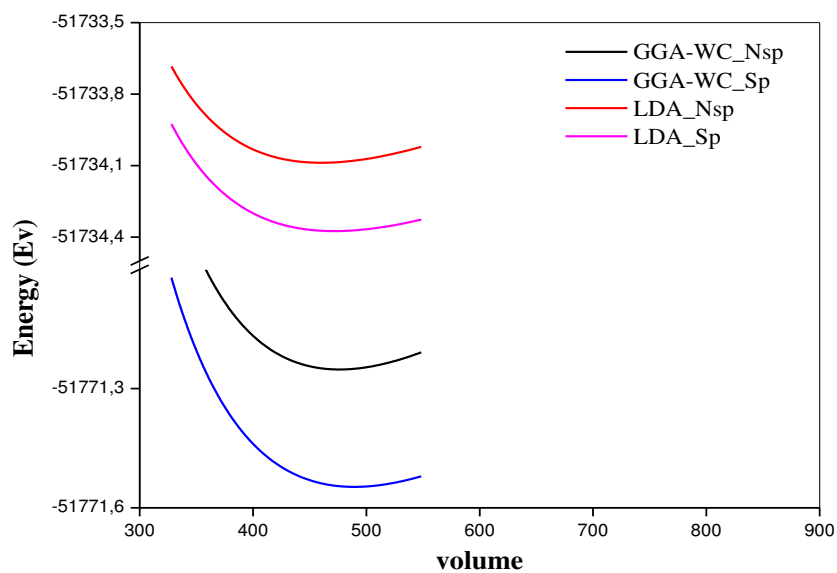
Le tableau 5.3 résume les moments magnétiques totaux des composés examinés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément sont donnés où M_Y représente les atomes Nd , Sm et Eu ; le moment magnétique total de la cellule unitaire est représenté par M_{Tot} . Pour Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) et Ir_2EuSi les moments magnétiques interstitiels sont exprimés par M_{Inst} . Le moment magnétique de spin était d'environ $3.04 \mu_B$ pour Nd , $5.21 \mu_B$ pour Sm et de $6.75 \mu_B$ pour Eu .

Tableau 5-3. Les moments magnétiques en termes de (μ_B).

	Approximations	M_{Inst}	M_{Ir}	M_{Eu}	M_{Si}	M_{Tot}
Rh_2NdIn	LDA	0.21648	0.10260	3.03154	0.00057	3.04338
	GGA	0.20065	0.10860	3.11599	-0.00229	3.09716
Rh_2SmIn	LDA	0.19977	0.14878	5.31596	-0.00694	5.21123
	GGA	0.12896	0.12709	5.29379	-0.01178	5.15677
Ir_2EuSi	LDA	0.11326	0.09700	6.42220	0.02108	6.75054
	GGA	0.05892	0.12882	6.43104	0.01260	6.76019



(a)



(b)

Figure 5-2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état Murnaghan, (a) pour Rh_2NdIn et (b) pour Rh_2SmIn .

5.3. Energie de formation

Nous avons suggéré d'analyser l'énergie de formation pour évaluer la stabilité relative d'un système complexe, tel que les alliages Full-Heusler à base de terres rares Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) et Ir_2EuSi . Cette énergie est définie de la manière suivante:

$$E_{form}(Rh_2YIn) = E_{tot}(Rh_2YIn) - [2E_{tot}(Rh) + E_{tot}(Y) + E_{tot}(In)] \quad (5.3)$$

$$E_{form}(Ir_2EuSi) = E_{tot}(Ir_2EuSi) - [2E_{tot}(Ir) + E_{tot}(Eu) + E_{tot}(Si)] \quad (5.4)$$

Où $E_{tot}(Rh, Y)$ et $E_{tot}(In)$ sont les énergies totales des métaux.

Pour tous les composés, l'énergie de formation calculées a des valeurs négatives (-1.28745365Ry pour Rh_2NdIn , -1.23130523Ry pour Rh_2SmIn et -1.50624931Ry pour Ir_2EuSi) qui indiquent leur stabilité énergétique dans sa configuration cubique.

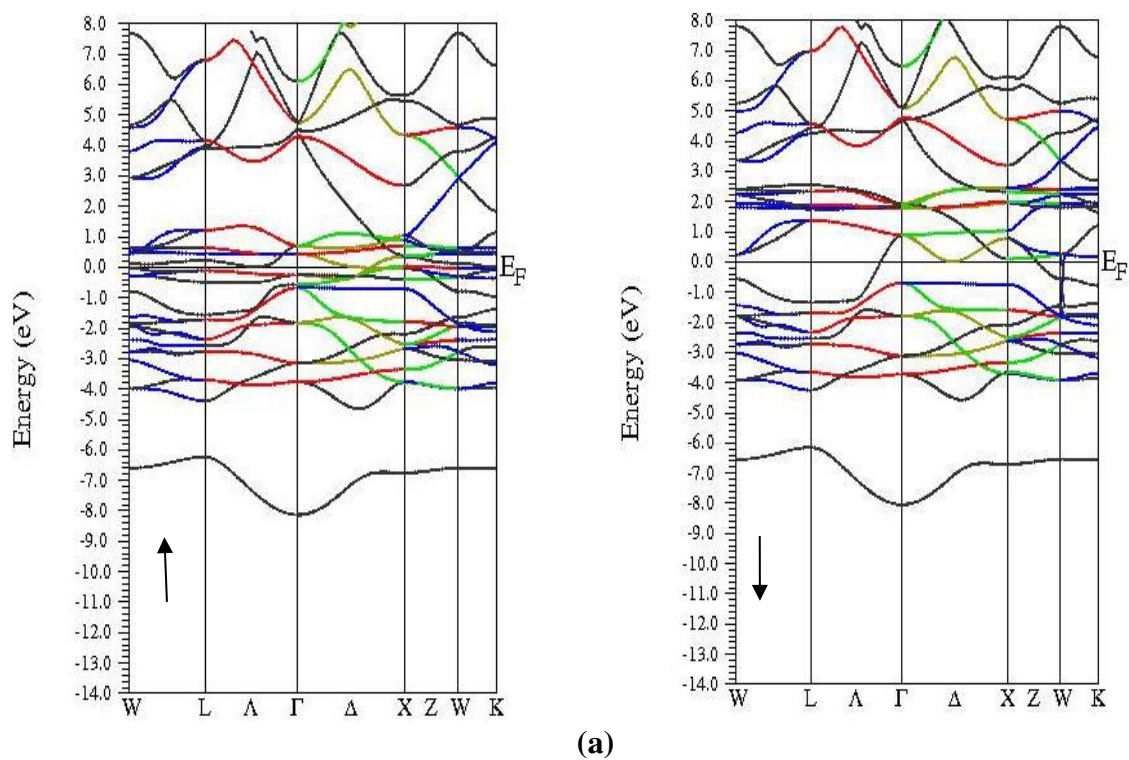
5.4. Propriétés Electroniques

Ces propriétés sont importantes pour fournir des informations sur la conductivité électronique et thermique, et pour analyser et comprendre la nature des liaisons qui existent entre les différents éléments de ce matériau. Ils comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

La structure des bandes électroniques est une structure qui révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence selon des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure cristalline particulière.

L'étude de la structure de bande permet de préciser son champ d'application, nous avons étudié la structure de bande des composés full Heusler Rh_2NdIn et Rh_2SmIn à base de terre rare qui a attiré une grande attention dès la découverte de cette classe de matériaux. On présente les

structures de bandes dans la configuration ferromagnétique (spin polarisée) selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'équilibre en utilisant l'approximation *GGA-WC*.



(a)

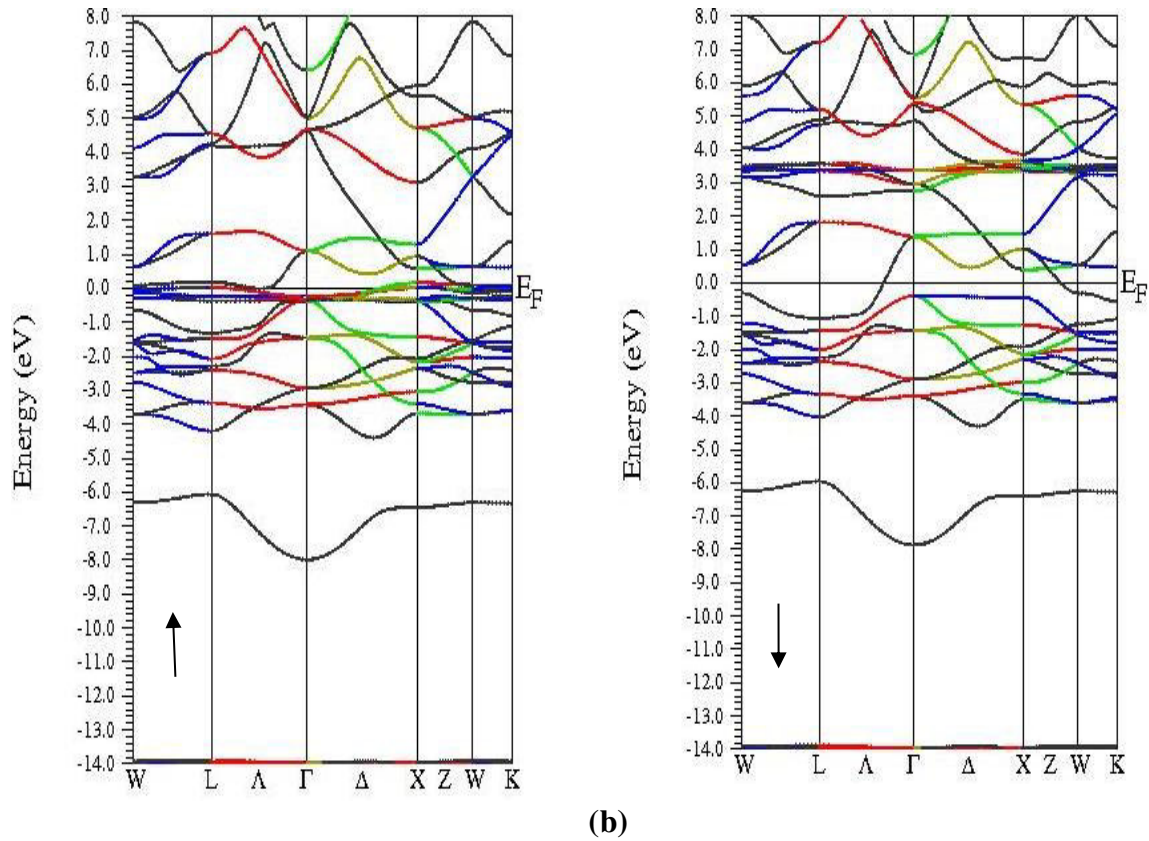


Figure 5-3. Structures de bandes électroniques pour : a) Rh_2NdIn b) Rh_2SmIn .

Comme illustré dans la figure 5-3 (à gauche), on observe un comportement semi-métallique (Gap égal à zéro) lors du spin up pour tous les composés au point Γ . dont le coût énergétique est nul lors de l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. D'autre part (à droite), les structures de la bande de spin-down des deux composés montrent un comportement métallique du fait que le minimum de la bande de conduction coupe le niveau E_f de Fermi.

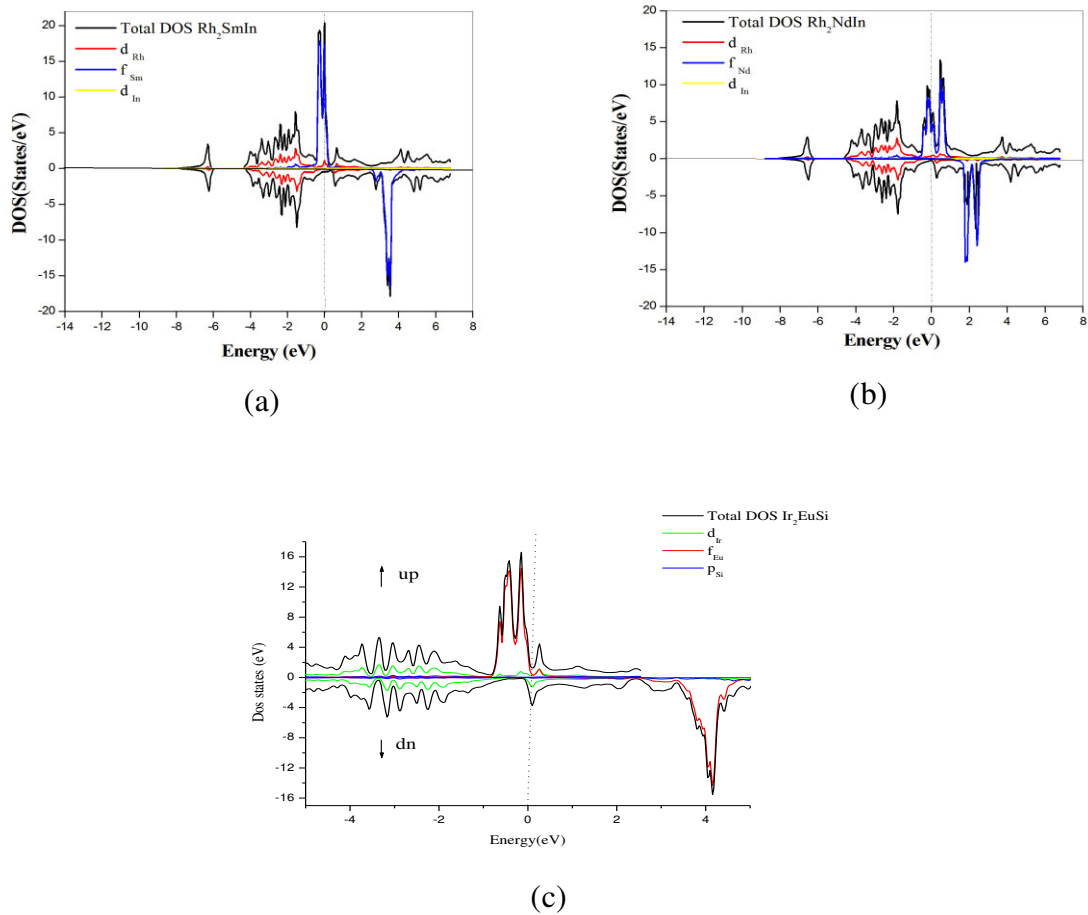


Figure 5-4. Densités d'états totales et partielles pour (a) Rh_2SmIn et (b) Rh_2NdIn (c) Ir_2EuSi

La densité d'états permet de représenter la contribution des diverses orbitales atomiques des composés dans leurs états électroniques respectifs, on a simulé les propriétés électroniques des trois alliages Heusler à l'état ferromagnétique à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k. Les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) des atomes illustrés par un graphique représentent les DOS en fonction de l'énergie. Le DOS est effectivement un excellent outil pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux comme par exemple leur structure de bande, leur nature de liaison et leurs transitions électroniques. Les graphiques DOS justifient également la nature de l'état fondamental du composé ; cela a permis aux chercheurs de bien comprendre l'origine des états électroniques spécifiques et l'analyse des différentes orbitales ou groupes atomiques contribuant à la structure

électronique globale du système étudié. Les densités d'états totales et partielles des trois matériaux sont présentées dans la figure 5-4 qui englobe les deux canaux (up et down) des trois composés full-Heusler respectivement Rh_2SmIn , Rh_2NdIn et Ir_2EuSi en se basant sur l'approximation GGA-WC. Le niveau de Fermi (qui sépare la bande de valence BV de la bande de conduction BC) est choisi comme origine d'énergie et illustré par une ligne verticale en pointillés.

