

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : **CENTRE D'ETUDES DOCTORALES- SCIENCES ET TECHNIQUES-(CeDoc-ST)**
Structure de Recherche : **Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires-(LaMCScl)**
Discipline : **Physique**
Spécialité : **Science des Matériaux**

Présentée et Soutenue le : 23 / 03/ 2024

Par :

Youssef CHARIF-ALAOUI

Etudes des propriétés magnétiques et magnétocaloriques des matériaux Anti-pérovskites Mn_3XY ($X= In, Ge, Sn$; $Y=C, N$) : Calcul ab-initio et Simulation Monte Carlo

Devant le JURY :

Abdallah EL KENZ	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Président
Abdelaziz MHIRECH	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Rapporteur/ Examineur
Abdelmadjid AINANE	PES, Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences de Meknès.	Rapporteur/ Examineur
Rachid AHL LAAMARA	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Rapporteur/ Examineur
Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Expert, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Examineur
Omar EL BOUNAGUI	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Examineur
Najim TAHIRI	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Co-Directeur de thèse
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023-2024

Dédicace

Ce rapport de thèse est dédié à la mémoire de mon regretté père, dont l'influence inestimable et le soutien indéfectible ont joué un rôle déterminant dans mon cheminement académique. Sa passion pour la connaissance et son engagement envers ma réussite ont profondément nourri mon parcours de recherche. En tant que source d'inspiration et de sagesse, il a façonné ma vision du monde et a renforcé ma volonté de poursuivre des objectifs académiques ambitieux.

Je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance envers ma mère, dont l'amour inconditionnel et la bienveillance ont constitué des piliers essentiels dans ma formation académique. Son constant encouragement, son soutien sans faille et sa capacité à m'inculquer des valeurs telles que la persévérance et l'engagement ont été des éléments cruciaux pour surmonter les défis de ma recherche doctorale. Son influence positive a créé un environnement propice à l'épanouissement de mes compétences et de ma curiosité intellectuelle.

Par ailleurs, j'aimerais reconnaître le rôle essentiel joué par mes frères tout au long de mon parcours académique. Leur présence constante, leur encouragement et leur engagement à mes côtés ont été une source de soutien précieuse. Leurs perspectives uniques, leurs conseils judicieux et leur compréhension profonde des enjeux de la recherche ont enrichi ma réflexion et m'ont aidé à progresser dans mon domaine d'étude.

Enfin, je souhaite dédier ce rapport de thèse à ma sœur, une personne exceptionnelle qui a été un pilier inébranlable dans mon cheminement académique. Sa force, sa détermination et sa capacité à me soutenir inconditionnellement ont été des facteurs clés

de ma réussite. Sa présence réconfortante et son engagement sans faille m'ont permis de surmonter les obstacles et de persévérer dans mes recherches.

À la mémoire de mon père, dont l'héritage intellectuel continue de m'inspirer, à ma mère pour son amour et son soutien inconditionnels, à mes frères pour leur présence constante et à ma sœur pour son engagement et son soutien indéfectibles, je dédie ce rapport de thèse. Leur impact profond sur ma formation académique et leur rôle essentiel dans ma réussite sont inestimables.

Remerciements

Au nom d'Allah, le Tout-Puissant, je tiens à exprimer ma reconnaissance pour la force et l'audace qu'il m'a accordée pour surmonter les défis inhérents à l'accomplissement de ma thèse de doctorat portant sur le domaine des matériaux physiques. La réalisation d'un tel travail nécessite un investissement considérable, c'est pourquoi je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué et soutenu mes efforts au cours de ces années de recherche.

J'ai eu le privilège d'effectuer ce travail au sein du Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires **LaMCS*I*** de l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, nos discussions enrichissantes et sa précieuse contribution à ce travail. Malgré les obstacles, j'ai eu la chance inestimable de bénéficier de sa guidance et de son soutien indéfectible.

Je remercie également Monsieur **Najim TAHIRI**, Professeur d'habilitation à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, qui a co-encadré cette thèse pour sa passion, son engagement et son aide précieuse tout au long de cette recherche.

J'aimerais par ailleurs exprimer ma sincère gratitude envers le comité de thèse pour avoir examiné mon travail avec minutie et pour leurs précieuses suggestions. En particulier, je souhaite remercier Monsieur **Abdallah EL KENZ**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, en tant que Président de ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **Abdelaziz MHIRECH**, distingué Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, pour sa contribution précieuse en tant que rapporteur et examinateur de ma thèse. Ses conseils éclairés et son expertise ont grandement enrichi mon travail de recherche.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **Abdelmadjid AINANE**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Université Moulay Ismaïl, Faculté des Sciences de Meknès. Son engagement et son examen attentif ont apporté une perspective critique à mon travail, contribuant ainsi à son amélioration.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, pour son rôle en tant que rapporteur et examinateur de ma thèse. Son expertise dans le domaine de la physique a été d'une valeur inestimable pour l'évaluation de mes recherches.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers Monsieur **Abdelilah BENYOUSSEF**, Expert et Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, pour son rôle en tant qu'examineur de mon rapport de thèse en physique. Sa contribution et son examen attentif ont été essentiels pour éclairer et renforcer la qualité de mon travail de recherche.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Monsieur **Omar EL BOUNAGUI**, Professeur d'Habilitation à l'Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, pour sa participation en tant qu'examineur de mon rapport de thèse. Son expertise et ses commentaires précieux ont grandement enrichi mon travail et ont été d'une aide précieuse dans ma démarche de recherche.

A la fin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes mentionnées, ainsi qu'envers tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail.

Résumé

La thèse présente une analyse approfondie des propriétés électroniques, magnétiques et magnétocaloriques des matériaux Mn_3InC , Mn_3GeC et Mn_3SnN , basée sur des méthodes théoriques telles que la Théorie de la Fonction de Densité (*DFT*) et la Simulation de Monte Carlo (*MCs*). Ces matériaux appartiennent tous à la famille des anti-pérovskites à base de Mn, en vue de leur potentiel d'application dans la réfrigération magnétique. Premièrement, elle met en évidence le comportement métallique des composés Mn_3InC et Mn_3GeC , caractérisés par la présence de l'élément magnétique Mn et des moments magnétiques spécifiques partiels ($2,48\mu B$ pour Mn_3InC et $1,03\mu B$ pour Mn_3GeC). Les analyses des densités d'états révèlent une transition magnétique de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique à des températures spécifiques. Les propriétés magnétocaloriques, notamment l'entropie magnétique (ΔS) et la puissance de refroidissement relative (*RCP*), révèlent des variations notables autour de ces transitions, positionnant ces matériaux comme de potentiels candidats pour la réfrigération magnétique. Pour Mn_3InC , les valeurs maximales de (ΔS_{mag}) et de la *RCP* atteignent respectivement 9.33J/kg.K et 655J/kg, tandis que pour Mn_3GeC , elles atteignent 10.93J/kg.K et 703.53J/kg. Deuxièmement, l'étude se concentre sur le composé Mn_3SnN , mettant en lumière ses propriétés électroniques métalliques et magnétocaloriques distinctes. Des variations significatives de l'entropie magnétique et de la *RCP* sont observées autour de la transition magnétique à des températures spécifiques, renforçant le potentiel de Mn_3SnN dans les applications de réfrigération magnétique. Pour Mn_3SnN , la transition magnétique se produit à $T_c = 480K$, et les valeurs maximales de (ΔS_{mag}) et de la *RCP* atteignent respectivement 19,382J/kg.K et 203,466J/kg. De plus, les propriétés thermoélectriques du Mn_3SnN sont étudiées, montrant un fort potentiel pour le refroidissement magnétique à des températures élevées, avec un facteur de puissance maximal (*PF*) de $2.92 \times 10^{10} Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$ à une température de 600K.

Mots-clés : Propriété magnétique ; Propriété magnétocalorique ; Des composés anti-pérovskites, Théorie de la fonction de densité ; Simulation de Monte Carlo (*MCs*).

Abstract

The thesis presents a thorough analysis of the electronic, magnetic, and magnetocaloric properties of Mn_3InC , Mn_3GeC and Mn_3SnN materials, based on theoretical methods such as Density Functional Theory (*DFT*) and Monte Carlo Simulation (*MCs*). These materials all belong to the Mn-based antiperovskite family, given their potential for application in magnetic refrigeration. Firstly, it highlights the metallic behavior of Mn_3InC and Mn_3GeC compounds, characterized by the presence of the magnetic element Mn and specific partial magnetic moments ($2,48\mu B$ for Mn_3InC and $1,03\mu B$ for Mn_3GeC). Analyses of the density of states reveal a magnetic transition from the ferromagnetic phase to the paramagnetic phase at specific temperatures. The magnetocaloric properties, particularly the magnetic entropy (ΔS) and relative cooling power (*RCP*), show notable variations around these transitions, positioning these materials as potential candidates for magnetic refrigeration. For Mn_3InC , the maximum values of (ΔS_{mag}) and *RCP* reach 9.33J/kg.K and 655J/kg, respectively, while for Mn_3GeC , they reach 10.93J/kg.K and 703.53J/kg. Secondly, the study focuses on the Mn_3InC compound, highlighting its distinct electronic, metallic, and magnetocaloric properties. Significant variations in magnetic entropy and *RCP* are observed around the magnetic transition at specific temperatures, reinforcing the potential of Mn_3SnN in magnetic refrigeration applications. For Mn_3SnN , the magnetic transition occurs at $T_c = 480K$, and the maximum values of (ΔS_{mag}) and *RCP* reach 19,382J/kg.K and 203,466J/kg, respectively. Additionally, the thermoelectric properties of Mn_3SnN are studied, showing a strong potential for magnetic cooling at high temperatures, with a maximum power factor of (*PF*) de $2.92 \times 10^{10} Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$ at a temperature of 600K.

Keywords : Magnetic property, Magnetocaloric property, Anti-perovskite compounds, Density Functional Theory, Monte Carlo Simulation (*MCs*).

Résumé détaillé

Les trois matériaux étudiés dans cette thèse appartiennent à la famille des anti-pérovskites à base de manganèse Mn . Il s'agit plus précisément de Mn_3InC , Mn_3GeC et Mn_3SnN . Ces matériaux ont une structure cristalline anti-pérovskite, c'est-à-dire une structure cubique à faces centrées où les atomes de manganèse Mn occupent les positions du sommet tandis que les atomes d'indium/germanium/étain et carbone/azote occupent les positions des faces et du centre respectivement. La thèse vise à caractériser les propriétés électroniques de ces trois composés à l'aide de calculs de structure de bandes électroniques. Celles-ci dépendent fortement de la nature des éléments substitués dans la structure. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont également étudiées, notamment à l'aide de mesures d'aimantation M en fonction de la température T et du champ magnétique appliqué h . On cherche à déterminer leur température de Curie T_c ainsi que leur aimantation à saturation M . Enfin, la thèse évalue le potentiel de ces trois anti-pérovskites à base de manganèse Mn pour des applications en réfrigération magnétique. Des mesures de l'effet magnétocalorique sont menées pour quantifier les variations d'entropie maximale (ΔS_m) et de température associées aux transitions de phase magnétiques T_c . L'objectif est de déterminer lequel de ces trois matériaux présente les meilleures performances magnétocaloriques, c'est-à-dire les plus grandes variations d'entropie maximale (ΔS_m) et de température, déterminantes pour leur efficacité en réfrigération magnétique. Des simulations théoriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les simulations de type Monte Carlo (MCs) ont été effectuées pour les composés Mn_3InC et Mn_3GeC . Ces méthodes révèlent un comportement métallique pour ces matériaux, indiquant une bonne conductivité électrique. De plus, des moments magnétiques importants ont été mis en évidence au niveau des atomes de manganèse, démontrant le caractère ferromagnétique des phases

à basse température. Pour Mn_3InC , les simulations *ab initio* (DFT) ont révélé un moment magnétique partiel significatif de $2,48\mu B$, principalement concentré sur les atomes de manganèse. Cette observation suggère un comportement ferromagnétique à des températures basses. Une analyse approfondie des densités d'états électroniques a mis en évidence une transition magnétique notable, avec une température critique mesurée à $T_c = 270K$. Les calculs de Monte Carlo pour les propriétés magnétocaloriques ont prédit une variation maximale d'entropie magnétique (ΔS_m) de $9.33J/kg.K$ et une puissance de réfrigération relative (RCP) atteignant $655J/kg$ autour de la température Curie T_c . Ces résultats offrent des perspectives prometteuses, bien que leur confirmation expérimentale soit encore nécessaire. En ce qui concerne Mn_3GeC , les simulations *ab initio* (DFT) ont montré un moment magnétique partiel plus faible, mesurant $1,03\mu B$, accompagné d'une température de Curie légèrement plus élevée, établie à $T_c = 335K$. Les calculs de Monte Carlo pour les propriétés magnétocaloriques ont estimé une variation d'entropie magnétique maximale (ΔS_m) de $10.93J/kg.K$ et une puissance de réfrigération relative (RCP) de $703.53J/kg$ dans la région de transition magnétique. Ces résultats suggèrent que Mn_3GeC pourrait être un candidat prometteur pour des applications dans le domaine magnétocalorique autour de $T_c = 335K$. Cependant, leur validation expérimentale reste cruciale pour confirmer leur potentiel pratique. Dans l'ensemble, ces études offrent un aperçu fascinant des propriétés magnétiques de Mn_3InC et Mn_3GeC , avec des implications potentielles dans divers domaines d'application.