D'après la figure 5-4 (a), notre étude concernant le PDOS de l'Heusler Rh_2SmIn révèle qu'au voisinage du niveau de Fermi dans le canal de spin up, il y a un comportement métallique tandis qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de valence est largement dominé par l'état $4f$ de l'élément de terre rare Sm avec une contribution mineure de l'état d de l'atome *Rhodium*. Par ailleurs, une légère contribution des atomes de Rh est notée en dessous du niveau de Fermi dans la bande de conduction.

Alors qu'au voisinage du niveau de Fermi un comportement métallique est observé dans le canal de spin down. On remarque qu'au-dessous de niveau de Fermi la bande de conduction est dominée par les états $4f$ de l'atome de *Samarium*. Cependant, il y a une prédominance des états $4d$ des atomes de Rh dans la bande de valence.

Dans le spin majoritaire de l'alliage Rh_2NdIn présenté dans la figure 5-4 (b), la bande de conduction est fortement dominée par les états $4f$ de l'atome de *Néodyme* (terre rare). Tandis que la bande de valence est occupée par les états $4f$ de l'atome de Nd avec une petite contribution des états $4d$ des atomes de *Rhodium*.

En outre, dans le spin minoritaire le maximum de BV est dominé par les orbitales $Rh-4d$ et le minimum de BC est occupé par les orbitales $Nd-4f$.

Dans la figure 5-4 (c), il s'avère qu'une petite contribution des états $4f$ d'Europium est présente dans la BC et le maximum de BV est dominée par les états $4f$ d'Europium et les états $4d$ d'Iridium.

Néanmoins, il y a une contribution majeure des orbitales 4f de l'atome de Eu dans la BC, par conséquent, la BV est prédominée par les orbitales 4d de l'atome Ir.

5.5. Stabilité dynamique et mécanique des structures

Pour vérifier la stabilité dynamique du composé Rh_2SmIn dans sa phase cubique, Ceci peut être vérifié en effectuant le calcul de la courbe de dispersion des phonons, Cela garantira la stabilité de notre structure dans l'espace du groupe $Fm-3m$. La structure fondamentale du composé Rh_2SmIn , contient 4 atomes (2 atomes de Rh , un atome Sm et un atome de In), la figure 5-5(a) montre clairement l'existence de 12 branches de mode vibrationnels ; parmi celles-ci, trois branches sont marquées en rouge et sont de nature acoustique, tandis que neuf autres branches, de nature optique, sont représentées en noir. En outre, toutes les branches liées à la relation de dispersion sont positives nous pouvons donc confirmer l'absence de modes de soft-phonon (fréquences imaginaires), ceci révèle que le Rh_2SmIn est dynamiquement stable dans la structure $Fm-3m$, Les illustrations du modèle de déplacement atomique de ces modes de phonon au centre de la zone sont rassemblées dans la figure 5-6. D'après la densité partielle d'états des phonons (PhDOS) de la figure 5-5(b), nous pouvons attribuer les branches acoustiques aux constituants d'Heusler étudié, avec une contribution majeure de Sm . Parallèlement, les modes optiques de rang supérieur prennent également leur origine à partir de cation. Malheureusement, ces fréquences ne peuvent pas être comparées à l'expériences ou calculs antérieurs car les spectres Raman ou infrarouge de Rh_2SmIn ne sont actuellement pas disponibles dans la littérature.

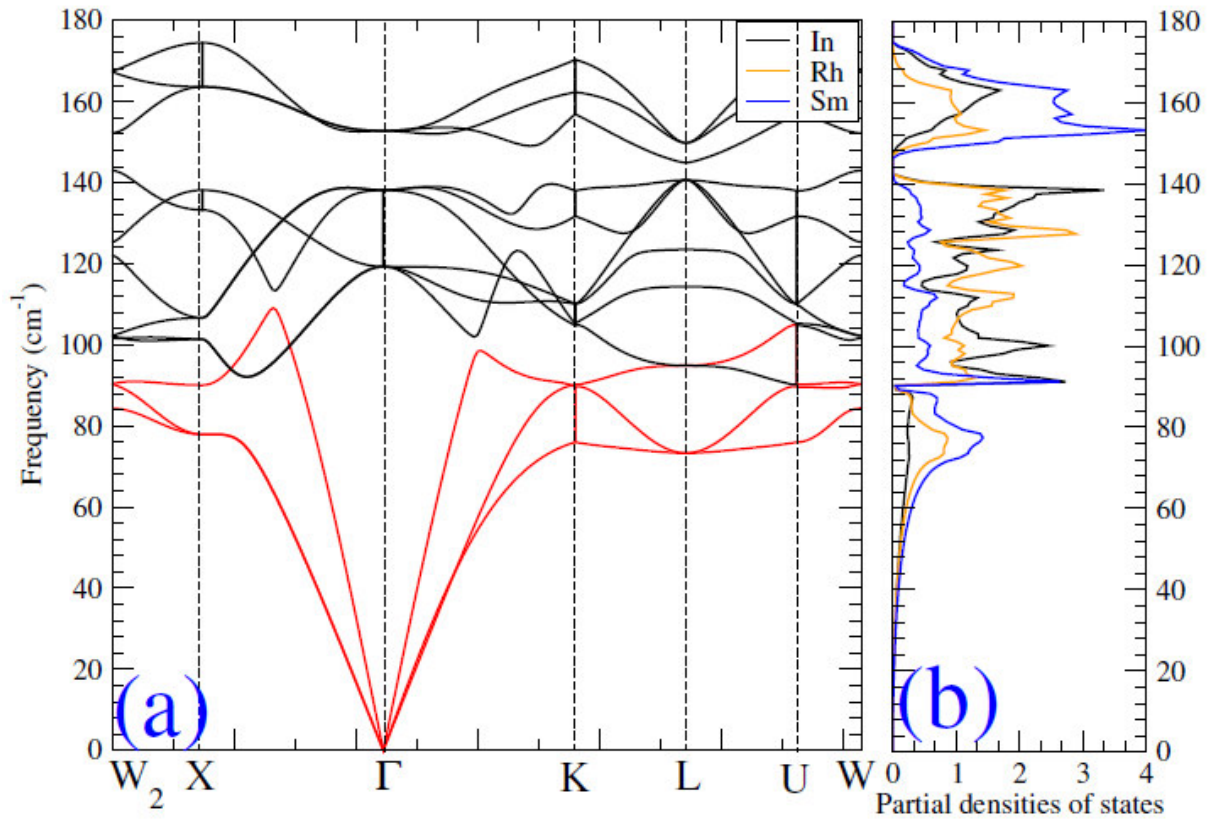


Figure 5-5. Courbe de dispersion des phonons et sa densité partielle d'états phononiques pour Rh_2SmIn full-Heusler.

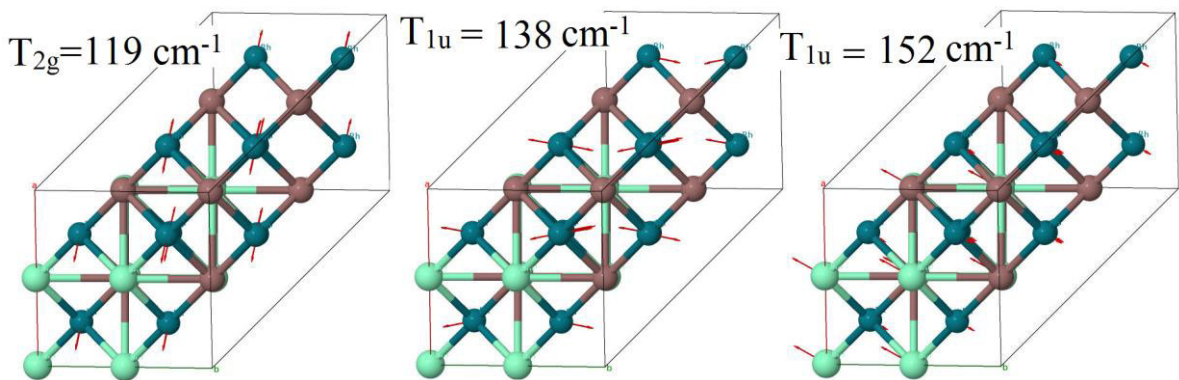


Figure 5-6. Représentations des modes optiques au centre de la zone des modes de phonon pour Rh_2SmIn .

Le PhDOS phonon calculé nous permet d'évaluer certaines quantités thermodynamiques qui dépendent des vibrations du réseau. Par exemple, à partir de l'approximation quasi-harmonique (Dove, 1993) nous avons évalué les contributions des phonons à l'entropie (S), l'énergie interne

(E) et l'énergie libre de Helmholtz (F). L'énergie vibratoire interne ($U(T)$), ainsi que l'énergie libre de Gibbs ($G(T)$), peuvent également être obtenues à partir des équations suivantes :

$$\rightarrow U(T) = H(T) - ZPE + (0 \quad T) \quad (5.5)$$

$$\rightarrow G(T) = H(T) - TS = ZPE + (0 \quad T) \quad (5.6)$$

La figure 5-7 rassemble respectivement les évolutions (S), (E), et (F) en fonction de la température. Il est démontré que le composé titré a l'entropie la plus faible sur toute la plage de température en raison de la rigidité la plus élevée de son réseau. L'énergie libre de Helmholtz n'est pas négligeable en raison du mouvement du point zéro. Le ZPE à la température ambiante est égal à $ZPE = 67.5925$ kJ/mol. Nous constatons également que S à 300 K est égal à 1226.656 J/(mol.K). En revanche, G ($T=300$ K) et H ($T=300$ K) sont respectivement égaux à -30.862 kcal/mol et 57.091 kcal/mol.

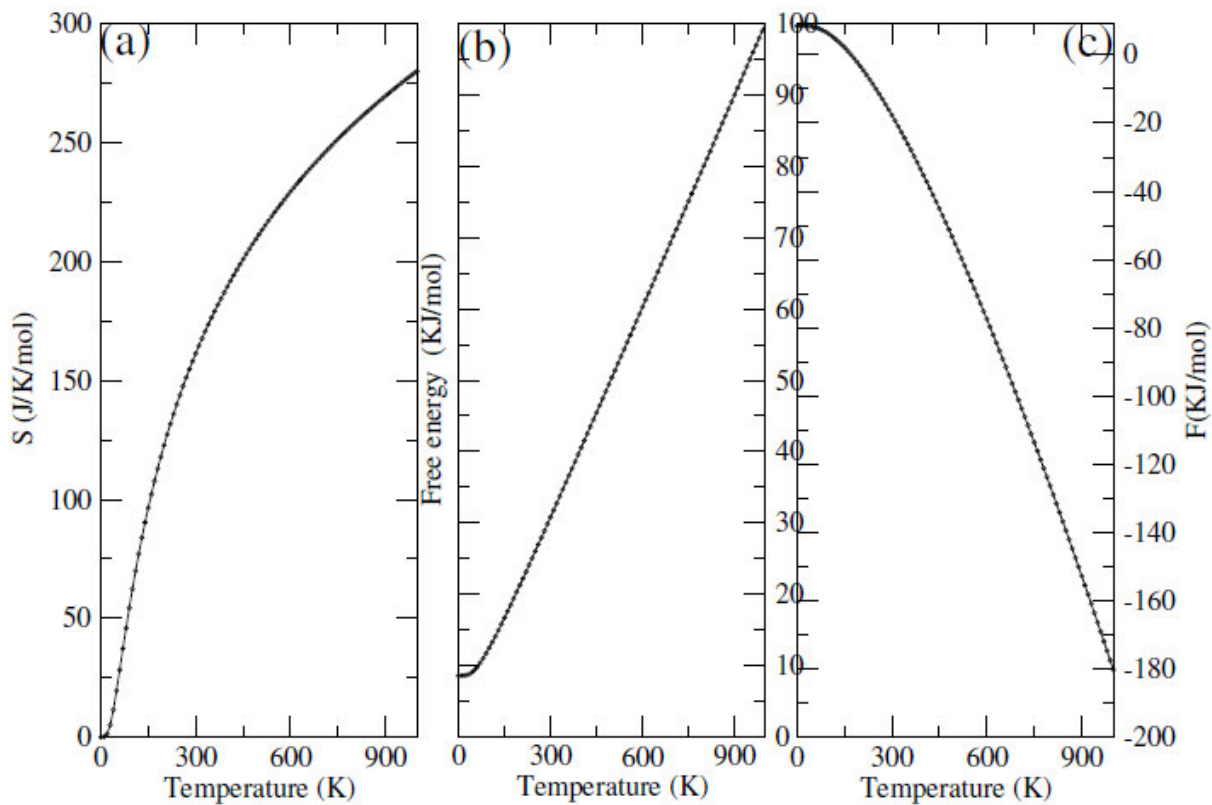


Figure 5-7. ZPE représente l'énergie du point zéro (ZPE) et (H) l'enthalpie.

La stabilité mécanique d'un réseau cristallin est une caractéristique importante qui détermine la capacité d'un cristal à maintenir sa structure sous l'application de contraintes externes telles que la pression, la tension ou la torsion.

Tableau 5-4. Constantes élastiques C_{ij} et modules calculés.

C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	E	ν	A
168.12	98.51	50.81	121.71	117.00	1.04	43.66	0.35	1.46

Étant donné qu'un matériau résistant est préférable pour les applications magnétocaloriques, il est important de connaître ses modules de masse, de cisaillement et de Young, ainsi que son coefficient de Poisson.

Par conséquent, nous avons également calculé les propriétés dynamiques du composé Rh_2SmIn . Les propriétés mécaniques sont extraites du calcul des constantes élastiques (C_{ij}). En utilisant les valeurs calculées de C_{ij} rassemblées dans le tableau 5-4 On peut assurer que les critères de stabilité mécanique ($C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{44} > 0$) sont satisfaits. Le tableau 5-4 présente des données pertinentes. Par exemple, la valeur de C_{11} n'est pas très élevée, ce qui suggère une faible résistance face à toute déformation externe. Néanmoins, le calcul des modules élastiques macroscopiques moyens obtenus à partir des modules élastiques C_{ij} à savoir le module de volume (B), le module de cisaillement (G) et le module de Young (E), renforce cette conclusion. D'après la valeur du module d'élasticité apparaissant dans le tableau 5-4, le composé étudié est plutôt rigide, mais peu résistant à la déformation par cisaillement.

On a aussi le coefficient de poisson ν qui est compris entre -1 et 0.5 cela indique que le matériau est covalent à caractère ionique. Et enfin notre matériau est anisotrope car la valeur du facteur anisotrope $A > 1$, donc il y a une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts de structure pendant son processus de croissance.

5.6. Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques totaux et partiels des différents éléments constituant le Rh_2SmIn full Heusler sont présentés dans le tableau 5-3. Ces résultats sont obtenus en utilisant la méthode *DFT* implémentée dans le code Wien2k (K.A. Gschneidner Jr, 1999). En fait, les atomes de samarium définissent le caractère magnétique du Rh_2SmIn . Ils occupent le milieu des arêtes et le centre de la cellule unitaire cubique. Les positions de *Wyckoff* du Rh_2SmIn sont indiquées dans le tableau 5-2.

$$E_{AFM} = J \frac{zS^2}{2} - BS \quad (5.7)$$

$$E_{FM} = -J \frac{zS^2}{2} - BS \quad (5.8)$$

Où E_{AFM} et E_{FM} sont les énergies des configurations antiferromagnétique et ferromagnétique, respectivement. Le nombre d'atomes du premier voisin Sm le plus proche est égal à ($Z = 12$), tandis que le nombre électronique de l'élément de terre rare Samarium est ($Z_e = 62$) avec une configuration électronique de $[Xe]4f^66s^2$. Ce dernier ne contient que 59 électrons $[Xe]4f^5$. Ainsi, dans cette configuration, Sm^{3+} a, selon la règle de Hund, spin $S=5/2$. Les valeurs calculées de E_{AFM} et de E_{FM} sont respectivement de -207108.77403786 Ry et de -207108.78287137 Ry.

Tableau 5-5. Positions finales des atomes.

Atomes	Postions			Charge
	X	Y	Z	
In	0.2500	0.2500	0.2500	11.406

Rh	0.0000	0.0000	0.0000	7.939
Rh	0.5000	0.5000	0.5000	7.939
Sm	0.7500	0.7500	0.7500	9.011

Pour obtenir J , nous avons utilisé une combinaison des équations (5.7) et (5.8) :

$$J = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{ZS^2} \quad (5.9)$$

La valeur estimée du paramètre d'échange est $J = 1.601$ meV.

Les résultats numériques présentés ci-dessous ont été obtenus par simulation de Monte Carlo (Masrour, 2020) et l'hamiltonien de notre système est donné par l'équation (5.9), y compris le couplage d'échange calculé J .

La figure 5.9 montre l'aimantation M et la susceptibilité χ en fonction de la température avec $B = 0$ (T). On observe qu'à température nulle, l'aimantation M atteint la valeur maximale de $M = 2.5$ (on note que les spins prennent la valeur de $5/2$ dans tous les états). Lorsque la température augmente, l'aimantation diminue continuellement pour atteindre zéro à la température de Curie $T_c = 543$ K. Le système subit donc une transition de phase du second ordre, de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique. Sur cette figure, la courbe de susceptibilité magnétique présente un pic correspondant à la température de Curie T_c . Ensuite, afin d'étudier l'effet de taille (L), les simulations ont été réalisées avec différentes valeurs de $L \times L \times L$. Nos calculs sont effectués sur un ensemble de taille finie allant de $L = 8$ à $L = 48$ pour notre réseau. Des conditions aux limites périodiques ont également été utilisées pour se rapprocher d'un système réaliste. La figure 5-10 montre l'aimantation M pour différentes tailles de notre système en fonction de la température K . Nous pouvons observer que le comportement de l'aimantation est plus susceptible d'augmenter avec la taille du système, et converge vers zéro aux températures critiques.

Ainsi, afin d'évaluer l'effet magnétocalorique dans le Rh_2SmIn , les changements d'entropie ont été calculés pour différents champs magnétiques de 1T à 6T avec un pas de 1T. Celui-ci est

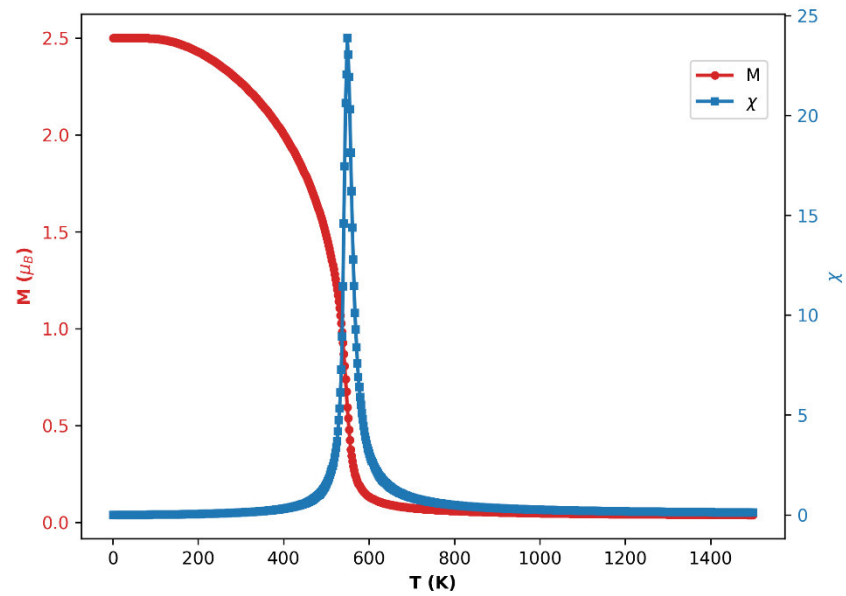


Figure 5-8. Magnétisation M et susceptibilité χ en fonction de la température du Rh_2SmIn de Heusler complet.

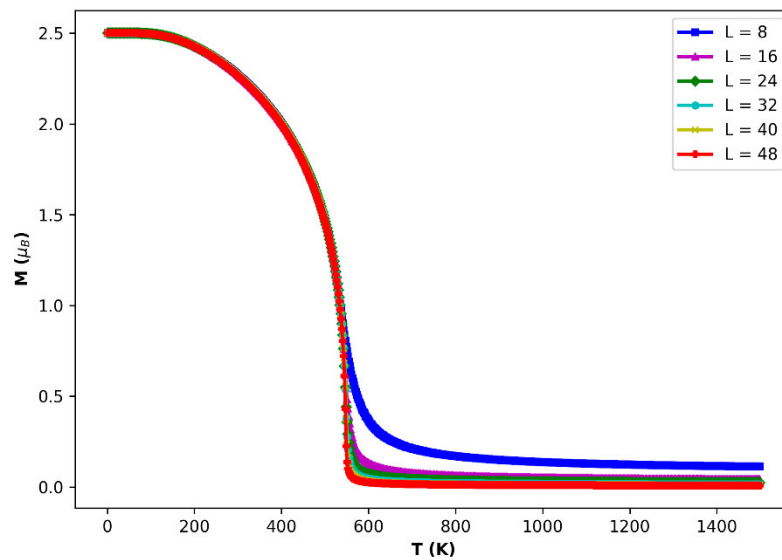


Figure 5-9. Effet de taille de la magnétisation du Rh_2SmIn full-Heusler en fonction de la température.

représenté sur la figure 5-4 pour une taille de système $L = 16 \times 16 \times 16$. Pour un champ magnétique de 6T, on voit clairement que la mutation entropique est maximale à -4.46 J/kg.K autour de 543K. Cette valeur maximale croît avec l'augmentation du champ magnétique B . De même, pour les applications de refroidissement, un matériau présentant un large pic de $-\Delta S_M$ est bien meilleur qu'un matériau présentant un pic aigu de changement d'entropie magnétique. Les matériaux à large distribution de température sont privilégiés pour les applications MC (K. Engelbrecht, 2010). On peut observer dans l'encadré de la même figure que le changement d'entropie ΔS_M présente un large pic autour de T_c . Ce comportement rend le Rh_2SmIn plus adapté au refroidissement magnétique, tandis que le pic plus étroit dans ΔS_M stipule une situation moins favorable pour les propriétés de refroidissement magnétique. Dans ce contexte, nous comparons différentes valeurs expérimentales du changement d'entropie magnétique pour d'autres composés de la famille Heusler. Cette comparaison est présentée dans le tableau 4. Nous remarquons que le

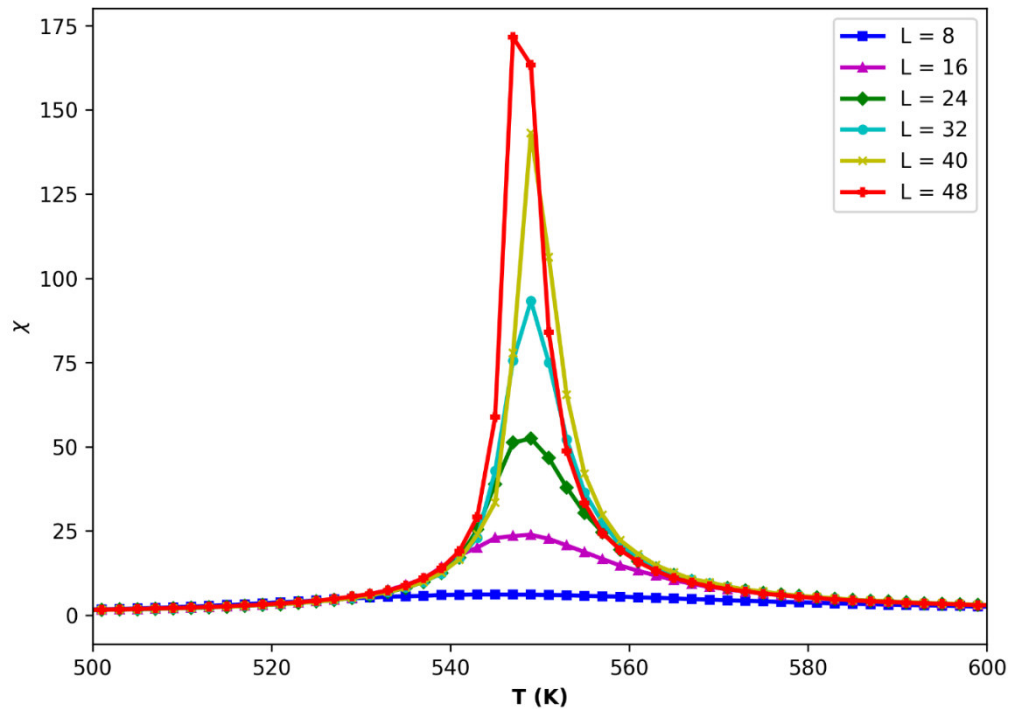


Figure 5-10. Influence de la taille de la susceptibilité dans le Rh_2SmIn full-Heusler en fonction de la température.

ΔS_M de Rh_2SmIn est meilleur que celui de $Co_2Cr_{0.25}Mn_{0.75}Al$ (P. Nehla, 2019) et proche de celui de Fe_2CoAl (A. Ahmad S. M., 2021), mais que notre T_c est inférieur à tous ces matériaux. Les propriétés des composés rassemblées dans le tableau 4 révèlent qu'un effet magnétocalorique géant a été obtenu par Co_2FeAl (A. Ahmad S. M., 2021) Heusler, d'où l'identification d'un pic net dans ΔS_M à T_c élevé, ce qui induit une efficacité moindre et un faible rendement, en particulier dans la réfrigération magnétique. D'après le tableau 4, la valeur de ΔS_M du $Co_2Cr_{0.25}Mn_{0.75}Al$ est inférieure à celle trouvée pour le Rh_2SmIn . Cependant, les valeurs du RCP sont plus proches de nos résultats. D'autre part, Rh_2SmIn a un ΔS_M faible, mais un RCP plus élevé que Fe_2CoAl . Du point de vue de la valeur T_c , notre composé étudié présente une température plus proche de la température ambiante, ce qui le rend plus favorable à la réfrigération. La susceptibilité maximale de la figure 5-12 diminue nettement avec

l'augmentation du champ magnétique. On observe également un léger décalage dans la position des pics de susceptibilité, qui se produit lorsque B est augmenté. Ce qui signifie que T_c augmente légèrement en fonction de B .

Il est évident que la variation de l'entropie magnétique dépend étroitement de la dérivée de l'aimantation. Dans la figure 5-13 -a), nous illustrons la variation de l'entropie magnétique en fonction du champ magnétique exercé. On constate que ΔS_M augmente avec la croissance de B , prenant respectivement les valeurs suivantes pour $B = 1, 2, 3, 4, 5$ et 6T $\Delta S_M = 0.75, 1.95, 2.89, 3.50, 4.00$ et 4.46 J/kg.K . La figure 5-13 -b) représente la puissance frigorifique relative (RCP) en fonction du champ magnétique, qui est le paramètre le plus intéressant pour évaluer les technologies potentielles de réfrigération magnétique.

On observe que le RCP augmente de façon assez linéaire avec l'augmentation du champ magnétique, atteignant une valeur de 169.97 J/kg . Cette variation linéaire du RCP en fonction du champ magnétique appliqué a également été remarquée dans d'autres travaux sur des composés ayant un comportement ferromagnétique, ce qui indique une conversion significative de la chaleur dans le cycle de réfrigération magnétique.

Tableau 5-6. Comparaison de Rh_2SmIn avec d'autres composés.

Composés	$-\Delta S_M$ (J/K.kg)	Applied magnetic field (T)	RCP (J/kg)	T_c (K)	Transition de phase
Rh_2SmIn	4.46	6	163.4	543	Second order (This work)
Fe_2CoAl	2.45	2	44	830	Second order (A. Ahmad S. M., (2021))

$Co_2Cr_{0.25}Mn_{0.75}Al$	3.5	9	285	720	Second order (P. Nehla, (2019))
Co_2FeAl	15	1.4	89	1261	Second order (A. Ahmad S. M., (2021))

Cette augmentation spécifique de ΔS_M et de RCP avec B , ainsi que l'élargissement de la plage de température de travail, conviendraient aux applications de réfrigération du cycle Ericsson (H. Takeya, 1994). Par conséquent, l'exploitation des propriétés magnétiques et magnéto-caloriques de l'alliage de Heusler Rh_2SmIn peut être utile non seulement pour la spintronique, mais aussi pour la technologie de la réfrigération magnétique (R. Wróblewski, 2016).