L'étude s'est ensuite concentrée sur le matériau Mn_3SnN . Été approfondie par le biais de caractérisations structurales, magnétiques, électroniques et magnétocaloriques. Mn_3SnN cristallise dans une structure cubique de type Anti-perovskites. Les mesures magnétiques ont permis de déterminer un moment magnétique total de $8,33678\mu B$. Une transition ferromagnétique-paramagnétique est observée à une température de Curie $T_c = 480K$. Les propriétés de transport révèlent un comportement métallique. Des mesures de coefficient Seebeck et de conductivité électrique entre $300K$ et $600K$ ont donné un facteur de puissance maximal de $2.92 \times 10^{10} Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$ à $600K$, démontrant un fort potentiel thermoélectrique. Les mesures magnétocaloriques se sont concentrées sur la détermination des variations d'entropie magnétique maximale (ΔS_m) et du puissance de réfrigération relative (RCP) autour de T_c . Des calculs théoriques prévoient une $\Delta S_m = 19,382J/kg.K$ et un RCP= $203,466J/kg$, restant à être validés expérimentalement. Ces résultats mettent en évidence les propriétés remarquables de Mn_3SnN , à la fois pour des applications en réfrigération magnétique grâce à son effet

magnétocalorique important, mais aussi pour la thermoélectricité du fait de son fort facteur de puissance. Mn_3SnN apparaît donc comme un candidat prometteur pour ces deux domaines.

En conclusion, cette thèse a étudié théoriquement le potentiel de trois anti-pérovskites à base de manganèse (Mn) pour la réfrigération magnétique. Les calculs prédisent que ces matériaux présentent d'importantes variations d'entropie aux transitions de phase magnétiques, propriété exploitée en réfrigération magnétique. Cependant, ces résultats théoriques restent à valider expérimentalement. Des mesures de l'effet magnétocalorique sont nécessaires pour quantifier précisément les variations d'entropie et de température associées aux transitions dans ces trois matériaux. L'objectif est de déterminer lequel présente les meilleures performances magnétocaloriques, c'est-à-dire la plus grande capacité de réfrigération, afin de confirmer leur potentiel prometteur pour des applications en réfrigération magnétique à température ambiante, tel que prédit par la théorie. La validation expérimentale des propriétés magnétocaloriques de ces systèmes reste donc une étape clé pour conclure sur leur pertinence pour ce domaine technologique.

Table des figures

1.1	Le rôle des électrons dans le phénomène magnétique atomique.	10
1.2	Matériaux diamagnétiques en fonction de champ magnétique h	14
1.3	Les propriétés magnétiques des matériaux diamagnétiques selon : a) le champ et b) la température.	14
1.4	Le comportement des matériaux paramagnétiques sous l'effet d'un champ magnétique.	15
1.5	L'effet du champ magnétique et de la température sur les propriétés des matériaux paramagnétiques.	15
1.6	L'aimantation des matériaux ferromagnétiques sous l'effet d'un champ magnétique externe ou non.	17
1.7	la Susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique en fonction de la température.	18
1.8	l'ordre antiferromagnétique refroidi en dessous de la température de Néel ($T < T_N$).	19
1.9	le comportement de la susceptibilité en fonction de la température dans le contexte des matériaux Antiferromagnétiques.	20
1.10	Les alignements des moments dipolaires dans un matériau ferrimagnétique.	21
1.11	Le comportement de la susceptibilité en fonction de la température dans le contexte des matériaux ferrimagnétiques, ou ferrites.	21
1.12	(a) Exploration des Domaines dans les Solides Magnétiques. (b) Alignement des Spins dans un Domaine à M_s et $H_c = 0$. (c) Coercivité H_c selon le Diamètre des Particules D	23
1.13	Cycle d'hystérésis $M(H)$ d'un matériau ferromagnétique.	24
1.14	Alignement antiparallèle des moments magnétiques des matériaux ferromagnétiques lorsque les distances entre les atomes sont réduites. . . .	26
1.15	Alignement parallèle des spins.	26

1.16	Exploration de l'interaction de Super-échange à 180° entre Cations par un Anion. (a) Caractéristiques Antiferromagnétiques. (b) Comportement Ferromagnétique. (c) Interaction de Super-échange à 90° entre Cations et Anion : Propriétés Ferromagnétiques.	27
1.17	Interaction de double-échange.	29
1.18	fonctionnement d'un cycle de réfrigération magnétique qui exploite l'effet magnétocalorique <i>MCE</i>	32
1.19	Cycle Magnétocalorique Illustré : Effet avec/sans Champ Magnétique sur Système Magnétique. (a) Isotherme→(b) : (c)→(d), change d'entropie. (b) Adiabatique→(c) : (d)→(a), variation de température	33
1.20	Effet Magnétocalorique Amplifié dans un Matériau Ferromagnétique sous Deux Champs Magnétiques. Illustration de l'Influence de H_1 et H_2 ($H_2 > H_1$).	34
1.21	Lien entre la transition magnétique et le changement d'entropie.	37
1.22	Schéma présentant les différents paramètres thermodynamiques pour les transitions de phase magnétiques du premier et du deuxième ordre.	40
1.23	Variations maximales d'entropie en fonction de la température pour différentes classes de matériaux magnétocaloriques	43
1.24	(a) structure Anti-pérovskite de Mn_3XC ; $Pm - 3m$. (b) Structure ferromagnétique et (c) Antiferromagnétique de Mn_3XC	45
2.1	Le diagramme illustre le processus itératif utilisé pour résoudre les équations auto-consistantes de Kohn-Sham.	65
2.2	Réorganisation du code Wien2k : Une illustration de la structure organisationnelle du programme	73
2.3	Flux de Calcul des Propriétés Thermoélectriques Électroniques : Logiciels, Étapes et Résultats.	74
2.4	Le Poids de Boltzmann : Discernement des États Acceptés et Rejetés par Différence d'Énergie.	87
3.1	La structure cubique anti-pérovskite est adoptée par le composé Mn_3AC , où A peut représenter soit In (a), et Ge (b).	100
3.2	Variation de l'Énergie Totale concernant le Volume pour les composés Mn_3InC (a) et Mn_3GeC (b) basée sur l'Approximation GGA.	101

3.3	Structure de Bande de Mn_3InC avec Approximation GGA : (a) Spin Majoritaire, (b) Spin Minoritaire et (a') et (b') Superposition à Fermi ($T = 0K$).	103
3.4	Analyse électronique de la DOS totale du composé anti-pérovskite Mn_3InC à une température de $T = 0K$	104
3.5	Analyse électronique DOS Partiel de composer anti-pérovskites Mn_3InC a Température $T = 0K$	105
3.6	Variation de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température pour le composé Mn_3InC à champ magnétique $H = 0T$	106
3.7	Comportement d'entropie magnétique $ \Delta S_m $ de Mn_3InC en fonction de la température pour différents champs magnétiques $H = 1.0T$; $3.0T$ et $5.0T$	109
3.8	Changements du pouvoir de refroidissement relatif (RCP) en fonction de la force du champ magnétique H pour le Matériau anti-pérovskite Mn_3InC	110
3.9	Représentation de la structure de bande de Mn_3GeC avec l'approximation GGA, (a) Spin Majoritaire, (b) Spin Minoritaire Superposition au niveau de Fermi à $T = 0K$	112
3.10	Analyse électronique de la DOS totale du composé anti-pérovskite Mn_3GeC à une température de $T = 0K$	113
3.11	Analyse électronique de la DOS partielle de l'atome Mn dans le composé anti-pérovskite Mn_3GeC à une température $T = 0K$	114
3.12	Le comportement de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température de Mn_3GeC pour $h = 0T$	115
3.13	Changement d'entropie magnétique du composé Mn_3GaC en fonction de la température sous différents champs magnétiques de $1.0T$, $3.0T$ et $5.0T$	117
3.14	Influence du champ magnétique sur le Coefficient de Puissance de Réfrigération (RCP) du composé Mn_3GeC	119
4.1	(a) Structure cristalline et (b) Couplage des interactions de l'anti-pérovskite Mn_3SnN	132
4.2	Variation de l'Énergie Totale concernant le Volume pour le composer Mn_3SnN basée sur l'Approximation GGA.	134

4.3	Bandes électroniques : (a) spin-up et (b) spin-down dans le composé anti-pérovskite Mn_3SnN .	135
4.4	(a) Densité électronique totale des états (TDOS) et (b) Densité partielle des états (PDOS) de l'Anti-pérovskite $S Mn_3SnN$.	137
4.5	(a) Magnétisation (M) et (b) Susceptibilité (χ) en Fonction de la Température $T(k)$ de $SnMn_3N$ pour Différentes Valeurs de Champ Magnétique Appliqué ($h = 0T; 2T; 4T; 6T$).	138
4.6	(Cycle d'hystérésis du champ magnétique (M en μB) en fonction du champ magnétique externe (h en <i>Tesla</i>) pour différentes températures (T en K).	140
4.7	Évolution de l'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) du $SnMn_3N$ anti-pérovskite en réponse à diverses intensités du champ magnétique h .	142
4.8	Variations de potentiel de refroidissement relatif (RCP) en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué (h) associé de l'anti-pérovskite $SnMn_3N$.	143
4.9	Coefficient de Seebeck total (S_{Tot}), Seebeck pour le spin (S_{up}) et Seebeck pour le spin (S_{dn}) du composé anti-pérovskite Mn_3SnN .	146
4.10	Conductivité électrique totale (σ/τ), conductivité électrique (σ/τ) vers le haut (up) et conductivité électrique (σ/τ) vers le bas (Down) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN .	147
4.11	La conductivité thermique électronique κ_e/τ : (spin-up et Spin-Down) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN .	149
4.12	Conductivité Thermique de l'Anti-pérovskite Mn_3SnN : (a) Conductivité thermique du réseau (κ_L) et (b) de la Conductivité thermique Totale (κ).	150
4.13	Variation du facteur de puissance (PF) pour les états d'alignement (PF_{up}) et (PF_{dn}) dans les matériaux Mn_3SnN .	151

Liste des tableaux

1.1	Susceptibilité magnétique χ_m de quelques éléments à température ambiante	13
3.1	Représentation tabulaire des paramètres de réseau Expérimentaux et Optimisés pour le GGA.	102
3.2	Confrontation des températures critiques expérimentale et simulée de compose anti-pérovskite Mn_3InC	107
3.3	Paramètres $a(\text{\AA})$ et température de Curie T_c à $H=0.0$ T) ainsi le moments magnétiques de composer Mn_3GeC calculer par DFT.	116
4.1	Paramètres : $a(\text{\AA})$, Volume (v), Température Curie (T_C) et Moment Magnétique (m) de composer Mn_3SnN	134
4.2	Coefficient de Seebeck total (S_{Total}), Coefficient de Seebeck (S_{up}); Coefficient de Seebeck (S_{dn}) à la température ambiante (300 K) et à la température de la transition de phase (480 K) du composé Mn_3SnN . .	145
4.3	Les valeurs de conductivité électrique (σ/τ) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN en fonction de la température.	147
4.4	Les valeurs de conductivité thermique électronique (κ_e/τ) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN en fonction de la température.	148

Abréviations et nomenclature

CFC	Chlorofluorocarbures
HCFC	Hydrofluorocarbures
RM	Réfrigération magnétique
EMC	Effet magnétocalorique
GMR	Magnétorésistance géante
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
MCs	TMonte Carlo simulation
M	Aimantation
χ_m	Susceptibilité magnétique
μ	Perméabilité magnétique
μ_0	Perméabilité du vide
μ_r	Perméabilité magnétique relative
H	Champ magnétique
T_c	Température de Curie
T_N	Température de Néel
FM	Ferromagnétique
AF	Antiferromagnétique
PM	Paramagnétique
NTE	Expansion Thermique Négative
BOA	Approximation de Born-Oppenheimer
HF	Hartree-Fock
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	proximation du gradient généralisé
BOA	Approximation de Born-Oppenheimer

E_{xc}	TEchange-corrélation
LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées
APW	Ondes planes augmentées
SCF	Cycle de champ auto-consistant
BTE	Equation de transport de Boltzmann
PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof
RCP	Puissance de refroidissement relative
MR	Effet Magnéto-résistances
FP-LAPW	ndes planes augmentées linéarisées à potentiel complet
RMT	Rayon Muffin-Tin
NTE	Negative thermal expansion

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	iii
Résumé	vi
Abstract	vii
Résumé détaillé	viii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Abréviations et nomenclature	xvi
Introduction générale	1
1 Etude de base	7
1.1 Magnétisme	9
1.1.1 Introduction	9
1.1.2 Notions de base sur les matériaux magnétiques	9
1.1.3 Classement des matériaux magnétiques	13
1.1.3.1 Matériaux diamagnétiques	13
1.1.3.2 Matériaux paramagnétiques	14
1.1.3.3 Matériaux ferromagnétiques	16
1.1.3.4 Matériaux Antiferromagnétiques	18
1.1.3.5 Les Matières ferrimagnétiques ou ferrites	20
1.1.4 Formation de domaines et caractéristiques magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques	22
1.1.4.1 Cycle d’hystérésis magnétique	24