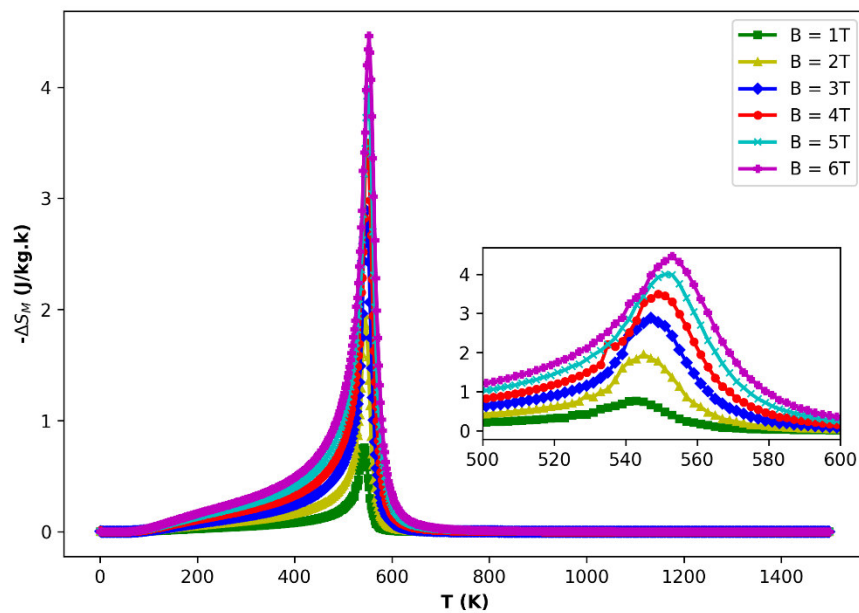


Figure 5-11. Variation de l'entropie magnétique pour un champ externe allant de 1T à 6T de Rh_2SmIn .

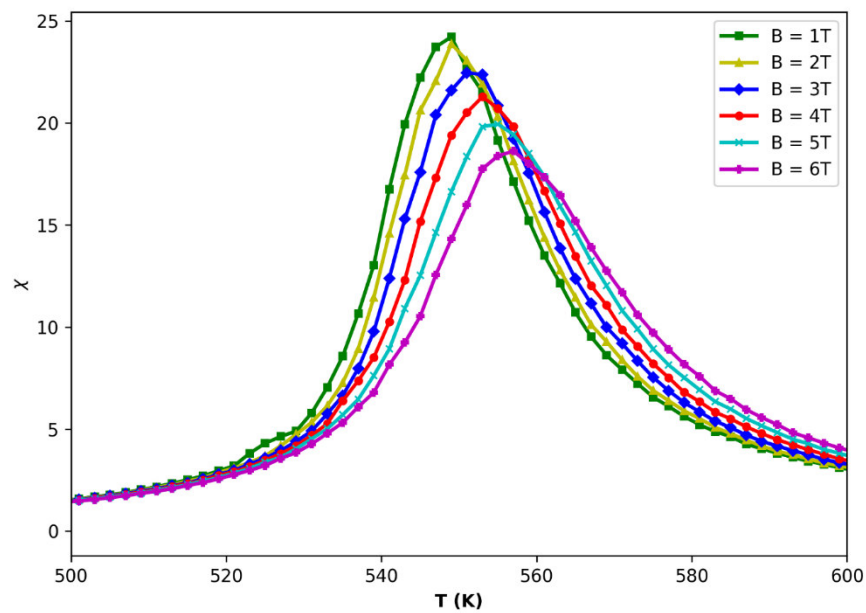
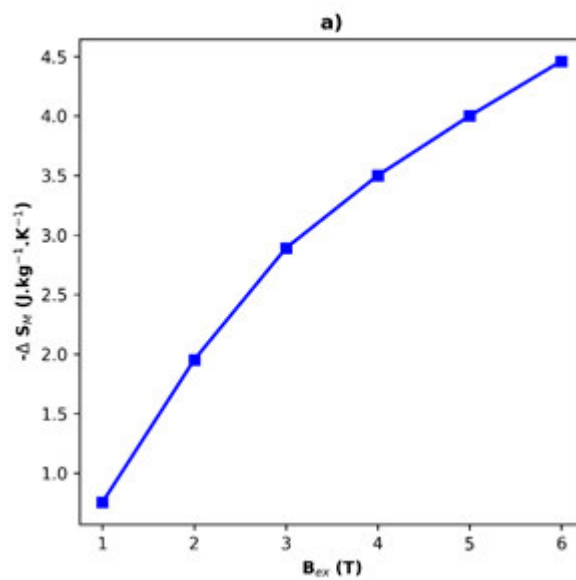


Figure 5-12. Contribution magnétique à la susceptibilité χ de Rh_2SmIn .



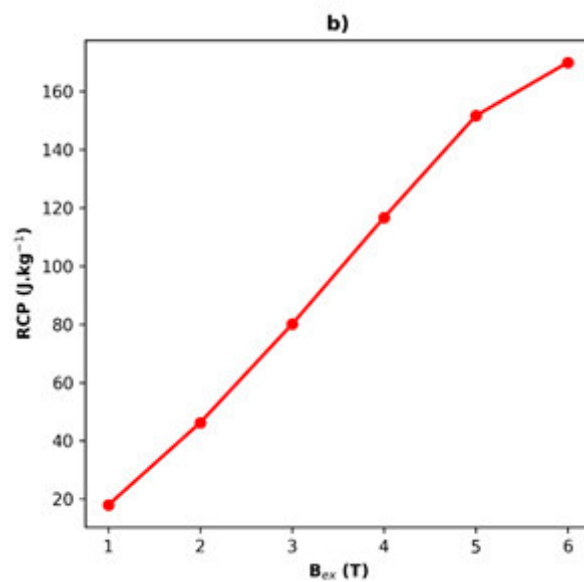


Figure 5-13. a) Maximum du changement d'entropie magnétique pour différentes valeurs de champ magnétique du Rh_2SmIn et b) Puissance de refroidissement relative RCP en fonction du champ magnétique externe du Rh_2SmIn .

Conclusion

Cette thèse vise à réaliser une étude théorique des caractéristiques structurales, électroniques, mécaniques, magnétiques et magnéto-caloriques d'une catégorie spécifique de matériaux connus sous le nom d'alliages full Heusler de type Rh_2NdIn , Rh_2SmIn et Ir_2EuSi .

Cette recherche repose sur l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation à potentiel total (FP-LAPW), mise en œuvre dans le code de WIEN2K. Ce dernier s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une seule particule, également connue sous le nom d'équation de Kohn et Sham. Dans le cadre de cette étude, nous avons adopté l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) formulée par Wu et Cohen W-C pour aborder l'énergie d'échange et de corrélation. D'autre part nous avons effectué des simulations de Monte Carlo afin de performer les propriétés magnéto-caloriques

Cette recherche se distingue par son caractère novateur, explorant des composés qui n'ont jamais été examinés auparavant. En d'autres termes, l'objectif de cette étude est de contribuer à l'enrichissement des données disponibles sur la classe des alliages full Heusler. Dans un premier temps, il convient de noter que l'énergie de formation des composés est négative, ce qui témoigne de leur stabilité thermodynamique. Les constantes élastiques ont répondu aux critères de stabilité mécanique pour le système cubique, ce qui signifie que le composé Rh_2SmIn est mécaniquement stable et résiste aux déformations élastiques potentielles. Nos résultats montrent que les propriétés magnétiques sont principalement dues aux ions samarium et europium. De plus, la phase la plus stable est ferromagnétique pour les trois alliages, avec un couplage d'échange de $J = 1.601$ meV pour le Rh_2SmIn . Nous avons trouvé que l'alliage présente une transition de phase du second ordre à une température critique d'environ $T_c = 543$ K. La variation maximale d'entropie a été obtenue près de la température de Curie égale à -4.46 J/K.kg

Conclusion générale

sous une variation de champ magnétique de 6 T. Alors que le RCP correspondant atteint une valeur de 169.97 J/kg. D'après nos résultats, le Rh_2SmIn est un bon candidat pour le refroidissement magnétique à haute température. Nous pensons que cette étude théorique peut servir de base aux expérimentateurs pour investir dans ce composé et explorer son potentiel pour obtenir un bon MCE.

Annexe A Tableau périodique

des alliages Heusler

Tableau périodique indiquant les occupations courantes pour les sites X (bleu), Y (rouge) et Z (vert) (J. K. Kawasaki, 2022). Les alliages Heusler sont un domaine de recherche actif et en évolution, et de nouveaux composés et propriétés sont régulièrement découverts.

*Lanthanide series
**Actinide series

Annexe B Codes de calculs et de simulations

B.1. Code Wien2k

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwarz* de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 (Blaha P. S., 1990) dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k (Lejaeghere, 2016). Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique (Dufek, 1995), les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition (Schwarz, 1990), les oxydes non ferromagnétiques (Winkler, 1996) et même les molécules (Kohler, 1995).

Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHELL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant (Blaha P. S., 2001) :

NN : Le programme Wien2k s'avère utile dans la détermination de la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle self consistant field par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle SCF est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcule les bandes de valence, les valeurs et les vecteurs propres.

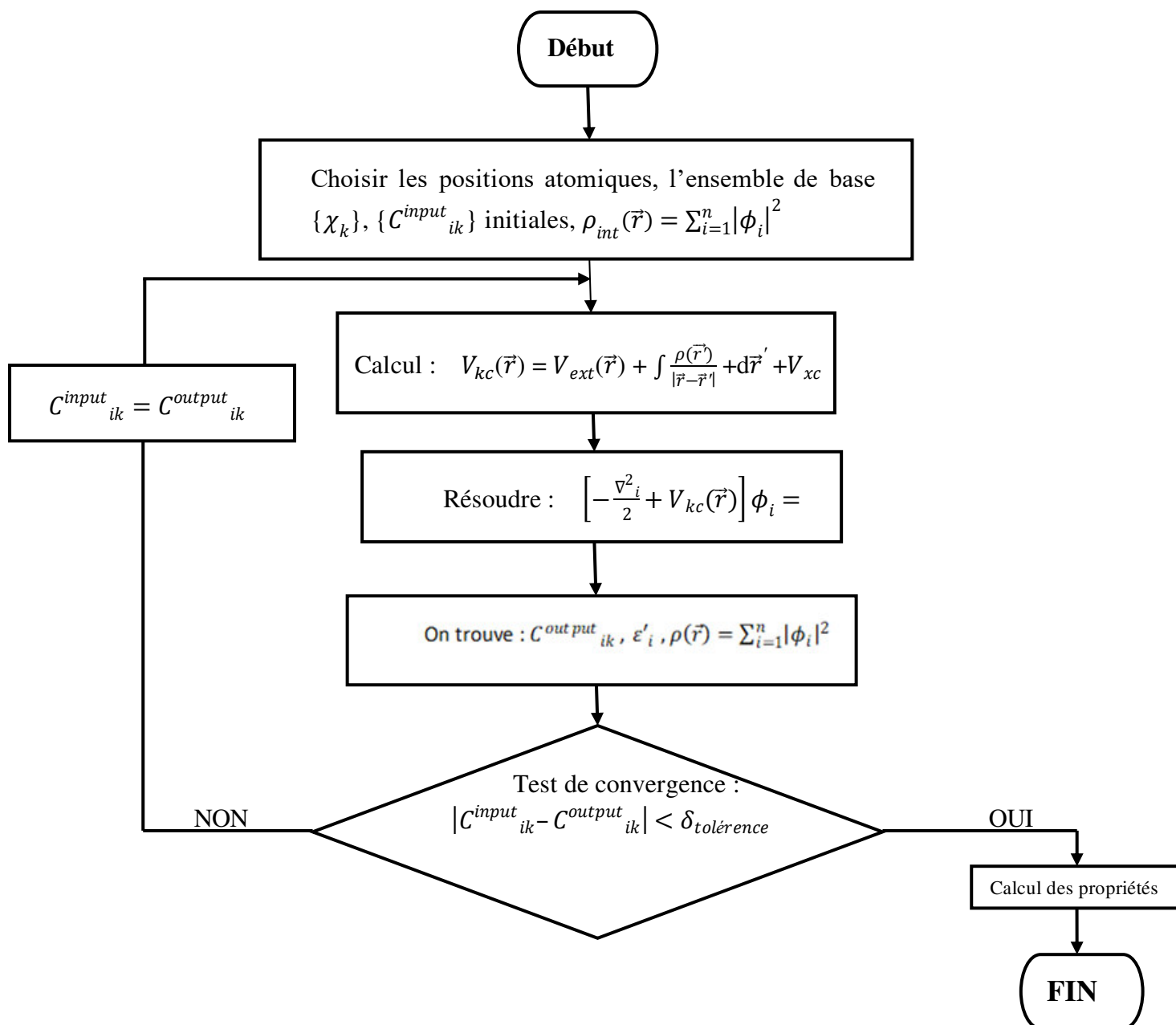
LAPW2 : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

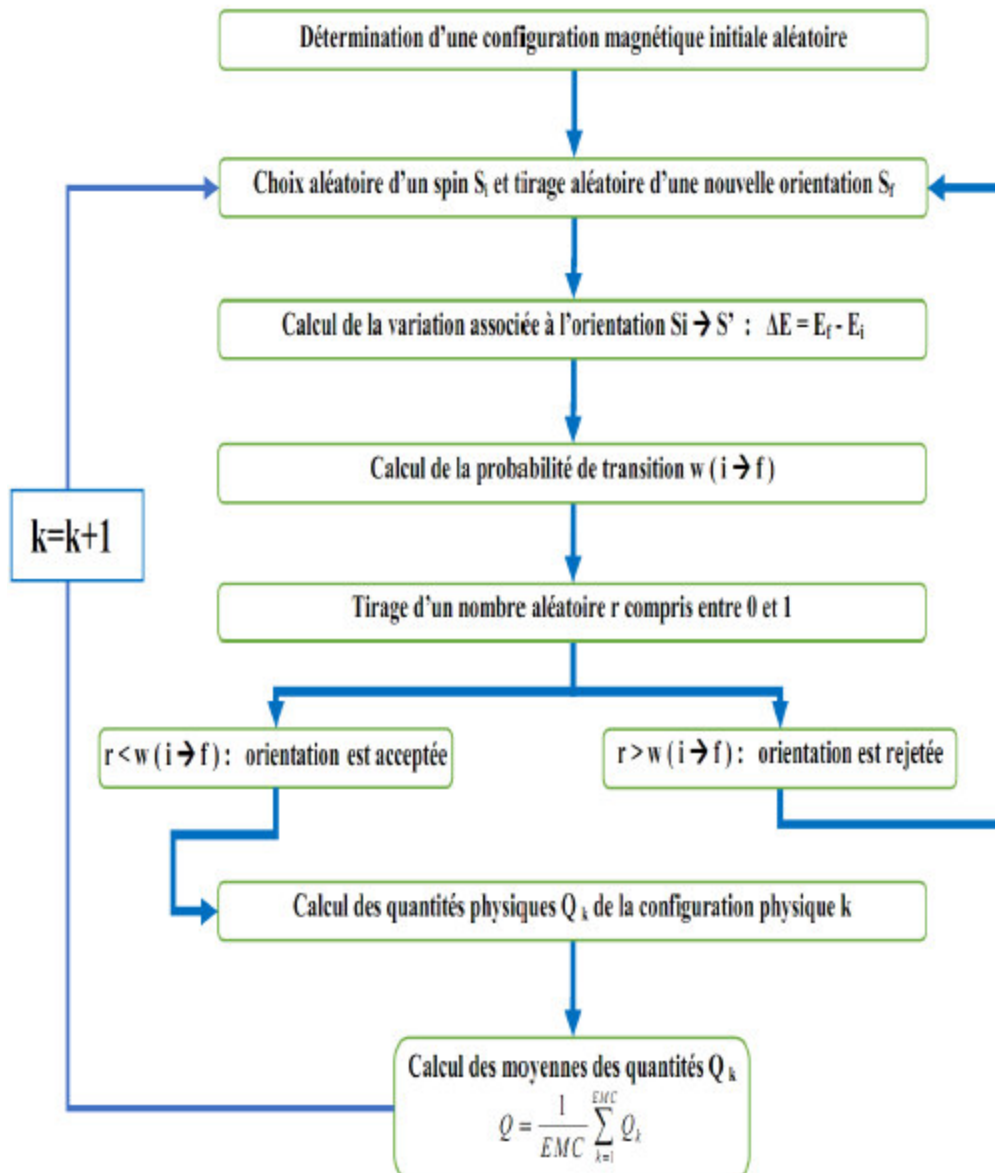
MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

B.2. Organigramme

Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham (Blaha P. S., 2001).



B.1. Organigramme de l'algorithme de Metropolis



Bibliographies

- A. Ahmad, S. M. ((2021)). Giant magnetocaloric effect in Co₂FeAl Heusler alloy nanoparticles. 54.
- A. Ahmad, S. M. ((2021)). Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe₂CoAl Heusler nanoalloy. 540 .
- A. Aryal, S. B. ((2020)). Mn₂FeSi : An antiferromagnetic inverse-heusler alloy. 823.
- A. Bhattacharya, V. B. ((2021)). Straintunable triple point fermions in diamagnetic rare-earth half-heusler alloys. 11.
- A. Hirohata, T. H.-F. ((2017)). Development of antiferromagnetic heusler alloys for the replacement of iridium as a critically raw material. 50.
- A. K. Nayak, M. N. ((2015)). Design of compensated ferrimagnetic heusler alloys for giant tunable exchange bias. 14.
- A. Kitanovski, J. T. ((2015)). Magnetocaloric Energy Conversion.
- A. Kitanovski, P. E. (September 2005). A Rotary Heat Exchanger Magnetic Refrigerator . Switzerland: International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux,.
- A. Lebouc, F. A. ((2005)). *Réfrigération magnétique*. Technique de l'Ingénieur.
- A. M. Tishin and Y. I. Spichkin. ((2003)). The Magnetocaloric Effect and its Applications.
- A. N. Khan, L. M.-R.-G. ((2023)). All-d-metal Ni (Co)-Mn (x)-Ti (x= Fe or Cr) heusler alloys : Enhanced magnetocaloric effect for moderate magnetic fields. 931.
- A. Planes, L. M. ((2009)). Magnetocaloric effect and its relation to shapememory properties in ferromagnetic heusler alloys. 21.
- A. Smith, C. R. ((2012)). Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices. 2.
- ALBERT WEINSTEIN, M. (1937). METHYL CHLORIDE (REFRIGERATOR) GAS POISONING. 108.
- AM, T. ((2002)). Hand book of magnetocaloric material. 91.
- Andrej Kitanovski, U. P. (2015). Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies. *International Journal of Refrigeration*, 288-298.
- B. Venkateswarlu, P. M. ((2016)). Magnetic and anomalous electronic transport properties of the quaternary heusler alloys Co₂ Ti_{1-x} Fe_x Ge. 407.
- B.F.Yu, Q. G. ((2003)). Review on research of room temperature magnetic refrigeration. 26.

- Balli., M. ((2007)). *Etude structurale et magnétique en vue de la mise en oeuvre de nouveaux matériaux à effet magnéto-calorique géant*. Grenoble I: Physique des matériaux, Université Joseph Fourier.
- Becke, A. D. ((1993)). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 1372-1377.
- Berg, B. A. ((2004)). *Markov Chain Monte Carlo Simulations and Their Statistical Analysis*. World Scientific.
- Binder, D. P. ((2009)). *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press.
- BK, P. ((1983)). *apparatus for measuring the magnetocaloric effect in metal specimens in pulsed up 0 to 8T*. Instrum Exp. Tech. N°26.
- Blaha, P. S. ((1990)). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. 59.
- Blaha, P. S. ((2001)). *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*.
- Blöchl, P. E. ((1994)). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. 49.
- Bos, R. J.-W. ((2021)). Advances in half-Heusler alloys for thermoelectric power generation . 2.
- Briggs, W. L. ((1995)). *The DFT: an owner's manual for the discrete Fourier transform*. Society for Industrial and Applied Mathematics.
- Brown, G. V. ((1976)). Magnetic heat pumping near room temperature. 47(8).
- Buschow, K. ((1977)). Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. 40.
- C. Colinet, P. J.-C. ((2014)). Nitride a material of technological interest : Ab initio calculations of phase stability and defects. 46.
- C. Kittel. (2005). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc.
- C. Leticia. ((2021)). Lecture Notes: Statistical Mechanics – Phase Transitions.
- C. Taussig, G. G. ((1986)). “Refrigeration based on magnetically active regeneration.
- C. Xie, H. Y. ((2022)). Magnetic Weyl and quadratic nodal lines in inverse-Heusler-based fully compensated ferrimagnetic half-metals. 6.
- C. Zimm, A. J. ((1998)). Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. 43 .
- C. Zimm, A. J. ((1998)). Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator. 43.
- Calm., J. M. (2008). The next generation of refrigerants. 31.

- Caneva, K. L. ((2005)). Discovery” as a site for the collective construction of scientific knowledge. 35.
- Coey, J. M. ((2010)). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- Crangle, F. H. ((1971)). Ferromagnetism in heusler-type alloys based on platinumgroup or palladium-group metals. 42.
- Crangle, J. ((2012)). *Solid-State Magnetism*. Springer.
- D. N. A. Baker, M. S.-J. ((2020)). Structural, magnetic, electronic and elastic properties of half-metallic ferromagnetism full-heusler alloys : Normal-Co₂TiSn and inverse-Zr₂RhGa using fp-lapw method. 240.
- D.M. Ceperly, B. J. ((1980)). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. 45.
- David, L. ((2021)). Lecture Notes: Statistical Mechanics 2 – Phase Transitions.
- De Freitas, N. A.-S. ((2001)). *Monte Carlo methods for neural networks*. In Sequential Monte Carlo methods in practice, Springer.
- Diaconis, P. S.-C. (s.d.). *What do we know about the Metropolis algorithm?* (1995): In Proceedings of the twenty-seventh annual ACM symposium on Theory of computing. ACM.
- Dineen, S. ((2016)). *The Schwarz Lemma*. Courier Dover Publications.
- Dirac, P. ((1929)). Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. 123.
- Dove, M. T. ((1993)). *Introduction to lattice dynamics*. Cambridge university press.
- Dufek, P. B. ((1995)). Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe. 75.
- El-Hana, B. H. ((2008).). Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation.
- Elkins, J. W. ((1999)). *Chlorofluorocarbons (CFCs)*. Récupéré sur <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/publicctn/elkins/cfcs.html>. 2
- Emsley, J. ((2011)). *Nature’s building blocks : an AZ guide to the elements*. USA: Oxford University Press.
- Farid., A. ((2008)). Etude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique base sur l'effet magnéto-calorique géant.
- Fournet, G. (1957). Prévisions de la température de curie pour différents types de réseaux. 18.
- Furman, S. K. ((1975)). Exact renormalization group exhibiting tricritical fixed point for a spin-one Ising model in one dimension. 11.
- G. Brown. ((1976)). Magnetic heat pumping near room temperature. 47.
- G.Urbain, P. a. ((1935)). Un nouveau métal ferromagnétique, gadolinium. 200.

- Gao, Q. Y. ((2006)). Experimental investigation on refrigeration performance of a reciprocating active magnetic regenerator of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 1274-1285.
- Geyer, C. J. ((1992)). Practical markov chain Monte Carlo.
- Giauque, W. F. ((1927)). Athermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute,” . 49.
- Gopal Br, C. R. ((1997)). *A sample translatory type insert for atomated magnetocaloric effect measurements*. Rev. Sci Instrum.
- Gshneider, V. a. ((1999)). Magnetocaloric effect from indirect measurements : heat capacity and magnetisation. 186.
- Guillou, F. (2011). *Différents matériaux à effet magnéto-calorique : Aspects fondamentaux et applicatifs*. BASSE NORMANDIE.
- Guyon, C. G. ((2011)). *Modélisation et statistique spatiales*. Springer.
- H. Takeya, V. K. ((1994)). New type of magnetocaloric effect: Implications on low-temperature magnetic refrigeration using an Ericsson cycle. 64.
- Haas, P. T. ((2009)). Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. 79.
- Hallas, S. M. ((2022)). Tutorial : a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the curie-weiss law. 5.
- Hartree, D. ((1928)). The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III. 89.
- Hirohata, C. F. ((2015)). Heusler alloys. 222.
- Huan., B. B. ((2013)). Ozone depletion and global warming : Case for the use of natural. 18.
- Huang, C.-H. ((2011)). *Rare earth coordination chemistry : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- I. Galanakis, P. D. ((2002)). Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. 17.
- J. K. Kawasaki, S. C. ((2022)). Full and half-heusler compounds. 47.
- J. Kudrnovsk`y, V. D. ((2013)). Anomalous hall effect in stoichiometric heusler alloys with native disorder : A first-principles study. 88.
- J. Romero Gómez, R. F. ((2013)). Magnetocaloric effect : A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. 17.
- J. Winterlik, G. H. ((2011)). Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn₂CoSn. 83.

- J.P. Perdew, A. Z. ((1981)). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. 23.
- J.P. Perdew, J. C. ((1992)). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. 46.
- J.P. Perdew, J. C. ((1993)). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. 48.
- J.P. Perdew, K. B. ((1997)). Erratum: Generalized gradient approximation made simple. 78.
- J.P. Perdew, P. J. ((1985)). Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. 55.
- J.P. Perdew, S. B. ((1996)). Generalized Gradient Approximation Made Simple. 77.
- Joule, J. ((1843)). On the calorific effects of magneto–electricity, and on the mechanical value of heat. 23.
- K. Elphick, W. F. ((2021)). Heusler alloys for spintronic devices : review on recent development and future perspectives. 22.
- K. Engelbrecht, C. R. ((2010)). Evaluating the effect of magnetocaloric properties on magnetic refrigeration performance. 108.
- K. Hayashi, M. E. ((2017)). Structural and thermoelectric properties of ternary full-heusler alloys. 46.
- K. Nagao, Y. M. ((2006)). Half-metallicity at the (110) interface between a full heusler alloy and gas. 73.
- K.A. Gschneidner Jr, V. P. ((1999)). Recent developments in magnetic refrigeration. 315.
- K.A. Gschneidner Jr., V. K. ((2005).). Rep. Prog. Phys. 68.
- Kalos, M. H. ((2008)). *Monte carlo methods*. John Wiley & Sons.
- Kato H, N. K. ((1991)). *Instrumentation for highly sensitive measurement of magnetocaloric effect : application to high T_c superconductors*. Cryogenics.
- Kobe, S. ((1997)). Ernst Ising—physicist and teacher. 88.
- Kohler, B. R. ((1995)). Frustrated H-induced instability of Mo (110). 75.
- Krasner-Khait., B. (Disponible en ligne en avril 2019). *Barbara Krasner-Khait*. Récupéré sur The impact of refrigeration.: <http://www.history-magazine.com/refrig.html>.
- Krauth, W. ((2006)). *Statistical Mechanics Algorithms and Computations*. Oxford University Press.
- Kresse, G. &. ((1999)). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. 59.

- Krishnamurthy, C. K. ((1992)). Extractive metallurgy of rare earths. 37.
- Kushwaha, A. C. ((2021)). A first-principles study of the structural, electronic optical, and vibrational properties for paramagnetic half-heusler compound TiIrBi by GGA and GGA+mbj functional. 27.
- L. Bainsla, A. M. ((2015)). Origin of spin gapless semiconductor behavior in cofecrga : Theory and experiment. 92.
- Lee, T. D. ((1952)). Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model. 87.
- Lejaeghere, K. B. ((2016)). Reproducibility in density functional theory calculations of solids. 351.
- Lykos, P. a. ((1963)). Discussion on the Hartree-Fock approximation. 35.
- M. Annaorazov, K. A. ((1992)). Alloys of the *FeRh* system as a new class of working material for magnetic refrigerators. 32.
- M. Balli, D. F. ((2014)). Negative and conventional magnetocaloric effects of a *MnRhAs* single crystal. 115.
- M. Blume, V. J. ((1971)). Ising Model for the Transition and Phase Separation in He3-He4 Mixtures. 4.
- M. Born, J. O. ((1927)). Zur Quantentheorie der Molekeln. 87.
- M. E. J. Newman et G. T. Barkema. ((2002)). *Monte Carlo Methods in Statical Physics*. Oxford University press.
- M.E. Wood, W. H. ((1985)). 25.
- MacDougall, W. F. ((1933)). Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of *Gd₂(SO₄)₃·8H₂O*. 43.
- Masrour, A. J. ((2020)). Magnetic properties of an olympicene structure: Monte carlo simulations. 541.
- Matte, D. ((2014)). *Effet magnéto calorique dans des couches minces de*. Sherbrooke, Québec, Canada: FACULTÉ DES SCIENCES.
- Mbulunge, M. H. (2021). *Giant Magnetocaloric effect and Magnetic Properties of selected Rare-Earth compounds*. Bellville, South Africa.
- Merton, R. K. ((1957)). Priorities in scientific discovery: A chapter in the sociology of science. 22.
- Metropolis, N. U. ((1949)). The Monte Carlo method. 44(247).
- N. A. Spaldin, M. m. ((2010)). *fundamentals and applications*. Cambridge university press.