1.1.5	L'interaction d'échange magnétique	25
1.1.5.1	Interactions d'échange directes, indirectes	25
1.1.5.2	Interaction de super-échange	27
1.1.5.3	Interaction de double-échange	28
1.1.6	L'anisotropie magnétique	29
1.2	La réfrigération magnétique	30
1.2.1	Introduction	30
1.2.2	L'effet Magnétocalorique	32
1.2.3	Les fonctions thermodynamiques	34
1.2.4	L'entropie total, le changement d'entropie en fonction de tempé- rature.	37
1.3	Les matériaux magnétocaloriques ciblés pour les études de recherche . .	38
1.3.1	Les composés Anti-pérovskite à base de manganite Mn	44
1.3.1.1	Le Matériaux Anti-pérovskite Mn_3InC	46
1.3.1.2	Le Matériaux Anti-pérovskites Mn_3GeC	47
1.3.1.3	Le Matériaux Anti-pérovskite Mn_3SnN	48
2	Concepts théoriques et techniques	50
2.1	Introduction	51
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	52
2.2.1	Comprendre l'architecture des structures électroniques	52
2.2.1.1	L'approximation de Born-Oppenheimer	54
2.2.1.2	Approximation Hartree et Hartree-Fock	55
2.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	58
2.2.2.1	Théorie de Thomas-Fermi	58
2.2.2.2	Théorème de Hohenberg-Kohn	61
2.2.2.3	Les équations de Kohn-Sham	63
2.2.3	Fonctionnelles d'échange et de corrélation	65
2.2.3.1	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	68
2.2.4	Compréhension avancée des propriétés des structures solides grâce aux codes de calcul basés sur la DFT	70
2.2.4.1	Code WIEN2K	72
2.2.4.2	Calcul des propriétés thermoélectriques des systèmes électroniques	74

2.2.4.3	Progrès dans les calculs de structure électronique : Introduction de BoltzTraP pour une meilleure analyse des propriétés de transport	76
2.3	La simulation de Monte Carlo (SMC)	77
2.3.1	Principes fondamentaux de la simulation de Monte Carlo et des opérations de base	78
2.3.1.1	l'échantillonnage d'importance	80
2.3.1.2	Processus de Chaîne de Markov	81
2.3.2	L'algorithme de Metropolis et le modèle Ising	86
3	Étude des propriétés électroniques, magnétiques et magnétocaloriques des composés Mn_3AC ($A = In, Ge$) de type Anti-pérovskite	92
3.1	Introduction	94
3.2	Méthodologie Rigoureuse pour les Calculs Théoriques	96
3.2.1	Détail de calcul : Premiers calculs de principe	96
3.2.2	Détail de calcul : Simulation de Monte Carlo (MCs)	97
3.3	La structure cristalline des composés Mn_3AC ($A = In, Ge$)	99
3.3.1	Structures cristalline des composés Mn_3InC et Mn_3GeC	99
3.3.2	Optimisation de la géométrie	100
3.3.2.1	Intersection des k -points	100
3.3.2.2	Corrélation entre l'énergie totale et le volume	101
3.4	Résultats et explications	102
3.4.1	Étude des Propriétés Électroniques des Carbures Anti-pérovskites à base de Mn : Mn_3InC	102
3.4.1.1	Structure Énergétique de la Bande	102
3.4.1.2	La densité d'états (DOS)	103
3.4.1.3	Propriétés magnétiques et magnétocaloriques	105
3.4.2	Étude des Propriétés Électroniques des Carbures Anti-pérovskites à base de Mn : Mn_3GeC	111
3.4.2.1	Structure Énergétique de la Bande de composé Mn_3GeC	111
3.4.2.2	Densité des États Électroniques (DOS) de composé Mn_3GeC	113
3.4.2.3	Propriétés magnétiques et magnétocaloriques	115
4	Étude des propriétés électroniques, magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques du composé anti-pérovskite de type Mn_3SnN.	121

4.1	Introduction	123
4.2	Application de la Modélisation (DFT) et de la simulation (MCs)	127
4.2.1	Méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	127
4.2.2	Simulation de Monte Carlo (MCs)	129
4.3	Étude du composé de nitrure anti-pérovskite à base de Mn : Mn_3SnN .	131
4.3.1	La structure cristalline	131
4.3.2	Optimisation de la Géométrie	132
4.3.2.1	Convergence des K-points	132
4.3.2.2	Interdépendance entre l'énergie totale et le volume	133
4.4	Résultats et discussions	135
4.4.1	Étude des propriétés Électroniques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN .	135
4.4.1.1	Structure des Bandes d'Énergies.	135
4.4.1.2	Densité des États Électroniques (DOS).	136
4.4.2	Étude des Propriétés Magnétiques et Magnétocaloriques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN .	138
4.4.2.1	Étude des Propriétés Magnétiques	138
4.4.2.2	Étude des Propriétés magnétocaloriques	141
4.4.3	Étude des Propriétés Thermoélectriques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN .	144
	Conclusion générale	152
5	Bibliographie	154

Introduction générale

L'augmentation constante de la demande en technologies de réfrigération a placé cette question au cœur des préoccupations scientifiques. Cependant, les systèmes de réfrigération conventionnels, basés sur la compression et la détente des gaz, sont responsables de l'émission de 30% des gaz à effet de serre, tels que les CFC et les HCFC, qui contribuent directement à la dégradation de la couche d'ozone et au réchauffement climatique [1].

Afin de faire face à ces problèmes, les enjeux écologiques et énergétiques sont actuellement au centre des recherches [2]. De plus, la rareté des sources d'énergie constitue une motivation supplémentaire pour orienter les recherches vers des systèmes de refroidissement plus économiques [2]. La recherche dans ce domaine explore donc de nouvelles avenues. L'une des plus prometteuses est la réfrigération magnétique, une technologie émergente qui utilise des systèmes compacts composés de matériaux solides et non volatils en tant que composants actifs [3]. Ces systèmes se distinguent par leur silence, leur propreté et leur haute efficacité énergétique, pouvant aller jusqu'à 1,5 fois celle des systèmes de compression et de détente [3]. Cette technologie offre ainsi une solution crédible pour un refroidissement écologique et économe en énergie.

Elle repose sur l'MCE présenté par certains matériaux magnétiques, un phénomène découvert en 1881 par le physicien E. Warburg et expliqué en 1917 par P. Weiss et A. Piccard [4]. Lorsqu'un champ magnétique suffisamment intense est appliqué à un matériau magnétique, sa température augmente, puis diminue lorsque ce champ est retiré. Cet effet constitue le principe fondamental de la réfrigération magnétique, qui ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de systèmes de réfrigération économiques et respectueux de l'environnement [4].

Au cours des dernières années, plusieurs familles de matériaux ont été identifiées comme

des candidats potentiels dans le domaine de la réfrigération magnétique. Parmi elles, le gadolinium (*Gd*) se distingue en tant qu'élément pur possédant un fort potentiel d'MCE à des températures proches de l'ambiance [5]. Cependant, en raison de son coût élevé et de sa faible résistance à la corrosion aqueuse, le gadolinium ne peut être envisagé pour des applications à grande échelle. Par conséquent, les recherches actuelles se concentrent principalement sur différentes familles de matériaux ferromagnétiques, notamment les composés à base de gadolinium tels que $Gd_5(SixGe_{1-x})_4$, les composés à base de lanthane de type $LaFe_{13-x}Si_x$, et les composés ternaires $MnFeP_{1-x}As_x$ sans élément de terres rares mais contenant du manganèse et du Fe_2P [5]. Par ailleurs, une autre famille de composés, appelée anti-pérovskites Mn_3AX ($A = Ga, Al, Sn, In, Zn, etc.$; $X = C, N$), suscite un intérêt croissant ces derniers temps en raison de ses propriétés singulières, notamment la supraconductivité et la GMR. Ce qui distingue ces composés d'autres, c'est leur capacité notable à générer un effet MCE significatif [6, 7]. L'MCE, qui mesure la variation de température d'un matériau en réponse à un changement de champ magnétique, joue un rôle primordial dans le domaine de la réfrigération magnétique. Les composés anti-pérovskites présentent un MCE important, ce qui les positionne comme des candidats prometteurs pour le développement de systèmes de refroidissement innovants et efficaces.

Afin de mieux comprendre et optimiser les propriétés magnétiques et thermodynamiques de ces composés, des recherches approfondies sont en cours pour étudier les relations entre leurs caractéristiques structurales, magnétiques et thermodynamiques [6]. Cette démarche vise à approfondir notre compréhension des mécanismes physiques sous-jacents responsables de l'MCE dans les composés anti-pérovskites, ouvrant ainsi la voie à leur optimisation pour des applications pratiques.

Dans le cadre de notre étude sur les composés anti-pérovskites, nous nous sommes intéressés en particulier à trois membres : Mn_3InC , Mn_3GeC et Mn_3SnN , qui présentent des effets magnétocaloriques significatifs [6, 8, 9]. Pour approfondir notre compréhension de ces matériaux et explorer leur potentiel pour des applications de réfrigération magnétique avancées, nous avons utilisé des méthodes théoriques telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les simulations de Monte Carlo (MCs) [6].

La première phase de notre étude est divisée en deux sections distinctes. Dans la première section, nous avons concentré nos efforts sur le composé Mn_3InC [10, 11]. Nos résultats démontrent de manière convaincante que le Mn_3InC présente un effet MCE significatif à une température de curie $T_c = 272K$ [8, 10], ce qui en fait une plage thermique particulièrement propice à la réfrigération magnétique. De plus, nos cal-

culs révèlent une structure magnétique complexe caractérisée par de fortes interactions magnétiques entre les atomes de manganèse constitutifs. Ces observations suggèrent un potentiel considérable pour l'utilisation du Mn_3InC dans le domaine de la RM, et des recherches plus approfondies pourraient permettre d'optimiser ses propriétés magnétiques ainsi que son MCE.

Dans la deuxième section de notre première phase, nous avons examiné le composé Mn_3GeC [12]. Nos résultats suggèrent également l'existence d'un MCE important à une température de curie $T_c = 335K$ [8, 12], tout en mettant en évidence une structure magnétique complexe similaire à celle du Mn_3InC . Nos calculs indiquent que les paramètres structuraux du Mn_3GeC pourraient être ajustés afin d'optimiser davantage ses propriétés magnétiques et son MCE pour des applications pratiques. Dans leur ensemble, nos résultats confirment le fort potentiel du Mn_3InC et du Mn_3GeC pour le développement de nouveaux systèmes de RM efficaces. Cette étude fournit ainsi des informations précieuses sur les propriétés magnétiques et l'effet MEC des composés anti-pérovskites, en particulier le Mn_3InC et le Mn_3GeC . Des recherches plus approfondies pourraient permettre d'optimiser ces composés en vue de leur application pratique et du développement de technologies de refroidissement novatrices.

La deuxième partie de notre étude, a également examiné un autre membre de la famille des anti-pérovskites, à savoir le Mn_3SnN [13, 14], qui présente un potentiel prometteur dans le domaine de la réfrigération magnétique (RM). Les résultats que nous avons obtenus indiquent que le Mn_3SnN présente un effet MCE significatif à une température critique $T_c = 480K$ [13, 15], ce qui en fait un candidat approprié pour des applications de réfrigération magnétique. Dans cette dernière partie de notre étude, nous avons axé notre attention sur les propriétés de transport du composé Mn_3SnN . Nos résultats mettent en évidence une conductivité électrique élevée (σ/τ) et un coefficient Seebeck (S) modéré pour le Mn_3SnN , suggérant ainsi son potentiel pour la conversion d'énergie thermoélectrique. De plus, nos observations révèlent une conductivité thermique relativement faible, ce qui en fait un candidat approprié pour les applications de refroidissement thermoélectrique. Enfin, nos calculs indiquent que le Mn_3SnN présente un facteur de puissance (PF) élevé, ce qui suggère qu'il pourrait être efficacement utilisé dans la conversion d'énergie thermoélectrique.

En conclusion de cette partie, notre étude apporte des connaissances précieuses sur les propriétés de transport du Mn_3SnN et met en évidence son potentiel significatif dans la conversion d'énergie thermoélectrique et les applications de refroidissement. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives passionnantes pour l'exploitation de ce matériau

dans des systèmes de refroidissement avancés, mais des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser ces propriétés et exploiter pleinement ses avantages dans les technologies énergétiques durables et respectueuses de l'environnement.

Le premier chapitre de cet Etude scientifique présente une structure organisée en trois sections distinctes, chacune se concentrant sur des aspects spécifiques liés à l'étude des propriétés magnétiques des matériaux.

Dans la première section, une analyse approfondie du magnétisme est effectuée, abordant à la fois les dimensions macroscopiques et nanométriques. L'objectif est de comprendre la nature fondamentale du magnétisme et d'établir une classification systématique des matériaux en fonction de leurs propriétés magnétiques. Des équations magnétiques précises sont formulées pour décrire ces phénomènes, et les bases thermodynamiques essentielles nécessaires à l'étude de l'effet magnétocalorique sont posées.

La section suivante se penche sur une étude approfondie des matériaux magnétocaloriques, en particulier les composés anti-pérovskites Mn_3AX . Cette analyse englobe une variété de composés désignés par $A(In, Ge, Sn)$ et $X(C, N)$. L'objectif est d'explorer en détail les propriétés de ces matériaux et d'évaluer leur potentiel dans les applications des systèmes magnétocaloriques.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre se concentre sur une étude approfondie des propriétés thermoélectriques des matériaux anti-pérovskites Mn_3SnN . L'analyse vise à révéler leurs caractéristiques distinctives et à explorer les éventuelles applications pratiques dans le domaine de la thermoélectricité. En examinant minutieusement ces propriétés thermoélectriques complexes, cette étude cherche à faire progresser la compréhension globale et à enrichir la base de connaissances existante dans ce domaine.

En structurant le chapitre de cette manière, le rapport permet aux lecteurs de se familiariser de manière progressive avec les divers aspects liés aux propriétés magnétiques des matériaux, allant du magnétisme fondamental à l'effet magnétocalorique et aux propriétés thermoélectriques. Cette approche méthodique favorise une meilleure compréhension des sujets abordés et offre une perspective approfondie sur les applications potentielles de ces matériaux dans des domaines technologiques divers.