- N. Kumar, C. S.-C. ((2016)). Observation of pseudo-two-dimensional electron transport in the rocksalt-type topological semimetal labi. 93.
- NaeemAbas, A. R. ((2018)). Natural and synthetic refrigerants, global warming : A. 90.
- Néel, L. ((1948)). Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. 12.
- Nichol, J. ((1860)). Comprising acoustics, astronomy, dynamics, electricity, heat, hydrodynamics magnetism, philosophy of mathematics, meteorology, optics, pneumatics, statics.
- O. Bretcanu, S. S. ((2005)). The influence of crystallised fe₃o₄ on the magnetic properties of coprecipitation-derived ferrimagnetic glass–ceramics. 1.
- Olivella, L. N. ((1997)). On the nature of the hypotheses in langevin’s magnetism. 47.
- P. Debye. ((1926)). Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tieferTemperatur. 386.
- P. Hohenberg, W. K. ((1964)). Inhomogeneous electron gas. 136.
- P. J. von Ranke, A. L. ((2000)). Phys. Rev. B . 63.
- P. Nehla, V. A. ((2019)). Magnetocaloric properties and critical behavior of Co₂Cr_{1-x}Mn_xAl Heusler alloys. 126.
- Pavlovic, J. M. ((1963)). The application of strain gages to magentocaloric measurements.
- Payne, M. C. ((1992)). Iterative minimization techniques for ab initio total -energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, Reviews of modern physics.
- Perdew, J. ((1991)). Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward. 172.
- Perdew, J. P. ((1996)). Generalized gradient approximation made simple. 77.
- Perreault, C. S. ((2022)). *Magnetic Ordering in the High-Pressure Phases of Rare Earth Elements Holmium and Dysprosium Revealed by Neutron Diffraction*. PhD thesis, The University of Alabama at Birmingham.
- R. Chellakumar, T. S. ((2023)). Soft ferromagnetic Cu₂MnAl full heusler alloy particles with high curie temperature for spintronics device applications. 36.
- R. Wróblewski, K. S. ((2016)). Magnetocaloric properties of stacked Ni₅₀Mn_{18.75x}Cu_{6.25+x}Ga₂₅ (x= 0; 0, 25; 0, 5) polycrystalline alloys. Torino, Italy : 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature.
- Ramakanth, W. N. ((2009)). *Quantum Theory of Magnetism*. Springer.
- Ramakanth, W. N. ((2009)). *Quantum Theory of Magnetism*. Springer.

- Ravichandran, R. A. (2023). Experimental studies of Cr₂NiAl half-metallic inverse heusler compound for spintronic applications. 34.
- Röhr, C. (s.d.). *Bandstrukturen v : Bandstruktur und eigenschaften*.
- S. B. Castor, J. B. ((2006)). Rare earth elements . 7.
- S. Blundell. ((2001)). *Magnetism in condensed matter*. Oxford: OUP Oxford.
- S. Datta, S. G. ((2021)). Magnetocaloric effect and critical magnetic behavior in Ni-rich Ni–Mn–Sn full heusler alloy. 127.
- S. L. Russek and C. B. Zimm. ((2006)). Potential for cost effective magnetocaloric air conditioning systems. 29.
- S. Mahana, U. M. ((2018)). *GdCrO₃*: A potential candidate for low temperature magnetic refrigeration. 51.
- S. Picozzi, A. C. ((2004)). Role of structural defects on the halfmetallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi heusler alloys. 69.
- S. Skaftouros, K. Ö. ((2013)). Generalized slater-pauling rule for the inverse heusler compounds. 87.
- S.H. Vosko, L. W. ((1980)). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. 58.
- Schwarz, K. A.-D. ((1990)). Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}. 42.
- Smith, A. ((2013)). Who discovered the magnetocaloric effect? Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat. 38.
- Spedding, F. H. ((1951)). The rare earths. 185.
- T. Graf, C. F. ((2011)). Simple rules for the understanding of heusler compounds . 39.
- T. Graf, F. C. ((2009)). Crystal structure of new heusler compounds. 635.
- T. Mizuno, Y. T. ((2008)). Transport and magnetic properties of cpp-gmr sensor with comnsi heusler alloy. 44.
- T. S.Kuhn. ((1962)). Historical structure of scientific discovery: To the historian discovery is seldom a unit event attributable to some particular man, time, and place. 136.
- Tezcan, C. &. ((2009)). A general approach for the exact solution of the Schrödinger equation. 48.
- The number of publications and citations concerning the “magnetocaloric effect”. (Accessed: 2022-01-30).
- Thompson, R. ((2012)). *Environmental magnetism*. Springer.

- TIWARI, M. (2022). *Mean-field theory for quantum spin systems*. Paris.
- V. Franco, J. B. ((2012)). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models,”. 42.
- V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, J. ((2001)). 90.
- V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, J. G. ((1997)). magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂). 78.
- Vitalij K. Pecharsky, K. A. ((1999)). Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 44-56.
- W. Kohn, L. S. ((1965)). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. 140.
- Weiss, P. ((1907)). L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. 6.
- Winkler, B. B. ((1996)). Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. 81.
- Wu, Z. &. ((2006)). More accurate generalized gradient approximation for solids. 73.
- Wu, Z. &. ((2006)). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 235116.
- Y. Miura, K. N. ((2004)). Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al : A first-principles study. 69.
- Yu, M.-H. P.-C. ((2007)). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. 308(2).

Résumé

La réfrigération magnétique est une méthode émergente de production de froid qui offre une alternative à l'utilisation traditionnelle de réfrigérants polluants. L'effet magnéto-calorique implique le refroidissement ou le réchauffement de certains matériaux en réponse à un champ magnétique. À cet égard, la caractérisation des matériaux magnéto-caloriques utilisés est une préoccupation majeure. Dans cette étude, nous avons utilisé différentes approches pour mieux comprendre les mécanismes qui sous-tendent les propriétés magnétiques de Ir_2EuSi et magnéto-caloriques de Rh_2SmIn Full-Heusler. Un modèle physique est proposé pour expliquer l'interaction magnétique au sein de ce matériau. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, les couplages d'échange et la stabilité de la phase magnétique dans le Rh_2SmIn et Ir_2EuSi ont également été étudiés afin de comprendre et de clarifier les diverses interactions magnétiques dans ce composé. Les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques ont été examinées à l'aide d'une simulation de Monte Carlo (MCS) basée sur le modèle d'Ising. La température de transition, le changement d'entropie magnétique et le pouvoir de refroidissement relatif (RCP) ont été calculés. D'après les résultats, Rh_2SmIn est un bon candidat pour les applications de réfrigération magnétique à haute température.

Mots clés : Applications magnéto-caloriques, Full-Heusler, DFT, couplages d'échange, simulation de Monte Carlo, RCP.

Abstract

Magnetic refrigeration is an emerging method of generating cold, offering an alternative to the traditional use of polluting refrigerants. The magnetocaloric effect involves the cooling or heating of certain materials in response to a magnetic field. In this regard, the characterization of the magnetocaloric materials used is of major concern. In this study, we used different approaches to better understand the mechanisms underlying the magnetic of Ir_2EuSi , Rh_2NdIn and magnetocaloric properties of Rh_2SmIn Full-Heusler. A physical model is suggested to explain the magnetic interaction within Rh_2SmIn this material. Utilizing the density functional theory, exchange couplings and magnetic phase stability in Rh_2SmIn and Ir_2EuSi have been attempted as well in order to understand and clarify the various magnetic interactions in this compound. The magnetic and magnetocaloric properties were examined with Monte Carlo simulation (MCS) based on the Ising model. The transition temperature, magnetic entropy change, and relative cooling power (RCP) were computed. According to the results, Rh_2SmIn is a good candidate to be used in magnetic refrigeration applications at high temperature.

Keywords : Magnetocaloric applications, Full-Heusler, DFT, Exchange couplings, Monte Carlo simulation, RCP.

ملخص

التبريد المغناطيسي هو وسيلة ناشئة لتوليد البرد، ويقدم بديلاً للاستخدام التقليدي للمبردات الملوثة. يتضمن التأثير المغناطيسي الحراري تبريد أو تسخين بعض المواد استجابةً للمجال المغناطيسي. وفي هذا الصدد، فإن توصيف المواد المغناطيسية الحرارية المستخدمة هو مصدر قلق كبير. في هذه الدراسة، استخدمنا طرقاً مختلفة لفهم الآليات الكامنة وراء الخصائص المغناطيسية والسرعات الحرارية المغناطيسية لـ Rh_2SmIn و Rh_2NdIn Full-Heusler و Ir_2EuSi بشكل أفضل. تم اقتراح نموذج فيزيائي لشرح التفاعل المغناطيسي داخل هذه المادة. تمت محاولة الاستفادة من نظرية الكثافة الوظيفية، واقتراحات التبادل واستقرار الأطوار المغناطيسي في Rh_2SmIn و Ir_2EuSi أيضاً من أجل فهم وتوضيح التفاعلات المغناطيسية المختلفة في هذا المركب. تم فحص الخواص المغناطيسية باستخدام محاكاة مونت كارلو (MCS) بناءً على نموذج Ising. تم حساب درجة الحرارة الانتقالية، وتغير الإنتروبيا المغناطيسية، وقوة التبريد النسبية (RCP). وفقاً للنتائج، يعتبر Rh_2SmIn مرشحاً جيداً لاستخدامهما في تطبيقات التبريد المغناطيسي عند درجات الحرارة العالية.

الكلمات المفتاحية: تطبيقات السرعات الحرارية المغناطيسية، نظرية الكثافة الوظيفية، قارنات التغيير، حساب مونت كارلو، كامل هوسلر، قوة التبريد النسبية.

MAGNETOCALORIC EFFECT IN FULL-HEUSLER Rh_2SmIn COMPOUND BASED ON RARE EARTHS USING DFT AND MONTE CARLO STUDIES

N.N. Koudjeti^{1,*}, B.N. Brahmi¹, Y. Kaddar², A. Zair¹, S. Bekhechi¹, A. Benyoussef²

¹Laboratory of Theoretical Physics, Faculty of Sciences, University Abu bekr Belkaid, B.P. 119,
13000, Tlemcen, Algeria

²Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCScl), Faculty of Sciences,
Mohammed V University of Rabat, B.P. 1014, Morocco

Article Info	Abstract
<p><i>Received: 24.10.2023</i> <i>Accepted: 14.11.2023</i></p> <p>Keywords: Magnetocaloric applications, Full-Heusler, DFT, Exchange couplings, Monte Carlo simulation, RCP</p>	<p>Magnetocaloric refrigeration is an integral part of technology and is under constant investigation. In this regard, the characterization of the magnetocaloric materials used is of major concern. In this study, we used different approaches to better understand the mechanisms underlying the magnetic and magnetocaloric properties of Rh_2SmIn Full-Heusler. A physical model is suggested to explain the magnetic interaction within this material. Utilizing the density functional theory, exchange couplings and magnetic phase stability in Rh_2SmIn have been attempted as well in order to understand and clarify the various magnetic interactions in this compound. The magnetic and magnetocaloric properties were examined with Monte Carlo simulation (MCS) based on the Ising model. The transition temperature, magnetic entropy change, and relative cooling power (RCP) were computed and found to be in good agreement with experimental evidence. According to the results, Rh_2SmIn is a good candidate to be used in magnetic refrigeration applications at high temperature.</p>

1. Introduction

Refrigeration technology is becoming a necessity in our modern society. Where the choice of the best refrigeration technology depends on the environmental compatibility and energy efficiency. Until now the vapor compression refrigerators have been mainly used for cooling applications [1, 2, 3, 4]. However, the compressing and expanding processes of gas in these refrigerators are not very efficient due to the refrigeration accounts for 25% of residential and 15% of commercial power consumption. In addition, the usage of gases such as chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) are harming our living environment [5]. In this

regard, magnetic refrigeration (MR) technology, based on the magnetocaloric effect (MCE) is destined to become a very competitive cooling method because of its high energy efficiency and the absence of ozone-depleting gases, compared to conventional refrigeration based on vapor compression [1].

Over the last few years, much attention has been devoted to the discovery of materials that can be exploited for magnetocaloric applications, such as intermetallics and rare earths. Heusler alloys represent intermetallic compounds with amazing physical properties. These alloys include more than 1500 compounds with magnetoelectronic (ME), magnetocaloric effect (MCE) [6, 7, 8, 9], magnetoresistance (MR), magneto-strain [10], exchange bias (EB) [11], magneto-optic (MO) [12] and elastocaloric effect (eCE) [13].

Heusler alloys are intermetallic compounds with the general formula XYZ , where X , Y , and Z are different elements in the periodic table [14]. They have attracted significant interest in recent years because of their interesting electronic and magnetic properties. The origin of the name Heusler is due to Fritz Heusler, who first synthesized these compounds in the 1903s [15]. Full-Heusler alloys have a cubic structure with the space group $Fm\bar{3}m$ ($N^{\circ}225$) [16] and are known for their excellent thermoelectric, magnetic [17, 18], magnetocaloric [19, 20, 21, 22].

That is why research in recent years has focused on the study of Heusler alloys as potential magnetocaloric materials for magnetic refrigeration. Several studies have reported very interesting results for Full-Heusler alloys, considered a promising platform for magnetocaloric applications, as expressed in Roy and al. (2021) [23]. These authors investigated the magnetic and magnetocaloric properties of several Full-Heusler alloys and found that they exhibit significant magnetocaloric effects and high magnetic ordering temperatures, which allows them to be suitable for magnetic refrigeration, providing very promising results in this regard.

Other results with respect to the magnetocaloric properties of a Full-Heusler alloy revealed a large magnetocaloric effect, making it a potential candidate for magnetic refrigeration applications (Li and al. 2019) [24]. In this study, theoretical methods were used to investigate the magnetic and magnetocaloric properties of the alloy.

Many research initiatives have been devoted recently to the properties of all types of Heusler alloys Ni_2MnGa [25], $Ni-Mn-Ga$ and $Ni-Mn-Co-Sn$ [26] and $Ni_{43}Mn_{46}S_{n_{11-x}}Ti_x$ [27] with the objective of discovering various properties for the different applications mentioned above. In this paper, we are interested in the Full-Heusler Rh_2SmIn compound by studying the magnetocaloric effect with DFT and Monte Carlo simulations. The paper is organized as follows: Section 2 contains the computational details. In Section 3, we provide the results and

discussion of our simulation, and we conclude in Section 4.

2. Computational details

In our work, we are more inclined to investigate the magnetic properties of Rh_2SmIn . In fact, the magnetic moment of the titled compound is mainly due to the rare earth metal samarium (Sm). This atom has a spin of $S = \frac{5}{2}$ with values of : $\pm \frac{5}{2}$, $\pm \frac{3}{2}$, $\pm \frac{1}{2}$. To accurately predict the calculated close coupling parameters (J), we used the available data of Rh_2SmIn material from the quantum materials (OQMD) database. The structure of Rh_2SmIn adopts a space group of $Fm\bar{3}m$ as prototype ($L2_1$) Full-Heusler Cu_2MnAl , see table 1.