Le deuxième chapitre de cette thèse est dédié à une présentation exhaustive de la méthodologie de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche sera largement utilisée pour explorer et analyser la structure électronique, les propriétés magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques des matériaux étudiés.

Une description méticuleuse sera fournie concernant les principes sous-jacents de la théorie de la fonctionnelle de la densité, Permettant ainsi une compréhension détaillée

des fondements de cette méthode, une discussion approfondie des approximations spécifiques employées dans le cadre de cette étude sera présentée, offrant ainsi un aperçu clair des considérations théoriques et pratiques impliquées dans l'application de cette méthode.

En outre, ce chapitre accordera une attention particulière à l'élucidation complète de la méthode de Monte Carlo, une approche essentielle utilisée pour réaliser des simulations dans cette étude. Une explication détaillée des différents algorithmes de simulation de Monte Carlo utilisés sera fournie, Permettant ainsi de saisir pleinement le processus de simulation et de comprendre comment cette méthode est mise en œuvre pour étudier les propriétés des matériaux étudiés.

En présentant de manière approfondie et claire la méthodologie utilisée dans cette recherche, ce chapitre vise à fournir une base solide et compréhensible pour les analyses ultérieures des propriétés des matériaux. En combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les simulations de Monte Carlo, cette étude sera en mesure d'explorer en profondeur les aspects électroniques, magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques des matériaux, offrant ainsi une perspective complète et éclairante sur les caractéristiques et les potentiels d'application de ces matériaux dans différents domaines technologiques.

Le troisième chapitre de cette étude présente les résultats de recherche concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et magnétocaloriques de deux composés, à savoir le Mn_3InC et le Mn_3GeC . Pour mener une étude exhaustive, une combinaison de méthodes théoriques a été utilisée, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de Monte Carlo (MCS). Ces méthodes ont été sélectionnées en raison de leur capacité à fournir une analyse pertinente et à comprendre les caractéristiques complexes du Mn_3InC et du Mn_3GeC .

En exploitant les capacités de calcul de la DFT et les techniques de simulation offertes par la MC_S , une analyse approfondie des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et magnétocaloriques de ces composés a été réalisée. Cette approche méthodique permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure et les propriétés magnétiques de ces matériaux, ainsi que sur leur comportement en réponse aux variations de champ magnétique, ouvrant ainsi la voie à une meilleure compréhension de leur potentiel pour des applications dans le domaine de la réfrigération magnétique.

En présentant ces résultats, ce chapitre met en lumière les caractéristiques spécifiques du Mn_3InC et du Mn_3GeC , et fournit des informations clés pour évaluer leur utilisation potentielle dans les systèmes magnétocaloriques. Les méthodes théoriques et de

simulation utilisées offrent une approche rigoureuse et complète pour étudier ces matériaux, et les conclusions tirées de cette analyse approfondie serviront de base solide pour les discussions ultérieures sur leurs applications dans le domaine de la réfrigération magnétique et d'autres domaines technologiques connexes.

Le dernier chapitre de cette étude est entièrement dédié à la présentation des résultats de recherche concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques des composés Mn_3SnN , appartenant à la famille des anti-pérovskites. Pour atteindre cet objectif, nous avons adopté une combinaison d'approches théoriques largement reconnues, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de Monte Carlo (MC_S). Ces méthodes ont été sélectionnées pour leur efficacité avérée dans l'étude et la compréhension approfondie des caractéristiques complexes des matériaux aux niveaux atomique et électronique.

Grâce à l'utilisation de la DFT, nous avons obtenu des informations précieuses sur les aspects structurels et les comportements électroniques présentés par les composés Mn_3SnN . Cela nous a permis de comprendre l'arrangement et les interactions des atomes dans le réseau cristallin, ainsi que les propriétés électroniques qui gouvernent leur comportement global. Parallèlement, l'utilisation de la MC_S a facilité l'exploration des propriétés magnétiques, notamment la magnétisation et les transitions de phase magnétiques, contribuant ainsi à une caractérisation complète de ces composés.

Ce cadre théorique intégré nous a offert une compréhension globale des propriétés susmentionnées, ouvrant ainsi la voie à de futures recherches dans le domaine des matériaux anti-pérovskites. Les résultats de cette étude enrichissent les connaissances existantes et ouvrent des perspectives intéressantes pour diverses applications dans des domaines tels que la science des matériaux, la physique de l'état solide et l'ingénierie des dispositifs.

En présentant de manière organisée et approfondie ces résultats, ce chapitre offre une vue d'ensemble complète des propriétés des composés Mn_3SnN , soulignant leur potentiel pour des applications pratiques dans divers domaines technologiques. Ces découvertes contribuent à l'avancement des connaissances scientifiques et ouvrent de nouvelles opportunités de recherche et de développement dans le domaine des matériaux anti-pérovskites.

Etude de base

1.1	Magnétisme	9
1.1.1	Introduction	9
1.1.2	Notions de base sur les matériaux magnétiques	9
1.1.3	Classement des matériaux magnétiques	13
1.1.3.1	Matériaux diamagnétiques	13
1.1.3.2	Matériaux paramagnétiques	14
1.1.3.3	Matériaux ferromagnétiques	16
1.1.3.4	Matériaux Antiferromagnétiques	18
1.1.3.5	Les Matières ferrimagnétiques ou ferrites	20
1.1.4	Formation de domaines et caractéristiques magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques	22
1.1.4.1	Cycle d'hystérésis magnétique	24
1.1.5	L'interaction d'échange magnétique	25
1.1.5.1	Interactions d'échange directes, indirectes	25
1.1.5.2	Interaction de super-échange	27
1.1.5.3	Interaction de double-échange	28
1.1.6	L'anisotropie magnétique	29
1.2	La réfrigération magnétique	30
1.2.1	Introduction	30
1.2.2	L'effet Magnétocalorique	32
1.2.3	Les fonctions thermodynamiques	34
1.2.4	L'entropie total, le changement d'entropie en fonction de tempé- rature.	37
1.3	Les matériaux magnétocaloriques ciblés pour les études de recherche . .	38
1.3.1	Les composés Anti-pérovskite à base de manganite Mn	44
1.3.1.1	Le Matériaux Anti-pérovskite Mn_3InC	46
1.3.1.2	Le Matériaux Anti-pérovskites Mn_3GeC	47

1.3.1.3	Le Matériaux Anti-pérovskite Mn_3SnN	48
---------	--	----

1.1 Magnétisme

1.1.1 Introduction

Le magnétisme est un phénomène complexe qui requiert une compréhension approfondie de la physique quantique et de la thermodynamique. Parmi les nombreux aspects intrigants de ce domaine, l'effet EMC observé dans les matériaux magnétiques suscite un intérêt considérable en raison de sa capacité à offrir des systèmes de refroidissement plus efficaces et respectueux de l'environnement par rapport aux méthodes conventionnelles. Plus précisément, l'EMC se réfère à la propriété d'un matériau magnétique, notamment à proximité de sa température de Curie, de se réchauffer lorsqu'il est exposé à un champ magnétique (magnétisation) et de se refroidir lorsque ce champ est retiré (démagnétisation) [16, 17].

Les matériaux magnétiques trouvent des applications dans divers domaines tels que les technologies de l'information, l'énergie, la réfrigération magnétique, la médecine, l'industrie automobile et l'électronique [16]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent des interactions complexes entre les spins électroniques, les atomes et les ions qui composent la structure du matériau, ainsi que de l'ordre magnétique qui résulte de ces interactions [16]. Par conséquent, l'étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques des matériaux magnétiques nécessite une approche interdisciplinaire, qui puise dans différentes disciplines pour appréhender pleinement les aspects complexes qui les caractérisent [16].

1.1.2 Notions de base sur les matériaux magnétiques

La force électromagnétique [18] découle du passage d'un courant électrique à travers la matière. Alors que les charges électriques immobiles subissent une force exclusivement électrique, l'interaction entre des charges en mouvement génère une force distincte appelée magnétisme.

Ampère avança l'idée que les propriétés magnétiques observées dans les matériaux magnétiques sont dues à la présence de boucles de courant atomiques. Il proposa l'existence de "courants moléculaires" comme fondement essentiel du magnétisme dans les matériaux. Cette notion implique que le magnétisme se manifestant au niveau atomique provient principalement des moments magnétiques associés au mouvement de rotation des électrons. Ces électrons tournent en permanence autour du noyau atomique,

portant une charge électrostatique inhérente [19].

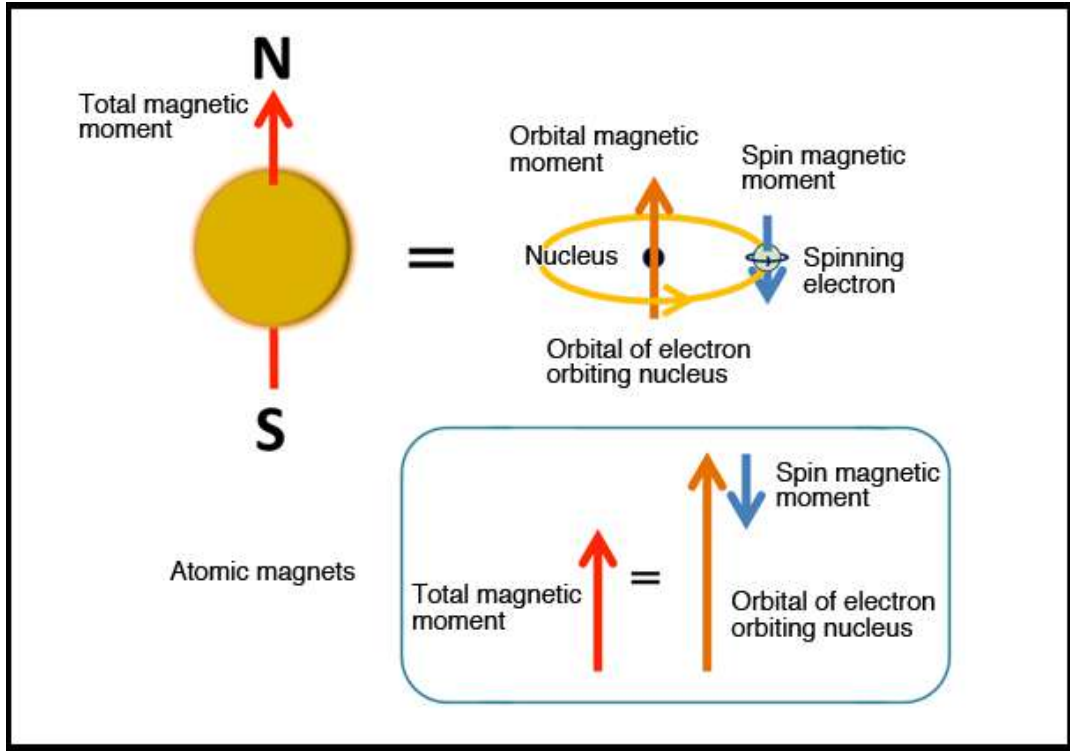


FIGURE 1.1 – Le rôle des électrons dans le phénomène magnétique atomique.

Ainsi, le mouvement des électrons autour du noyau atomique donne naissance à de petites boucles [20] de courant atomique, qui constituent un aspect essentiel du magnétisme sous-jacent. Cependant, les prédictions formulées par Ampère concernant l'ampleur de ces courants ont été jugées irréalisables, suggérant la présence d'une autre source responsable du magnétisme. En 1928, Dirac a proposé une solution complète aux équations de la mécanique quantique relativiste régissant le comportement des électrons [21], jetant ainsi les bases de la compréhension du second mécanisme magnétique. Ce mécanisme, connu sous le nom de spin, provient de la rotation intrinsèque d'un électron autour de son propre axe, comme illustré à la figure 1.1. Bien que la visualisation du spin de l'électron pose des problèmes inhérents, il possède des propriétés distinctes qui s'apparentent à un minuscule moment magnétique aligné soit "Up", soit "Down", comme l'illustre la figure 1.1. Il en résulte deux contributions significatives aux moments magnétiques globaux, à savoir le moment de spin et le moment orbital. Le mouvement orbital des électrons génère un moment magnétique quantifié exprimé en unités du magnéton de Bohr, représenté par $\mu_B = \hbar e^- / 2m_e = 9.274 \times 10^{-24} J.T^{-1}$. En outre, chaque électron individuel présente un moment de spin équivalent à $1 \mu_B$. Bien que cette représentation simplifiée ne permette pas de saisir pleinement les sub-

tilités de la rotation des électrons ou du spin, elle sert d'illustration dans les contextes académiques et professionnels.

Dans le domaine de la structure atomique, la présence d'un électron en circulation entraîne l'établissement d'un moment magnétique intrinsèque. Lorsque de nombreux atomes s'agrègent pour former un matériau en (bulk), ces moments magnétiques individuels se combinent vectoriellement, aboutissant à l'émergence d'un moment magnétique net qui n'est pas nul. Ce moment magnétique net, par unité de volume, est appelé magnétisation. Il peut être exprimé précisément comme le quotient du moment magnétique net (m_{net}) et du volume V de l'échantillon :

$$M = \frac{m_{net}}{V} \quad (1.1)$$

M , étant une quantité vectorielle, présente des dimensions de $L^{-1}I$ et est conventionnellement mesuré en unités de $A.m^{-1}$. Dans le cadre de notre propos, portons notre attention sur un solénoïde allongé caractérisé par N spires par unité de longueur, traversé par un courant électrique I . Le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde est déterminé par l'équation :

$$B_0 = \mu_0 N I \quad (1.2)$$

Où B_0 représente l'intensité du champ magnétique en l'absence de tout matériau remplissant l'intérieur du solénoïde. Cependant, lorsque l'intérieur du solénoïde est rempli d'un matériau présentant une magnétisation non nulle, le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde augmente et dépasse la valeur de B_0 . Ce champ magnétique supplémentaire, provenant du matériau magnétisé, est désigné par B_m . Par conséquent, le champ magnétique total à l'intérieur du solénoïde peut être exprimé comme la somme du champ initial B_0 et de la contribution du noyau du matériau, B_m , ce qui donne $B = B_0 + B_m$.

Le champ magnétique apporté par le noyau du matériau, noté B_m , est directement proportionnel à l'aimantation M du matériau. Cette relation de proportionnalité peut s'exprimer de la manière suivante :

$$B_m = \mu_0 M \quad (1.3)$$

Où μ_0 représente la permittivité du vide.

Pour faciliter notre analyse, il est avantageux d'introduire un champ vectoriel supplémentaire appelé intensité magnétique, noté H . L'intensité magnétique est définie

comme le rapport du champ magnétique (B) à la perméabilité du vide (μ_0), en soustrayant l'aimantation M :

$$H = \frac{B}{\mu_0} - M \quad (1.4)$$

L'intensité magnétique H a les mêmes dimensions que l'aimantation M et est généralement mesurée en unités $A.m^{-1}$. Par conséquent, le champ magnétique total B peut être exprimé comme le produit de la perméabilité du vide μ_0 et de la somme de l'intensité magnétique H et de l'aimantation M :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1.5)$$

La contribution au champ magnétique total à l'intérieur de l'échantillon peut être séparée en deux composantes distinctes : la première provient de facteurs externes, tels que le courant dans le solénoïde, désigné par le symbole H . La seconde composante est inhérente au matériau magnétique lui-même, représentée par M . La valeur de M peut être influencée par des facteurs externes, et cette influence s'exprime mathématiquement comme suit :

$$M = \chi.H \quad (1.6)$$

Où χ , une quantité sans dimension appelée susceptibilité magnétique, quantifie la réponse du matériau à un champ magnétique externe. Le tableau 1.1 présente une compilation des valeurs de susceptibilité pour différents éléments connus, offrant ainsi un aperçu de leur comportement magnétique. Les matériaux paramagnétiques exhibent une faible susceptibilité positive, indiquant un alignement peu prononcé des moments magnétiques avec un champ appliqué. En revanche, les matériaux diamagnétiques affichent une faible susceptibilité négative, témoignant d'une opposition limitée au champ appliqué. Dans ces cas, l'aimantation M et le champ magnétique H adoptent des orientations opposées. En utilisant les équations 1.5 et 1.6, nous obtenons les expressions suivantes :

$$B = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H = \mu H \quad (1.7)$$

Ici, μ_r représente la perméabilité magnétique relative, une grandeur sans dimension qui capture la réponse de la substance à un champ magnétique appliqué. Analogiquement au concept de constante diélectrique en électrostatique, μ_r est défini comme étant égal à 1 plus la susceptibilité magnétique sans dimension χ . La perméabilité magnétique de la substance est représentée par μ et partage les mêmes dimensions et unités que μ_0

qui est la perméabilité du vide. Elle peut être exprimée comme suit :

$$\mu = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 (1 + \chi) \quad (1.8)$$

TABLE 1.1 – Susceptibilité magnétique χ_m de quelques éléments à température ambiante [22]

Éléments Diamagnétiques	Susceptibilité magnétique (χ_m)	Éléments Paramagnétiques	Susceptibilité magnétique (χ_m)
Hydrogène	$-9,05 \cdot 10^{-6}$	Aluminium	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Hélium	$-2,31 \cdot 10^{-6}$	Chrome	$6,3 \cdot 10^{-6}$
Carbone	$-2,62 \cdot 10^{-6}$	Fer	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Cuivre	$-9,8 \cdot 10^{-6}$	Magnésium	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Or	$-2,2 \cdot 10^{-6}$	Manganèse	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Plomb	$-1,8 \cdot 10^{-5}$	Nickel	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Mercure	$-2,9 \cdot 10^{-5}$	Tungstène	$6,8 \cdot 10^{-5}$
Argent	$-1,1 \cdot 10^{-5}$	Niobium	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Zinc	$-1,3 \cdot 10^{-5}$	Calcium	$1,9 \cdot 10^{-5}$

Ces quantités interdépendantes, χ , μ_r et μ , fournissent une compréhension globale des propriétés magnétiques des matériaux. Il convient de souligner que la connaissance d'une de ces variables permet de déterminer aisément les deux autres, facilitant ainsi une analyse approfondie du comportement magnétique du matériau.

1.1.3 Classement des matériaux magnétiques

1.1.3.1 Matériaux diamagnétiques

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux non magnétiques qui ne conservent aucun champ magnétique après le retrait d'un champ magnétique externe (figure 1.2). Ils se caractérisent par une susceptibilité négative ($\chi_m < 0$) (figure 1.3), ce qui signifie qu'ils ont tendance à s'éloigner d'un champ magnétique. Des exemples de matériaux diamagnétiques comprennent le cuivre (*Cu*), l'argent (*Ag*) et l'or (*Au*). Le moment magnétique dans les matériaux diamagnétiques provient du mouvement orbital des électrons autour des noyaux atomiques. En l'absence d'un champ magnétique externe, les électrons dans les matériaux diamagnétiques sont répartis uniformément, annulant tout moment magnétique [23].

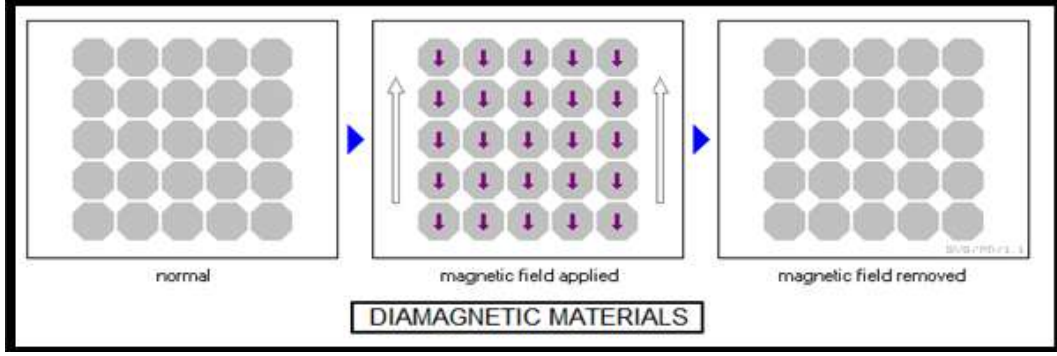


FIGURE 1.2 – Matériaux diamagnétiques en fonction de champ magnétique h .

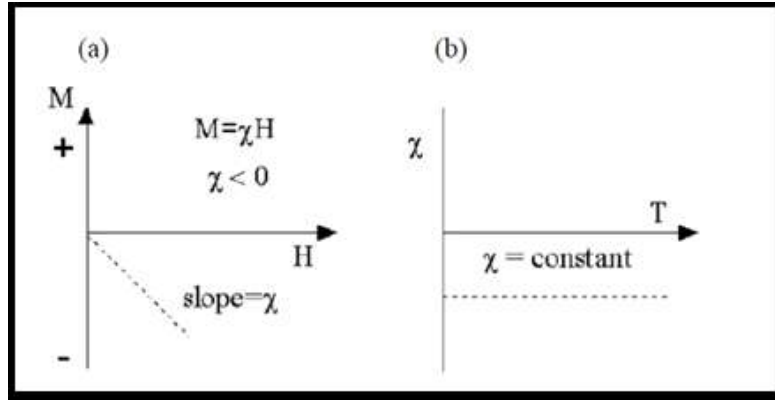


FIGURE 1.3 – Les propriétés magnétiques des matériaux diamagnétiques selon : a) le champ et b) la température.

La figure 1.3(a) montre que lorsque le champ magnétique $h = 0$, il n'y a pas d'aimantation et la figure 1.3(b) montre que dans le cas des matériaux diamagnétiques, la susceptibilité magnétique χ_m est indépendante de l'aimantation. D'après la figure 1.3(b), dans le cas des matériaux diamagnétiques, la susceptibilité magnétique est indépendante de la température T . Dans les diamagnétiques, $\chi = -10^{-5}$ (supraconducteur $\chi = -1$) et quelques exemples sont *Cu*, *Ag*, *Au*, *Bi*, *Be*, etc.

1.1.3.2 Matériaux paramagnétiques

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui sont faiblement attirés par un champ magnétique (figure 1.4). Ils ont une susceptibilité positive ($\chi_m > 0$) (figure 1.5) et conservent une petite quantité de moment magnétique même après le retrait d'un champ magnétique externe. Des exemples de matériaux paramagnétiques comprennent l'aluminium (*Al*), le platine (*Pt*) et le titane (*Ti*). Le moment magnétique dans les matériaux paramagnétiques provient de la rotation des électrons non appariés. En présence d'un champ magnétique externe h , les rotations des électrons non appariés s'alignent dans la direction du champ, résultant en un moment magnétique net [23].

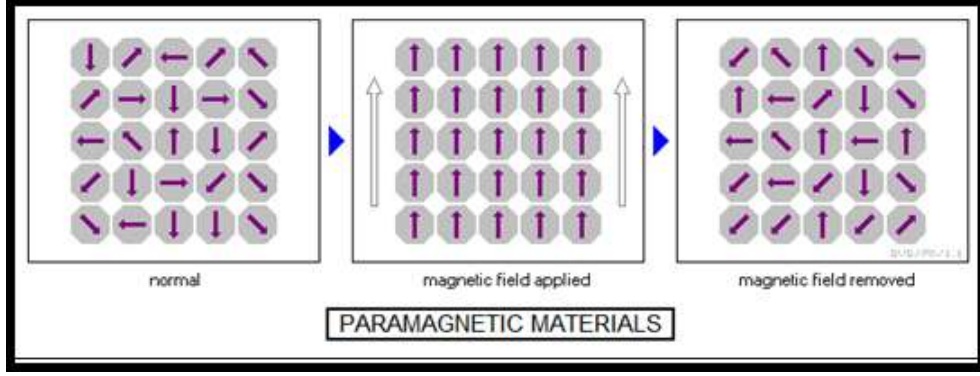


FIGURE 1.4 – Le comportement des matériaux paramagnétiques sous l'effet d'un champ magnétique.

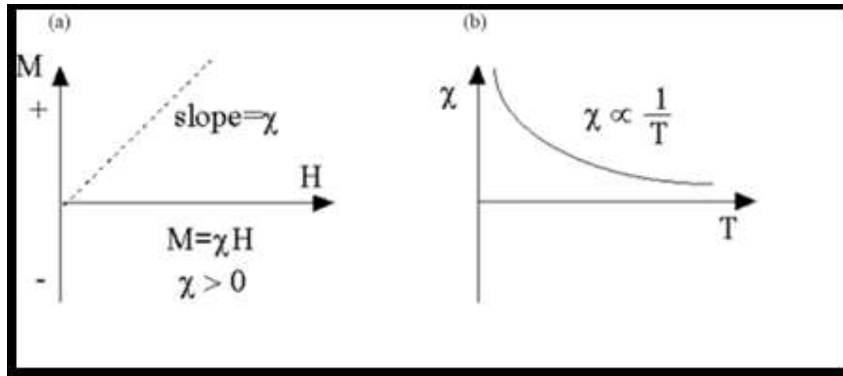


FIGURE 1.5 – L'effet du champ magnétique et de la température sur les propriétés des matériaux paramagnétiques.

D'après la figure 1.5(a), la susceptibilité magnétique est positive lorsque $\chi = 10^{-3} \sim 10^{-5}$, l'aimantation des paramagnétiques est faible, mais alignée parallèlement à la direction du champ magnétique. La figure 1.5(b) indique une susceptibilité magnétique dépendant de la température, également connue sous le nom de loi de Curie. L'augmentation de la température s'oppose à l'alignement des dipôles magnétiques, ce qui a permis d'établir la relation inverse entre la température et la susceptibilité magnétique. Des exemples de paramagnétiques sont l'*Al*, le *Pt* et le *Mn*, etc.

Des études empiriques ont confirmé l'existence d'une relation inverse entre l'aimantation des matériaux paramagnétiques et la température absolue T . Cette relation peut s'exprimer mathématiquement de la manière suivante :

$$M = C \frac{B_0}{T} \quad (1.9)$$

$$\chi = C' \frac{\mu_0}{T} \quad (1.10)$$

Appelée loi de Curie, ce principe fondamental tire son nom de Pierre Curie (1859-1906),

éminent physicien à l'origine de sa découverte. Le paramètre C , également connu sous le nom de constante de Curie, joue un rôle essentiel dans cette loi. Il convient de souligner que la χ_m et μ_r des substances paramagnétiques dépendent non seulement des caractéristiques intrinsèques du matériau lui-même, mais aussi de la température de l'échantillon étudié. Lorsque l'intensité du champ magnétique augmente ou que la température diminue, l'aimantation des matériaux paramagnétiques connaît une amplification progressive jusqu'à atteindre un état de saturation appelé M_s . À ce stade critique, tous les dipôles à l'intérieur du matériau s'alignent parfaitement avec le champ magnétique appliqué. Il est néanmoins essentiel de reconnaître qu'au-delà de ce seuil de saturation, la validité de la loi de Curie (équation 1.10) est considérablement limitée.