Table 1. Parameters values of Rh_2SmIn compound

Crystal structure	Values ^a
Space group	$Fm\bar{3}m$ (space groupe N°225)
Cell parameters	$a=b=c=6.705$ (Å) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

^aSource: <https://oqmd.org/materials/entry/450181>

To present the magnetocaloric effect in our compound, we use the Ising Hamiltonian to describe the system:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - g \mu_B B \sum_i S_i \quad (1)$$

When a magnetic material is subjected to a sufficiently high magnetic field, the magnetic moments of the atoms become reoriented. If the magnetic field is applied adiabatically, the temperature of the material rises, and if the magnetic field is subsequently removed, the temperature decreases. This warming and cooling in response to the application and removal of an external magnetic field is called the MCE which is directly related to both the magnetic entropy change and the adiabatic temperature change. It is important to understand the relationship between these two quantities.

To perform the study of the magnetic properties and magnetocaloric behaviors of this alloy, we need to calculate the magnetization and the internal energy of this system. M is given by:

$$M = \frac{1}{N} \sum_i S_i \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{N} \langle H \rangle \quad (3)$$

The change of entropy (S) of a magnetic material upon the application of a magnetic field (H) is related to magnetization (M) with respect to temperature (T) through the thermodynamic Maxwell relation:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (4)$$

The magnetic entropy change, $\Delta S_M(T,B)$ is given by [29]:

$$\Delta S_M(T,B) = S_M(T,B) - S_M(T,0) = \int_0^B \left(\frac{\partial M(T,B)}{\partial T}\right)_B dB \quad (5)$$

In simple cases, the magnetic cooling efficiency of a magnetocaloric material could be evaluated by considering the magnitude of ΔS_M and its full-width at half-maximum (δT_{FWHM}) as follows [30]:

$$RCP = -\Delta S_M(T,B) \times \delta T_{FWHM} \quad (6)$$

which stands for the so-called relative cooling power (*RCP*) based on the magnetic entropy change.

3. Results and discussions

The total and partial magnetic moments of different elements constituting *Rh₂SmIn* full Heusler are presented in Table 3. Such results are obtained by using the DFT method implemented in the wien2k code [31]. In fact, the samarium atoms defined the magnetic character in *Rh₂SmIn*. They occupied the middle of the edges and the center of the cubic unit cell. The *Wyckoff* positions of *Rh₂SmIn* are shown in Table 2.

$$E_{AFM} = J \frac{ZS^2}{2} - BS \quad (7)$$

$$E_{FM} = -J \frac{ZS^2}{2} - BS \quad (8)$$

where E_{AFM} and E_{FM} are the energies of antiferromagnetic and ferromagnetic configurations, respectively. The number of the first nearest Sm neighbors atoms is equal to ($Z = 12$), whereas, the electronic number of the rare earth element Samarium is ($Z_e = 62$) with an electronic configuration of $[Xe]4f^66s^2$. The latter holds only 59 electrons $[Xe]4f^5$. Thus, in this

configuration, Sm^{3+} has, according to Hund's rule, a spin $S=5/2$. Our calculated values of E_{AFM} and E_{FM} are, respectively, $-207108.77403786 \text{ Ry}$ and $-207108.78287137 \text{ Ry}$.

Table 2. Final positions [28]

Species	Positions			Charge
	X	Y	Z	
In	0.2500	0.2500	0.2500	11.406
Rh	0.0000	0.0000	0.0000	7.939
Rh	0.5000	0.5000	0.5000	7.939
Sm	0.7500	0.7500	0.7500	9.011

To obtain J , we used a combination between equations 7 and 8:

$$J = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{ZS^2} \quad (9)$$

The estimated value of the exchange parameter is $J = 1.601 \text{ meV}$.

Table 3. Magnetic moments

Elements	Magnetic moments (μ_B)
μ_{In}	0.139
μ_{Rh}	-0.130
μ_{Sm}	5.323
μ_{In}	-0.010
μ_{Total}	5.191

The numerical results given below were performed using Monte Carlo simulation [33] and the Hamiltonian of our system is given by equation (1), including the calculated exchange coupling J .

Figure 1 shows the magnetization M and the susceptibility χ as a function of temperature with $B = 0 \text{ (T)}$. It is observed that at zero temperature, the magnetization M reaches the maximum value of $M = 2.5$ (we note that spins take the value of $5/2$ in all states). When the temperature increases, the magnetization decreases continuously to reach zero at the Curie temperature $T_c = 543\text{K}$. The system thus, undergoes a second-order phase transition from the

ferromagnetic to the paramagnetic phase. In this figure, the magnetic susceptibility curve shows a peak corresponding to the Curie temperature T_c .

Next, in order to study the size effect (L), the simulations were performed with different values of $L \times L \times L$. Our calculations are done on a finite size set ranging from $L = 8$ to $L = 48$ for any lattice. Periodic boundary conditions were also used to approximate a realistic system. The magnetization M is shown in figure 2 for different sizes of our system as a function of temperature K . We can observe that the behavior of the magnetization is more susceptible to increasing with system size, and converges to zero at critical temperatures. The size effect is clearly shown while the second order transition occurs. Furthermore, the susceptibility in figure 3 increases with the rise of lattice size, reaching a maximum at the transition temperature.

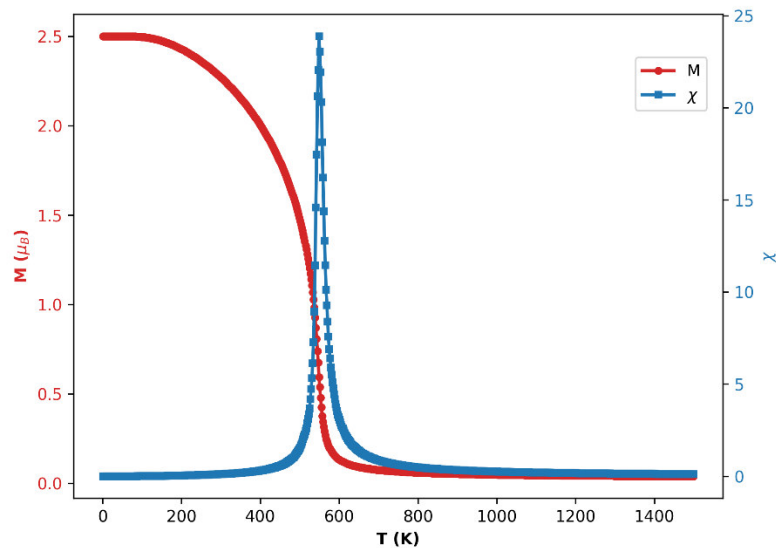


Figure 1. Magnetization M and Susceptibility χ versus the temperature of the full-Heusler Rh_2SmIn

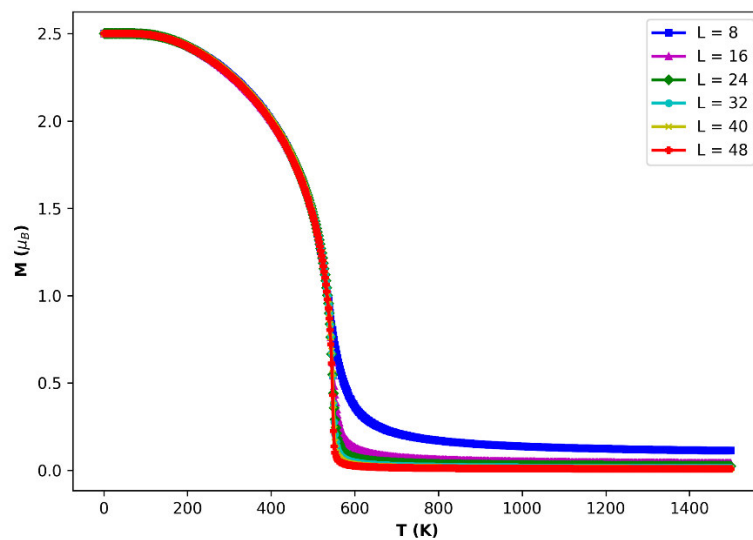


Figure 2. Size effect of Magnetization of the full-Heusler Rh_2SmIn versus the temperature

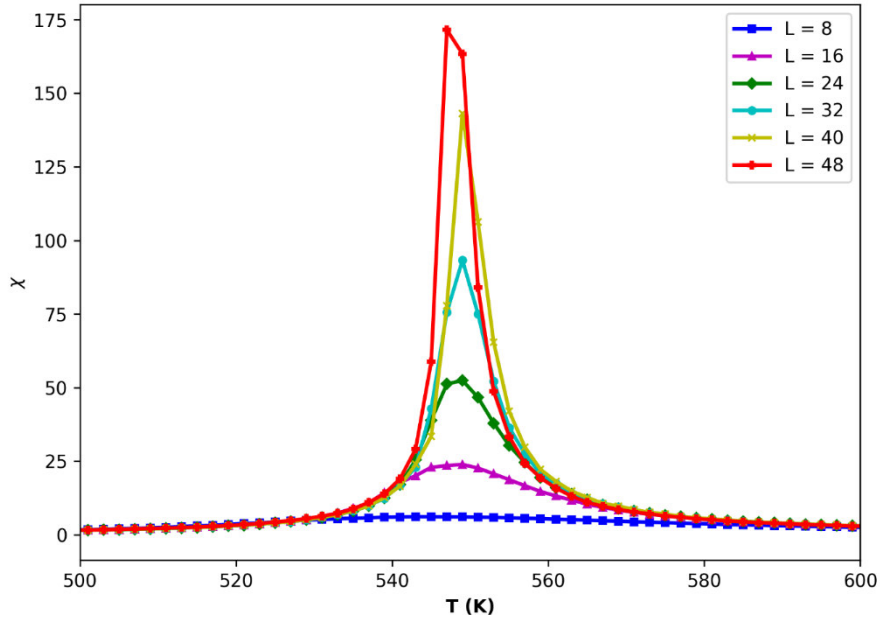


Figure 3. Size effect of Susceptibility in full-Heusler Rh_2SmIn versus the temperature

Thus, in order to evaluate the magnetocaloric effect in Rh_2SmIn , the entropy changes were calculated for various magnetic fields from 1T to 6T with a step of 1T. This one is shown in figure 4 for system size $L = 16 \times 16 \times 16$. For a magnetic field of 6T, it is clearly seen that the entropy mutation is maximal at -4.6 J/kg.K around 543K. This maximum value grows with an augmentation of the magnetic field B . As well, for cooling applications, a material exhibiting a wide peak of $-\Delta S_M$ is much better than a material exhibiting a sharp peak of magnetic entropy change. The wide temperature distribution materials are favored for MC applications [34]. In the figure's inset, it can be observed that the change in entropy ΔS_M exhibits a wide peak around T_c . This behavior makes Rh_2SmIn more suitable for magnetic cooling, whereas the narrower peak in ΔS_M stipulate a less favorable situation for magnetic cooling properties. Within this context, we are comparing different experimental values of magnetic entropy change for other compounds from the Heusler family. This comparison is displayed in Table 4. We note that ΔS_M of Rh_2SmIn is better compared with $Co_2Cr_{0.25}Mn_{0.75}Al$ [35] and close to Fe_2CoAl [36] but our T_c is lower than all of them. The properties of compounds gathered in Table 4 reveal that a giant magnetocaloric effect was obtained by Co_2FeAl [37] Heusler, hencefor, a sharp peak in ΔS_M was identified at high T_c , which induces less effectiveness and low efficiency, particularly in magnetic refrigeration. According to Table4, the value of ΔS_M of the $Co_2Cr_{0.25}Mn_{0.75}Al$ is less than that found for Rh_2SmIn . However, the RCP values are closer to our result. On the other side, Rh_2SmIn has a weaker ΔS_M , but a higher RCP than Fe_2CoAl . From the point of view

of the T_c value, our investigated compound exhibits a closer temperature to the ambient one, which makes it more favorable for cooling refrigeration.

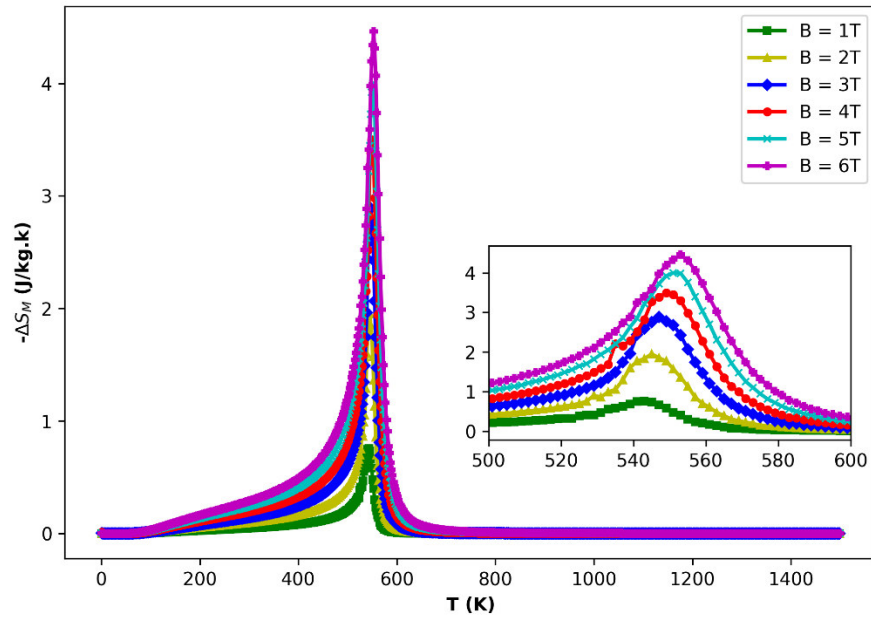


Figure 4. Magnetic entropy change for an external field ranging from 1T to 6T of Rh_2SmIn

Table 4. Comparison of Rh_2SmIn with other compounds

Compounds	$-\Delta S_M$ (J/K.kg)	Applied magnetic field (T)	RCP (J/kg)	T_c (K)	Phase transition
Rh_2SmIn	4.46	6	163.4	543	Second order [This work]
Fe_2CoAl	2.45	2	44	830	Second order [36]
$Co_2Cr_{0.25}Mn_{0.75}Al$	3.5	9	285	720	Second order [35]
Co_2FeAl	15	1.4	89	1261	Second order [37]

The maximum susceptibility in figure 5 decreases markedly with increasing magnetic field. A slight shift is also shown in the position of susceptibility peaks, which occurs when B is raised. This means that T_c increases slightly as a function of B.

Based on equation (5), it is obvious that the variation of the magnetic entropy depends closely on the derivative of magnetization. In figure 6 -a), we illustrate the variation of the magnetic entropy according to the magnetic field exerted. We can see that ΔS_M rises with the growth of B, taking respectively the following values for B = 1, 2, 3, 4, 5, and 6T $\Delta S_M = 0.75, 1.95, 2.89, 3.5, 4.00, \text{ and } 4.46$ J/kg.K. Figure 6 -b) represents the relative cooling power (RCP) as a function of magnetic field, which is the most interesting parameter to evaluate potential magnetic refrigeration technologies. We find that the RCP increases rather linearly with increasing magnetic field, reaching a value of 169.97 J/kg. This linear variation of RCP as a

function of applied magnetic field was also observed in other works on compounds with ferromagnetic behavior, indicating significant heat conversion in the magnetic refrigeration cycle. This specific increasing nature of ΔS_M and RCP with B, along with the broader working temperature range, would be suitable for Ericsson-cycle refrigeration applications [38]. Hence, harnessing the magnetic and magnetocaloric properties of Rh_2SmIn Heusler alloy can be useful not only for spintronics, but also for magnetic refrigeration technology [39].

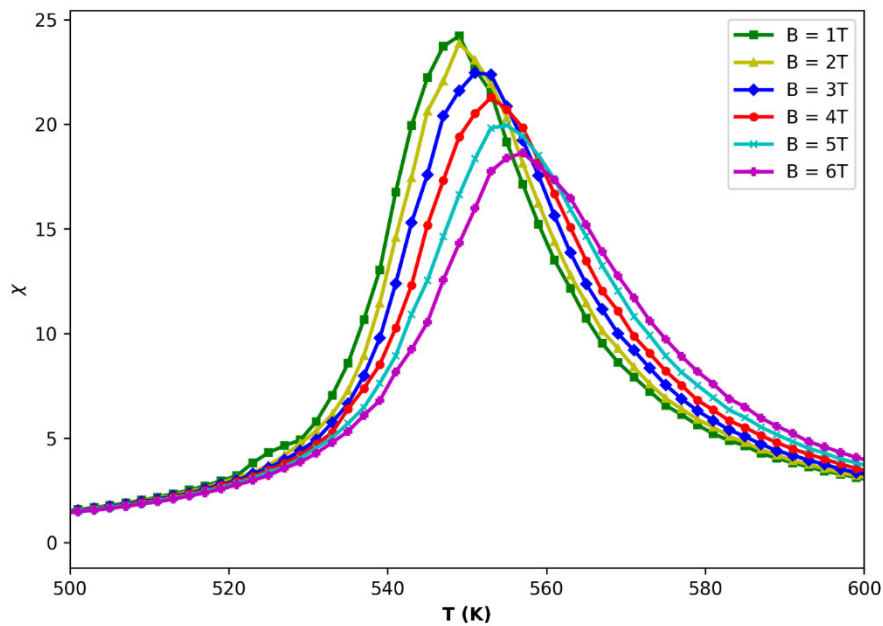


Figure 5. Magnetic contribution to the susceptibility χ of Rh_2SmIn

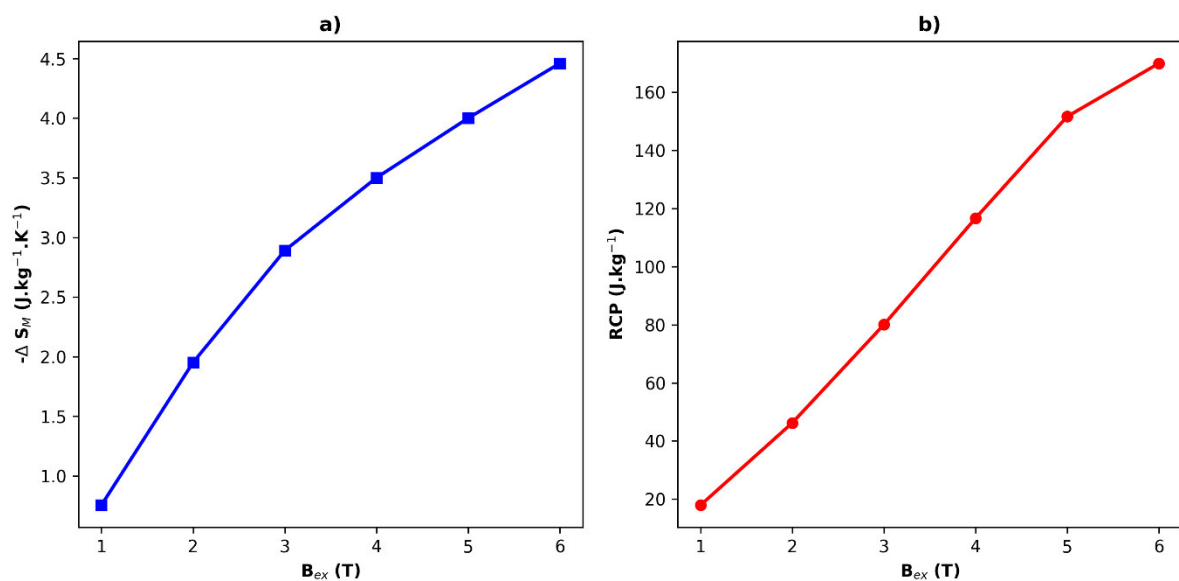


Figure 6. a) Maximum of the magnetic entropy change for different value of magnetic field of Rh_2SmIn and b) Relative cooling power RCP versus external magnetic field of Rh_2SmIn

4. Conclusion

In this work, we report a theoretical study of the magnetic behavior and magnetocaloric effect of Rh_2SmIn material by using both DFT and Monte Carlo simulations. Our results show that the magnetic properties are due mainly to samarium ions. Moreover, the most stable phase is ferromagnetic, with an exchange coupling of $J = 1.601$ meV. According to the deduced value of J , we performed Monte Carlo simulations and proved that the alloy shows a second order phase transition at a critical temperature around $T_c = 543$ K. The maximum entropy change was obtained near Curie temperature equal to -4.46 J/K.kg under a magnetic field variation of 6 T. While the corresponding RCP reaches a value of 169.97 J/kg. According to our results, Rh_2SmIn is a good candidate for magnetic cooling at high temperatures. We believe that this theoretical study can provide a foundation for experimentalists to invest in this compound and further, explore its potential for achieving excellent MCE.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Laboratory of Theoretical Physics (LPT), for providing favorable conditions for the simulations, and data analysis. Professor Abdeljalil Rachadi (Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCScI), Mohammed V University of Rabat, Morocco) is gratefully acknowledged for his significant contribution and fruitful discussions.

References

- [1] D. Guo, L. M. Moreno-Ramirez, Jia-Yan Law, Y. Zhang, V. Franco, *Excellent cryogenic magnetocaloric properties in heavy rare-earth based $HRENiGa_2$ ($HRE = Dy, Ho, \text{ or } Er$) compounds*, Science China Material 66(1) (2023) 249–256
- [2] B.G. Shen, J.R. Sun, F.X. Hu, H.W. Zhang, Z.H. Cheng, *Recent progress in exploring magnetocaloric materials*, Advanced Materials 21(45) (2009) 4545–4564
- [3] Y. Zhang, *Review of the structural, magnetic and magnetocaloric properties in ternary rare earth Re_2T_2X type intermetallic compounds*, Journal of Alloys and Compounds, 787 (2019) 1173–1186
- [4] J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramirez, J.S. Blazquez, V. Franco, A. Conde, *Gd+GdZn biphasic magnetic composites synthesized in a single preparation step: Increasing refrigerant capacity without decreasing magnetic entropy change*, Journal of Alloys and Compounds, 675 (2016) 244–247
- [5] M.H. Phan and S.-C. Yu, *Review of the magnetocaloric effect in manganite materials*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308(2) (2007) 325–340

- [6] A. Lebouc, M. Almanza, J. P. Yonnet, U. Legait, J. Roudaut, *Réfrigération magnétique etat de l'art et développements récents*, in 'Symposium de Génie Electrique 2014' (2014)
- [7] R. Chellakumar, T. S. Deiva Malar, A. N. Rawther, K. Ravichandran, *Soft ferromagnetic Co₂MnAl full Heusler alloy particles with high curie temperature for spintronics device applications*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 36 (2023) 547–557
- [8] L. Qin, Y. Li, X. Zhang, L. Li, *Tunable magnetic properties and magnetocaloric response of Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiGe alloys by heat treatments*, Solid State Communications, 353 (2022) 114885
- [9] G. Kadim, R. Masrour, A. Jabar, E.K. Hlil, *Room-temperature large magnetocaloric, electronic, and magnetic properties in La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ manganite: Ab initio calculations and Monte Carlo simulations*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 573 (2021) 125936
- [10] Z.Y. Wei, E.K. Liu, Y. Li, X.L. Han, Z.W. Du, H.Z. Luo, G.D. Liu, X.K. Xi, H.W. Zhang, W.H. Wang, G. H. Wu, *Magnetostructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all-d-metal heusler alloys*, Applied Physics Letters, 109(7) (2016) 071904
- [11] S. Arumugam, S. Ghosh, A. Ghosh, U. Devarajan, M. Kannan, L. Govindaraj, K. Mandal, *Effect of hydrostatic pressure on the magnetic, exchange bias and magnetocaloric properties of Ni_{45.5}Co₂Mn_{37.5}Sn₁₅*, Journal of Alloys and Compounds, 712 (2017) 714–719
- [12] F. Hosseinzadeh, A. Boochani, S. Mohammad Elahi, Z. Ghorannevis, *GdPtBi heuslerene: mechanical stability, half-metallic, magneto-optic, and thermoelectric properties by DFT*, Philosophical Magazine, 102(10) (2022) 887–901
- [13] Yi Shen, Z. Wei, W. Sun, Y. Zhang, E. Liu, J. Liu, *Large elastocaloric effect in directionally solidified all-d-metal heusler metamagnetic shape memory alloys*, Acta Materialia, 188 (2020) 677–685
- [14] C. Felser and A. Hirohata, *Heusler alloys. Properties, Growth, Applications*, Springer, (2015) DOI <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8>
- [15] F. Heusler, W. Starck, E Haupt, *Magnetisch-chemische studien*, Verh. Dtsch. Phys. Ges, 5 (1903) 219–232.
- [16] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, *Simple rules for the understanding of heusler compounds*, Progress in solid state chemistry, 39(1) (2011)1–50
- [17] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida, *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*, Nature, 439(7079) (2006) 957–960
- [18] Y. Kaddar, H. Zaari, A. Rachadi, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Balli, *Theoretical study of the electronic structure, magnetic and magnetocaloric properties of the DyMn₂O₅ multiferroic*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 530 (2021)167890

- [19] A. Aryal, A. Quetz, S. Pandey, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Magnetocaloric effects and transport properties of rare-earth ($R=La, Pr, Sm$) doped $Ni_{50-x}R_xMn_{35}Sn_{15}$ Heusler alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 717 (2017) 254–259
- [20] P. Xu, L. Hu, Z. Zhang, H. Wang, L. Li, *Electronic structure, magnetic properties and magnetocaloric performance in rare earths (RE) based Re_2BaZnO_5 ($RE= Gd, Gy, Ho,$ and Er) compounds*, Acta Materialia, 236 (2022) 118114
- [21] N.A. De Oliveira and P. J. von Ranke, *Theoretical aspects of the magnetocaloric effect*, Physics Reports, 489(4-5) (2010) 89–159
- [22] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, L. Bahmad, *Characterization of the equiatomic quaternary heusler alloy $ZnCdRhMn$: structural, electronic, and magnetic properties*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 33 (2020) 3087–3095
- [23] T. Kihara, T. Roy, X. Xu, A. Miyake, M. Tsujikawa, H. Mitamura, M. Tokunaga, Y. Adachi, T. Eto, T. Kanomata, *Observation of inverse magnetocaloric effect in magnetic-field-induced austenite phase of Heusler alloys $Ni_{50-x}Co_xMn_{31.5}Ga_{18.5}$ ($x= 9$ and 9.7)* Physical Review Materials, 5(3) (2021) 034416
- [24] W. Zhu, Z. Zhu, D. Li, G. Wu, Li Xi, Q.Y. Jin, Z. Zhang, *Magnetization precession and damping in Co_2FeSi heusler alloy thin films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 479 (2019) 179–184
- [25] Y. G. Yildiz and G. D. Yildiz, *Modeling of the magnetization and magnetocaloric effect in Ni_2MnGa heusler alloy with the effective field theory*, Journal of Low Temperature Physics, 207(3-4) (2022) 171–180
- [26] V. Basso, C. P. Sasso, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, V. V. Khovaylo, *Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of $Ni-Mn-Ga$ and $Ni-Mn-Mo-Sn$ heusler alloys*, Physical Review B, 85(1) (2012) 014430
- [27] H. Wang, Y. Li, Y. Yao, J. Xu, Z. Han, Y. Fang, L. Zhang, C. Zhang, B. Qian, X. Jiang, *Effect of Ti doping on the phase transitions, magnetocaloric effect, and exchange bias in $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}Ti_x$ Heusler alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 498(2020) 166216
- [28] B. N. Brahmi, N. N. Koudjeti, S. Dergal, S. Bekhechi, R. Boudefla, H. Ez-Zahraouy, *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) (2018) 3091–3095
- [29] J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, J. J. Beato-López, J. A. Rodríguez-Velamazán, J. Sánchez-Marcos, C. Gómez-Polo, E. Cesari, *Giant direct and inverse magnetocaloric effect linked to the same forward martensitic transformation*, Scientific Reports, 7 (2017) 1–8
- [30] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, C.B. Zimm, *Recent developments in magnetic refrigeration*, Division of Construction and Functional Materials, 315 (1999) 69–76

- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. D. Marks, *WIEN2k - An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, revised edition WIEN2k 23.1 (Release 01/16/2023)
- [32] S. Amraoui, A. Feraoun, M. Kerouad, *Ab-initio and Monte Carlo studies of the multiferroic double perovskite Ba_2FeMnO_6* , *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 550 (2020) 124198
- [33] A. Jabar and R. Masrour, *Magnetic properties of an olympicene structure: Monte carlo simulations*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 541 (2020) 123377
- [34] K. Engelbrecht, C. R. H. Bahl, *Evaluating the effect of magnetocaloric properties on magnetic refrigeration performance*, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 123918
- [35] P. Nehla, V. Anand, B. Klemke, B. Lake, R. Dhaka, *Magnetocaloric properties and critical behavior of $Co_2Cr_{1-x}Mn_xAl$ Heusler alloys*, *Journal of Applied Physics*, 126 (2019) 203903
- [36] A. Ahmad, S. Mitra, S.K. Srivastava, A.K. Das, *Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe_2CoAl Heusler nanoalloy*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 540 (2021) 168449
- [37] A. Ahmad, S. Mitra, S.K. Srivastava, A.K. Das, *Giant magnetocaloric effect in Co_2FeAl Heusler alloy nanoparticles*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54 (2021) 385001
- [38] H. Takeya, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., J. O. Moorman, *New type of magnetocaloric effect: Implications on low-temperature magnetic refrigeration using an Ericsson cycle*, *Applied Physics Letters*, 64 (1994) 2739–2741
- [39] R. Wróblewski, K. Sielicki, M. Leonowicz, *Magnetocaloric properties of stacked $Ni_{50}Mn_{18.75x}Cu_{6.25+x}Ga_{25}$ ($x= 0; 0, 25; 0, 5$) polycrystalline alloys*, 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Torino, Italy (2016)