1.1.3.3 Matériaux ferromagnétiques

Les matériaux ferromagnétiques sont des matériaux qui conservent une quantité significative de moment magnétique même après le retrait d'un champ magnétique externe. Ils ont une susceptibilité positive ($\chi_m > 0$) qui est beaucoup plus grande que celle des matériaux paramagnétiques. Des exemples de matériaux ferromagnétiques comprennent le fer (Fe), le nickel (Ni) et le cobalt (Co). Le moment magnétique dans les matériaux ferromagnétiques provient de l'alignement des rotations des électrons dans le matériau. En l'absence d'un champ magnétique externe (figure 1.6), les rotations des électrons dans les matériaux ferromagnétiques sont aléatoires, entraînant un moment magnétique net nul. Cependant, en présence d'un champ magnétique externe, les rotations des électrons s'alignent dans la direction du champ, résultant en un moment magnétique net. Les matériaux ferromagnétiques sont également caractérisés par la présence de domaines, qui sont des régions dans le matériau où les rotations des électrons sont alignées dans la même direction [24, 25]

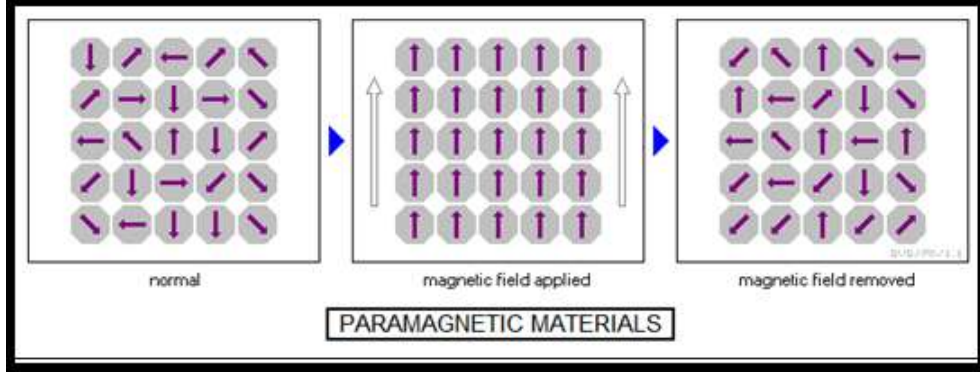


FIGURE 1.6 – L’aimantation des matériaux ferromagnétiques sous l’effet d’un champ magnétique externe ou non.

Cependant, la température joue un rôle important dans les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques. À une certaine température, appelée T_c , les matériaux ferromagnétiques perdent leur propriété d’aimantation permanente et deviennent paramagnétiques [25]. À cette température, les moments magnétiques des atomes se désalignent et l’aimantation nette du matériau disparaît.

La susceptibilité au-dessus de la température de Curie, comme illustré dans la figure 1.7, c’est-à-dire dans la phase paramagnétique, est décrite par l’expression suivante :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} (T > T_C) \quad (1.11)$$

La température de Curie T_c dépend du matériau et peut être déterminée expérimentalement. Elle est également influencée par la présence d’impuretés ou d’autres éléments dans le matériau. En dessous de la température de Curie, les matériaux ferromagnétiques présentent une saturation de l’aimantation, c’est-à-dire que l’aimantation atteint une valeur maximale pour un champ magnétique donné et ne peut pas être augmentée davantage. La saturation de l’aimantation, qui correspond au point où l’aimantation d’un matériau ne peut plus être augmentée par l’application d’un champ magnétique, dépend des propriétés intrinsèques du matériau, telles que la densité de spin et le moment magnétique. Pour certains matériaux, la saturation de l’aimantation peut être plus élevée que pour d’autres, ce qui signifie que ces matériaux peuvent être plus facilement magnétisés à des champs plus élevés.

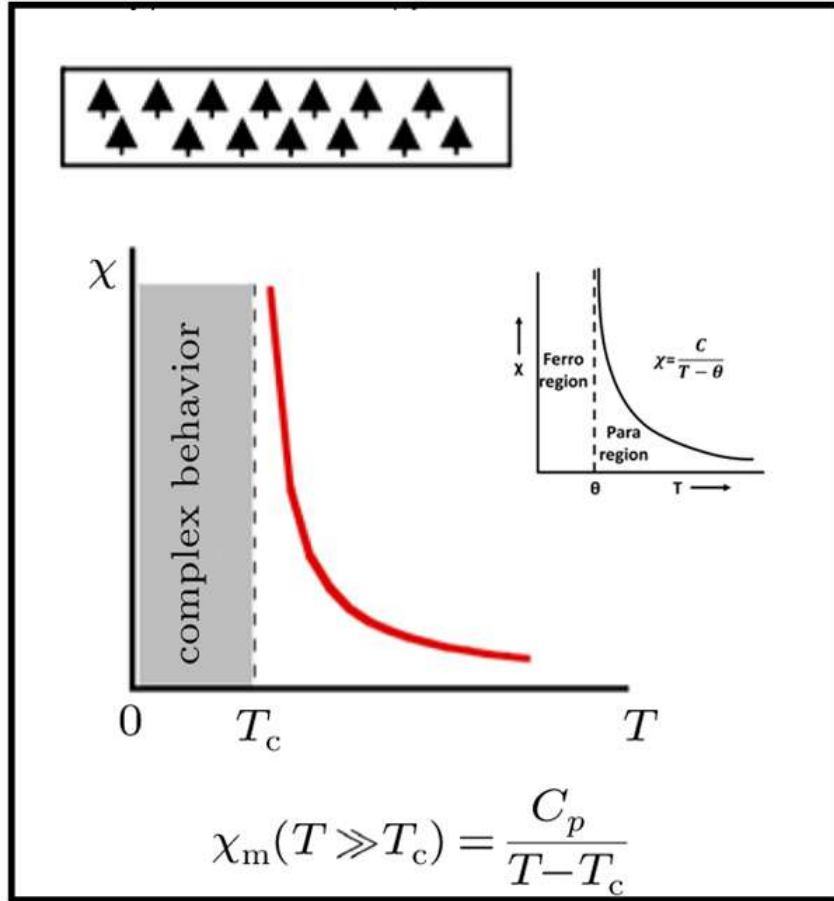


FIGURE 1.7 – la Susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique en fonction de la température.

1.1.3.4 Matériaux Antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques sont des matériaux magnétiques qui présentent une structure magnétique ordonnée dans laquelle les moments magnétiques de deux sous-réseaux adjacents sont antiparallèles [26], c'est-à-dire qu'ils s'annulent mutuellement en moyenne macroscopique. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques (figure 1.8), qui ont des moments magnétiques parallèles, les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas de champ magnétique net à l'extérieur.

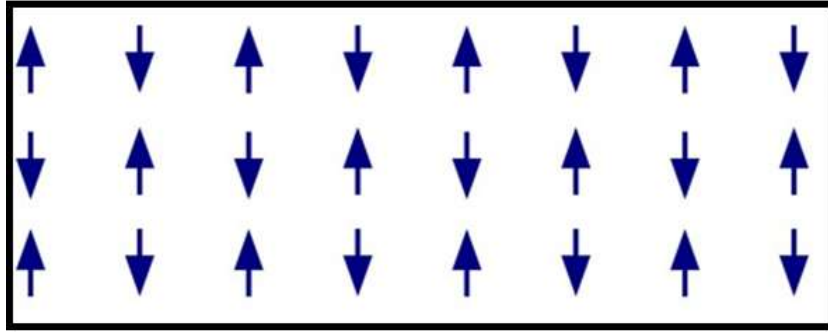


FIGURE 1.8 – l'ordre antiferromagnétique refroidi en dessous de la température de Néel ($T < T_N$).

La température de Néel est une température critique pour les matériaux antiferromagnétiques [20], en dessous de laquelle les moments magnétiques des sous-réseaux antiferromagnétiques se verrouillent dans une configuration ordonnée. Cette transition de phase est appelée transition de Néel. À cette température, l'entropie du système diminue brusquement, ce qui se traduit par une augmentation de la susceptibilité magnétique. Au-dessus de la température de Néel, les matériaux antiferromagnétiques ont des moments magnétiques désordonnés (figure 1.9).

Les matériaux antiferromagnétiques peuvent réagir de manière complexe à l'application d'un champ magnétique externe [27], en fonction de la direction et de l'intensité du champ, ainsi que de la structure magnétique du matériau. Par exemple, un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de la structure magnétique peut provoquer une rotation des moments magnétiques des sous-réseaux antiferromagnétiques dans des directions opposées, ce qui peut entraîner une polarisation magnétique nette. Cependant, cette polarisation est réversible et disparaît lorsque le champ magnétique est supprimé.

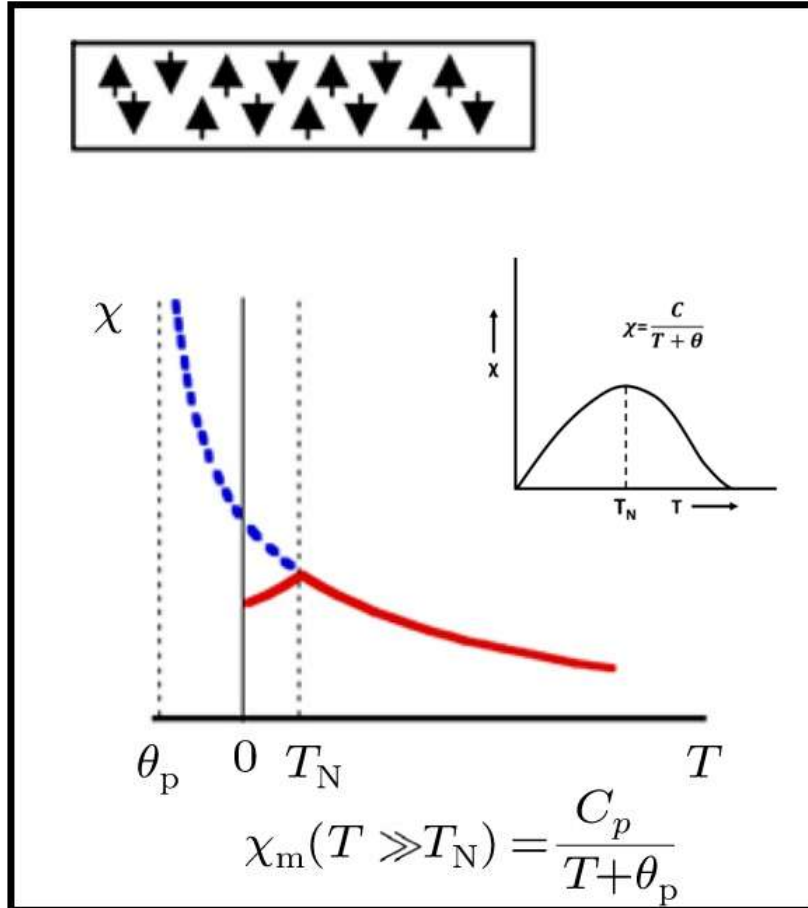


FIGURE 1.9 – le comportement de la susceptibilité en fonction de la température dans le contexte des matériaux Antiferromagnétiques.

1.1.3.5 Les Matières ferrimagnétiques ou ferrites

Les matériaux ferrimagnétiques sont des matériaux magnétiques qui ont une aimantation nette en l'absence d'un champ magnétique extérieur [20]. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, lesquels ont des moments magnétiques alignés de manière parallèle, les moments magnétiques des matériaux ferrimagnétiques sont alignés de manière antiparallèle (figure 1.10), ce qui conduit à une aimantation nette. Les propriétés magnétiques des matériaux ferrimagnétiques sont influencées par plusieurs facteurs, notamment la température et le champ magnétique externe. Dans cette sous-partie, nous allons étudier la relation entre la température et le champ magnétique pour les matériaux ferrimagnétiques.

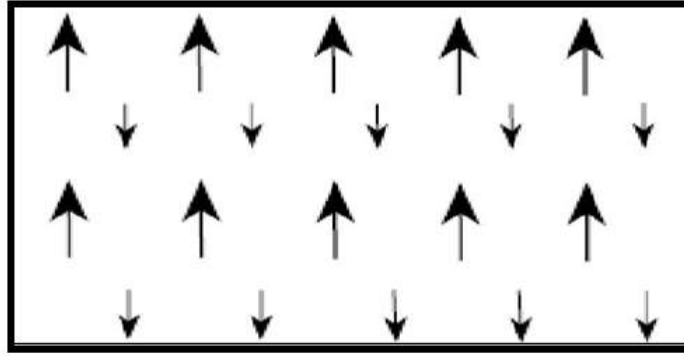


FIGURE 1.10 – Les alignements des moments dipolaires dans un matériau ferrimagnétique.

Les matériaux ferrimagnétiques se distinguent par des caractéristiques intrinsèques qui les placent au cœur du domaine du magnétisme. Parmi celles-ci, on peut citer leur aimantation permanente, leur aimantation spontanée, leur aimantation à saturation, ainsi que leur courbe d'hystérésis. De plus, ces matériaux exhibent une susceptibilité magnétique positive significative, étroitement liée à la température. Cette dépendance de la susceptibilité magnétique envers la température peut être observée à travers les données présentées dans la figure 1.11. Bien que l'aimantation à saturation des matériaux ferrimagnétiques soit inférieure à celle des matériaux ferromagnétiques, leur nature céramique les rend particulièrement adaptés aux applications exigeant un fonctionnement à haute fréquence et des dispositifs magnétiques spécialisés.

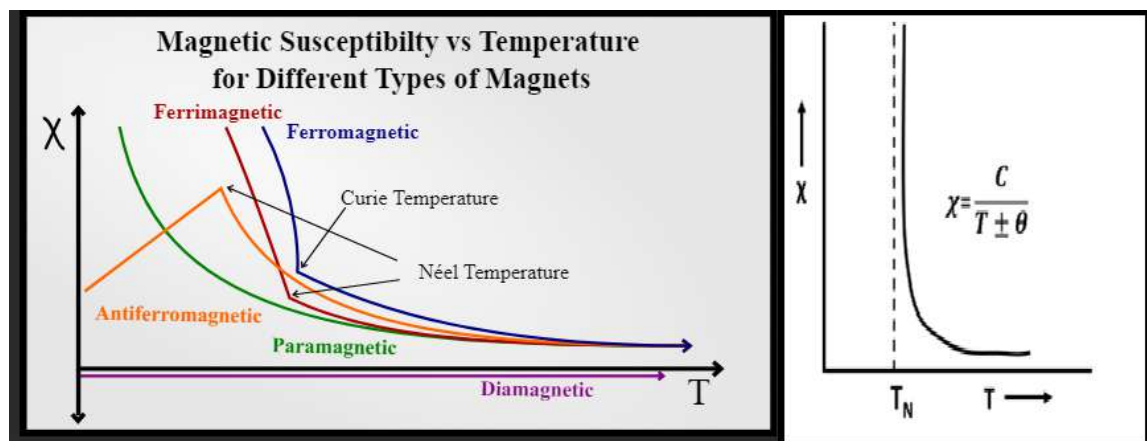


FIGURE 1.11 – Le comportement de la susceptibilité en fonction de la température dans le contexte des matériaux ferrimagnétiques, ou ferrites.

1.1.4 Formation de domaines et caractéristiques magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques

La théorie des domaines représente un cadre théorique fondamental et largement reconnu dans le domaine de la physique de la matière condensée, offrant des perspectives profondes sur le comportement microscopique complexe des matériaux ferromagnétiques [28, 29]. Ces matériaux, tels que le fer, le nickel et le cobalt, présentent des réponses magnétiques prononcées, affichant une magnétisation soutenue même en l'absence d'un champ magnétique externe. À l'échelle atomique, les matériaux ferromagnétiques se composent de régions discrètes appelées domaines magnétiques (figure 1.12(a)). Dans chaque domaine, une multitude d'atomes alignent leurs moments magnétiques, ce qui entraîne une orientation concertée de leurs spins magnétiques individuels. Cet alignement coopératif des spins (figure 1.12(b)) au sein d'un domaine génère une magnétisation macroscopique collective. Il est toutefois important de noter que les vecteurs d'aimantation peuvent être orientés différemment d'un domaine à l'autre. En l'absence de champ magnétique externe, l'orientation de ces domaines devient aléatoire, annulant ainsi toute magnétisation nette à une plus grande échelle. Par conséquent, le matériau présente une magnétisation macroscopique nominale. Lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique externe, les matériaux ferromagnétiques s'efforcent d'aligner leurs moments magnétiques avec la direction du champ. À mesure que l'intensité du champ externe augmente, un nombre croissant de domaines alignent leurs vecteurs d'aimantation sur le champ externe, amplifiant ainsi l'aimantation globale du matériau.

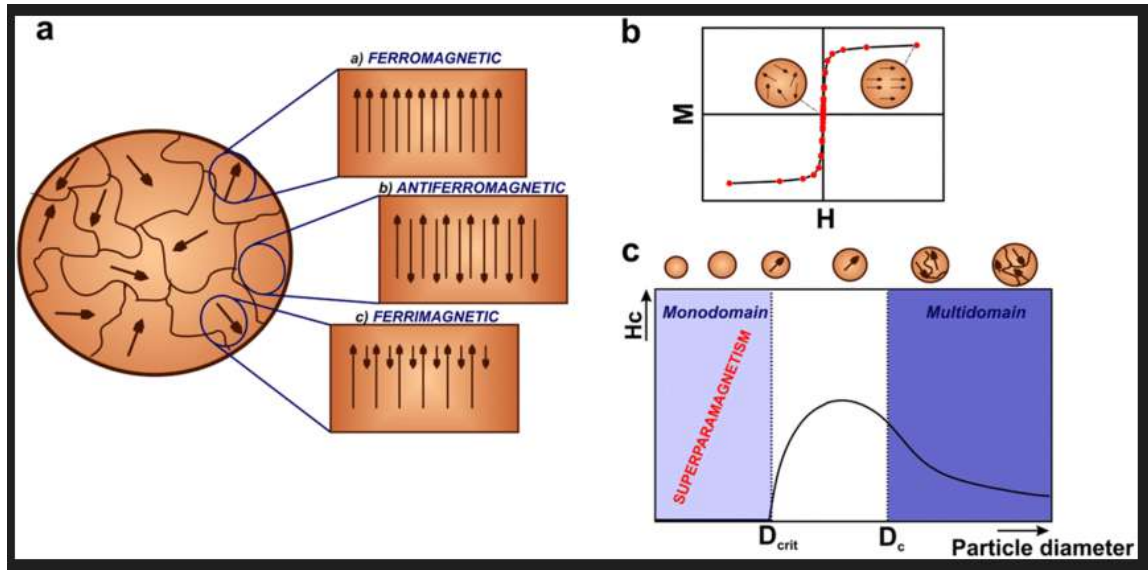


FIGURE 1.12 – (a) Exploration des Domaines dans les Solides Magnétiques. (b) Alignement des Spins dans un Domaine à M_s et $H_c = 0$. (c) Coercivité H_c selon le Diamètre des Particules D .

La théorie des domaines fournit une explication convaincante des caractéristiques d'aimantation et de désaimantation faciles observées dans les matériaux ferromagnétiques. Après la suppression d'un champ externe, les domaines ont tendance à conserver leur alignement en raison de l'interaction d'échange entre les atomes adjacents. Cette persistance de l'alignement dure jusqu'à ce qu'un champ externe d'une magnitude suffisante dépasse l'interaction d'échange, ce qui entraîne la rupture de la structure des domaines. En outre, la formation et le déplacement dynamiques des parois de domaine, qui correspondent aux interfaces entre domaines voisins possédant des orientations d'aimantation distinctes, exercent une influence profonde sur le comportement des matériaux ferromagnétiques. Le mouvement de ces parois de domaine régit la réponse du matériau aux champs magnétiques externes et a un impact significatif sur ses propriétés magnétiques, notamment la coercivité (la résistance à la désaimantation) et l'hystérésis magnétique (le décalage dans la réponse de l'aimantation) (figure 1.12(c)). En bref, la théorie des domaines des matériaux ferromagnétiques [30] représente un cadre théorique primordial et bien établi qui met en lumière la relation complexe entre l'alignement et l'interaction des domaines magnétiques et les propriétés magnétiques macroscopiques qui en résultent. En fournissant un aperçu des phénomènes fondamentaux tels que l'aimantation, la désaimantation et la réponse aux champs magnétiques externes, ce cadre théorique joue un rôle essentiel dans l'avancement de notre compréhension globale du ferromagnétisme.

1.1.4.1 Cycle d'hystérésis magnétique

L'hystérésis est un phénomène fréquemment observé dans les matériaux ferromagnétiques tels que le fer lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe. Ce processus conduit à l'alignement des dipôles atomiques du matériau sur le champ appliqué, induisant ainsi une magnétisation. Même après avoir retiré le champ magnétique, une partie de cet alignement persiste, conférant au matériau une aimantation durable.

On désigne généralement par hystérésis le décalage temporel entre l'aimantation et le champ magnétique d'excitation. Ce phénomène devient évident lorsque la température est inférieure à la température de Curie ferromagnétique [31]. La figure 1.13 présente une représentation graphique d'une section de la courbe d'hystérésis.

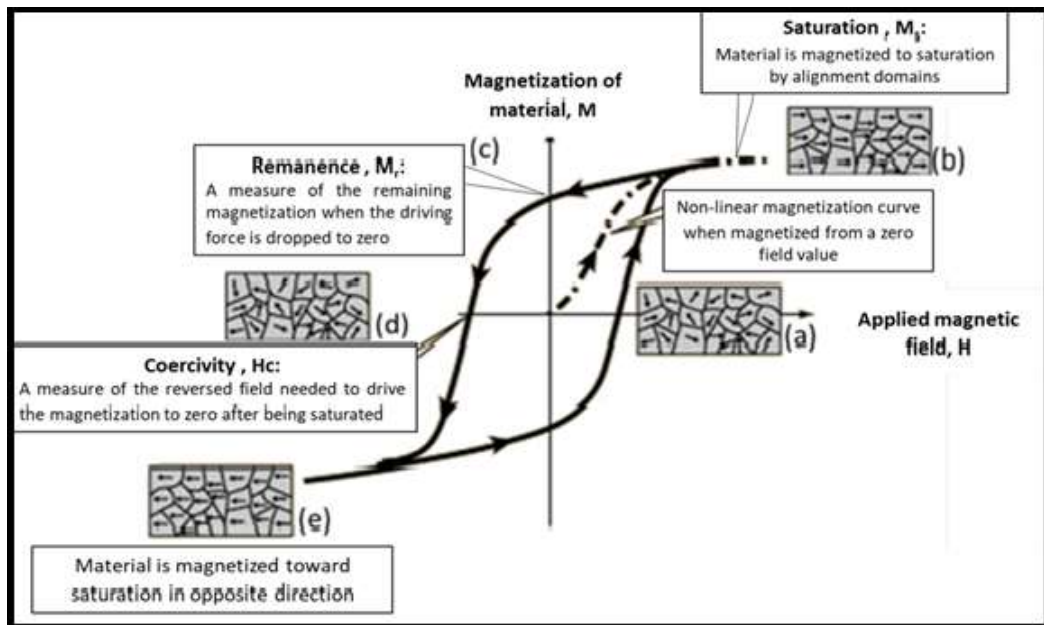


FIGURE 1.13 – Cycle d'hystérésis $M(H)$ d'un matériau ferromagnétique.

La boucle d'hystérésis est un outil précieux pour caractériser les propriétés des matériaux ferromagnétiques. Pour une compréhension approfondie du comportement magnétique d'un matériau, il est essentiel d'examiner la réponse des domaines de Weiss face à un champ magnétique appliqué. Initialement, un matériau ferromagnétique se compose de domaines magnétiques orientés de manière aléatoire. Toutefois, l'application d'un champ magnétique entraîne la réorientation des moments magnétiques vers la direction du champ. Ainsi, certains domaines se développent, avec leurs moments magnétiques s'alignant parallèlement au champ appliqué, tandis que d'autres se réduisent en taille. Lorsque tous les moments magnétiques sont alignés avec le champ magnétique, le matériau atteint un état de saturation, désigné par M_s dans la figure

1.13. Par la suite, lorsque le champ magnétique est supprimé, l'aimantation diminue, car certains moments magnétiques se réorientent tandis que d'autres conservent leur alignement parallèle. L'aimantation résiduelle en l'absence de champ magnétique est appelée aimantation rémanente ou rémanence, symbolisée par M_r . Si un champ magnétique opposé est ensuite appliqué à un matériau précédemment saturé, il arrive un moment où l'aimantation globale atteint zéro en raison de l'alignement des domaines avec des orientations préférentielles. Ce champ magnétique induisant une aimantation globale nulle dans le matériau magnétique saturé est appelé champ de coercivité ou coercivité, noté H_c . En augmentant davantage le champ magnétique opposé, on parvient à une aimantation dans la direction opposée, atteignant finalement la saturation [31].

1.1.5 L'interaction d'échange magnétique

Les propriétés magnétiques inhérentes à un matériau donné sont régies par le concept du spin, qui englobe l'interconnexion des moments magnétiques au sein de ce matériau [32]. Ce cadre conceptuel fut élaboré entre 1925 et 1928 par Pauli et Dirac au sein du domaine de la théorie quantique [33]. Leur proposition met en évidence l'origine du magnétisme, résultant de divers mécanismes d'interaction d'échange, incluant les systèmes ferromagnétiques, ferrimagnétiques, antiferromagnétiques et les verres de spin. Ces différentes modalités d'interactions d'échange peuvent être classifiées en tant qu'interactions d'échange directes, indirectes, de super-échange et de double-échange. Une synthèse succincte de ces interactions est fournie dans la section suivante :

1.1.5.1 Interactions d'échange directes, indirectes

Dans le domaine de l'interaction d'échange directe, le comportement des spins magnétiques est étroitement lié au chevauchement des fonctions d'onde des électrons lorsque les atomes sont très proches [34]. Ce chevauchement engendre un couplage fort et à courte portée des spins magnétiques, qui s'affaiblit de manière exponentielle à mesure que la distance entre les ions augmente. Pour élucider le concept d'interaction d'échange direct, considérons un scénario simplifié impliquant deux atomes, chacun hébergeant un seul électron. En minimisant soigneusement l'interaction de Coulomb, les atomes peuvent être placés à proximité les uns d'autres, de sorte que les électrons résident principalement entre les noyaux atomiques. Cette disposition est conforme au principe d'exclusion de Pauli, qui exige que les électrons aient des spins opposés, ce

qui nécessite leur présence simultanée dans le même domaine spatial. Il est important de noter que les recherches de Bethe et Slater ont révélé que, dans de tels atomes rapprochés, une grande partie du comportement temporel des électrons se déroule à proximité des atomes voisins [35]. Par conséquent, les spins s'alignent de manière antiparallèle, ce qui entraîne un phénomène d'échange négatif se manifestant finalement par l'antiferromagnétisme (figure 1.14) [36].

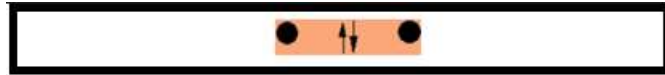


FIGURE 1.14 – Alignement antiparallèle des moments magnétiques des matériaux ferromagnétiques lorsque les distances entre les atomes sont réduites.

La caractéristique distinctive de l'interaction d'échange direct réside dans sa portée limitée, car elle influence principalement les atomes proches les uns des autres [37]. À mesure que la distance entre les atomes augmente, l'impact de l'interaction d'échange direct diminue rapidement. Par conséquent, l'intensité de l'interaction magnétique dans les matériaux principalement régis par l'échange direct dépend fortement de la disposition et de la proximité des atomes voisins [38]. Dans les scénarios où les électrons et les atomes sont séparés spatialement, une attention particulière est accordée à la minimisation des forces répulsives entre les électrons [39]. Par conséquent, leur arrangement spatial se caractérise principalement par une distance substantielle entre eux. Cette configuration spécifique entraîne l'alignement parallèle des spins des électrons, ce qui engendre un effet d'échange significatif connu sous le nom de ferromagnétisme (figure 1.15) [37].



FIGURE 1.15 – Alignement parallèle des spins.

La compréhension des subtilités des différents mécanismes d'interaction d'échange, y compris l'échange direct, fournit des informations précieuses sur le comportement et les propriétés des matériaux magnétiques. Ces connaissances trouvent des applications pratiques dans divers domaines, tels que le magnétisme, la spintronique et le stockage de données magnétiques, permettant ainsi des avancées significatives dans ces domaines [40].

1.1.5.2 Interaction de super-échange

Le concept notable de l'interaction de super échange, décrit l'interaction entre les moments magnétiques présents sur des ions éloignés les uns des autres au point de ne pas pouvoir échanger directement, mais qui sont couplés par l'intermédiaire d'un matériau non magnétique [41]. Ce concept a été introduit par Hendrik Kramers en 1934 lorsqu'il a remarqué l'interaction entre les atomes de Mn dans des cristaux tels que MnO , malgré la présence d'atomes d'oxygène non magnétiques entre eux. Par la suite, Phillip Anderson a affiné le modèle de Kramers en 1950 [42]. Pour mieux appréhender l'interaction de super échange, concentrons nous sur un scénario spécifique dans lequel deux ions magnétiques sont connectés par un ion non magnétique formant un angle de 180° . Cette configuration particulière offre la forme la plus intense d'interaction de super échange. L'analyse de ce cas spécifique nous permettra d'approfondir notre compréhension des mécanismes sous jacents et des aspects théoriques de ce phénomène dans le domaine de la physique de la matière condensée. Le MnO constitue un excellent exemple de matériau illustrant les interactions des super-échange [42]. Au sein du MnO , l'interaction entre les orbitales $Mndx^2 - y^2$ et une orbitale $O p_x$ revêt une importance significative [43]. Les représentations schématiques figurant dans la figure 1.16(a) et (b) permettent d'élucider clairement le mécanisme complexe par lequel l'interaction de super échange à 180° se manifeste sous la forme d'un comportement antiferromagnétique dans le MnO .

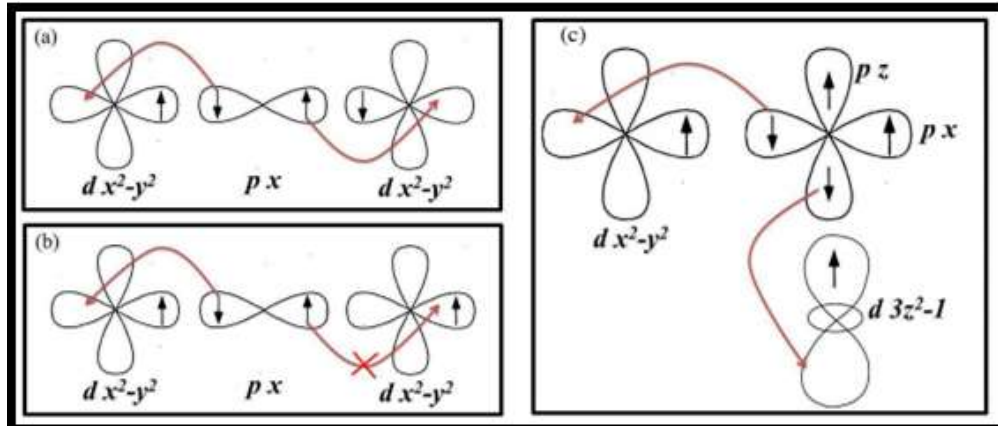


FIGURE 1.16 – Exploration de l'interaction de Super-échange à 180° entre Cations par un Anion. (a) Caractéristiques Antiferromagnétiques. (b) Comportement Ferromagnétique. (c) Interaction de Super-échange à 90° entre Cations et Anion : Propriétés Ferromagnétiques.

La figure 1.16(a) montre que, dans un arrangement antiferromagnétique, les deux processus de saut de ligand sont autorisés, facilitant ainsi le transfert d'électrons entre le

ligand (oxygène) et le métal de transition (Manganèse). En revanche, la figure 1.16(b) illustre un arrangement ferromagnétique où le second processus de saut est interdit en raison des contraintes imposées par le principe d'exclusion de Pauli. Par conséquent, l'état antiferromagnétique apparaît comme la configuration énergétiquement favorable au sein du MnO . Néanmoins, un scénario distinct se dessine lorsque deux cations possédant des orbitales d , à savoir dx^2-y^2 et $d3z^2-1$, forment un angle perpendiculaire de 90° avec l'anion de connexion (px ou py). La figure 1.16(c) démontre sans équivoque que, dans de telles circonstances, l'ordre ferromagnétique présente une énergie inférieure, en tirant parti du mécanisme de couplage de Hund sur le site de l'anion. Ce mécanisme de couplage favorise l'alignement des spins et entraîne ainsi une diminution de l'énergie globale du système [43].

1.1.5.3 Interaction de double-échange

L'interaction d'échange constitue un phénomène complexe qui met en jeu les atomes voisins, tels que le manganèse, et leur interaction subtile avec l'atome d'oxygène associé (figure 1.17). Ce processus séquentiel implique le tunneling d'un électron de l'atome d'oxygène vers un atome de manganèse dont les états électroniques e_g sont non occupés [44]. De manière concomitante, un autre électron issu d'un atome distinct de manganèse réalise également un tunneling, occupant ainsi l'orbitale $2p$ précédemment vacante de l'atome d'oxygène [44]. Ce transfert électronique constitue le fondement même de l'interaction d'échange, jouant un rôle crucial dans l'induction de la conductivité électrique et l'émergence du ferromagnétisme [44]. L'interaction d'échange joue un rôle déterminant dans l'augmentation de la mobilité électronique et la diminution des niveaux d'énergie, favorisant ainsi la promotion de la conductivité électrique. Il est important de souligner que cette interaction est sélective et se manifeste exclusivement entre les atomes de manganèse présentant des spins parallèles dans leurs états électroniques t_{2g} . Ce parallélisme des spins est essentiel pour faciliter le tunneling des électrons entre des états présentant des orientations de spin compatibles.

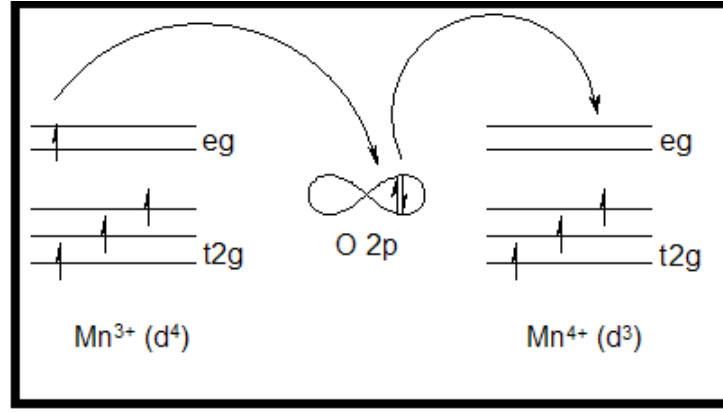


FIGURE 1.17 – Interaction de double-échange.

L'alignement des spins au sein des atomes de manganèse voisins, induit par l'interaction d'échange, constitue le mécanisme sous-jacent au comportement ferromagnétique observé. En alignant leurs spins, les atomes de manganèse voisins favorisent la délocalisation des électrons, permettant ainsi une mobilité fluide et créant un environnement propice à la conductivité électrique. Par ailleurs, l'étendue et l'impact de l'interaction d'échange sur la conductivité électrique dépendent étroitement des niveaux de dopage présents dans le matériau [44, 45]. La disponibilité d'états électroniques *eg* occupés ainsi que d'états vides (trous) représente un facteur déterminant. La concentration de dopage joue un rôle essentiel dans la modulation du transfert d'électrons et l'alignement des spins, ce qui influence la conductivité électrique globale et les propriétés magnétiques du matériau [45].

1.1.6 L'anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique se manifeste de manière intrinsèque dans les cristaux dans trois situations distinctes. Tout d'abord, elle résulte de la brisure de symétrie cristallographique, lorsqu'il existe des asymétries dans la structure du réseau cristallin empêchant l'équivalence des orientations magnétiques. L'arrangement atomique dans ces cristaux introduit des alignements préférentiels le long d'axes ou de plans cristallographiques spécifiques, ce qui se traduit par un comportement magnétique anisotrope. L'anisotropie peut être évaluée en utilisant différentes mesures, telles que la constante d'anisotropie magnétique [46] ou l'axe magnétique privilégié. Deuxièmement, l'anisotropie magnétique peut découler du couplage spin-orbite, une interaction entre les moments magnétiques des atomes et leur mouvement orbital. Ce couplage est provoqué par des effets relativistes subis par les électrons, ce qui favorise des orientations spéci-

fiques des spins par rapport au réseau cristallin [47]. La force du couplage spin-orbite peut être caractérisée à l'aide de paramètres tels que la constante de couplage spin-orbite ou l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Troisièmement, l'anisotropie magnétique peut être influencée par l'anisotropie de forme, qui se manifeste lorsque la forme ou la géométrie du matériau magnétique n'est pas symétrique. Par conséquent, le champ de démagnétisation résultant de l'aimantation intrinsèque du matériau varie en fonction de la direction de l'aimantation. Cette variation entraîne une orientation préférentielle de l'aimantation le long de l'axe principal du matériau, généralement déterminée par sa forme. L'anisotropie de forme peut être décrite en utilisant des grandeurs telles que l'énergie d'anisotropie de forme ou le facteur de démagnétisation.

La compréhension de l'anisotropie magnétique intrinsèque des matériaux ferromagnétiques revêt une importance primordiale pour adapter leurs propriétés magnétiques à diverses applications. Les chercheurs peuvent manipuler et optimiser cette anisotropie en contrôlant la structure cristalline, en introduisant des dopants ou en appliquant des champs externes, afin d'améliorer les performances magnétiques dans des domaines tels que le stockage de données, les capteurs magnétiques et la spintronique. La caractérisation précise de l'anisotropie magnétique au moyen de notations scientifiques détaillées, telles que les constantes et les facteurs mentionnés précédemment, permet de prédire avec précision et de concevoir des matériaux magnétiques possédant les propriétés souhaitées [46, 47].

1.2 La réfrigération magnétique

1.2.1 Introduction

La réfrigération magnétique a suscité un intérêt considérable depuis sa découverte il y a près d'un siècle en tant que technologie de refroidissement prometteuse [48, 49]. Son principe de fonctionnement repose sur l'effet EMC (figure 1.18), un concept fondamental lié aux matériaux magnétiques [49]. Cet effet, révélé presque simultanément à la découverte de la réfrigération magnétique, constitue le fondement de cette méthode innovante de refroidissement [49].

Dans ce domaine, des avancées significatives ont été réalisées par Brown en 1976 avec la création d'un système de réfrigération efficace [3]. Ce système pionnier utilisait le gadolinium comme matériau actif et tirait parti du potentiel d'un aimant électromagnétique capable de générer un champ magnétique de 7 *Tesla* [3].

La technologie de la réfrigération magnétique présente des avantages indéniables dans le domaine des systèmes de refroidissement, notamment son caractère respectueux de l'environnement [1]. En utilisant des matériaux magnétiques comme réfrigérants, elle élimine l'utilisation de gaz à effet de serre ou de gaz appauvrissant la couche d'ozone [1]. Par conséquent, elle se positionne comme une alternative durable et écologique aux méthodes de réfrigération conventionnelles [1]. De plus, elle offre la possibilité d'atteindre des rendements nettement supérieurs à ceux des cycles à gaz traditionnels à mesure que la température de refroidissement diminue [1]. Cette caractéristique est particulièrement bénéfique pour les appareils compacts où l'optimisation de l'espace est primordiale [1]. En termes d'efficacité, elle surpasse le cycle de Carnot, atteignant un rendement de 60 à 70%, ce qui souligne sa capacité à réaliser des économies d'énergie [1].

Néanmoins, il est essentiel de reconnaître les défis auxquels fait face la réfrigération magnétique [50]. La dépendance des systèmes magnétocaloriques à l'égard des matériaux à base de terres rares présente des limitations en raison de leur disponibilité limitée [50]. Cette rareté des matériaux constitue un potentiel obstacle à l'adoption généralisée et à la viabilité commerciale de cette technologie [50].

Une exploration approfondie des principes de la réfrigération magnétique à température ambiante permet de mettre en évidence ses applications et avantages potentiels sur le plan académique [51]. En particulier, la compréhension des transitions de phase, qu'elles soient du premier ou du second ordre, joue un rôle crucial dans l'optimisation de l'efficacité et des performances des systèmes de réfrigération magnétique [51]. Une évaluation complète des avantages et des inconvénients associés à chaque type de transition de phase est essentielle pour une conception et une mise en œuvre efficaces de cette technologie [51].

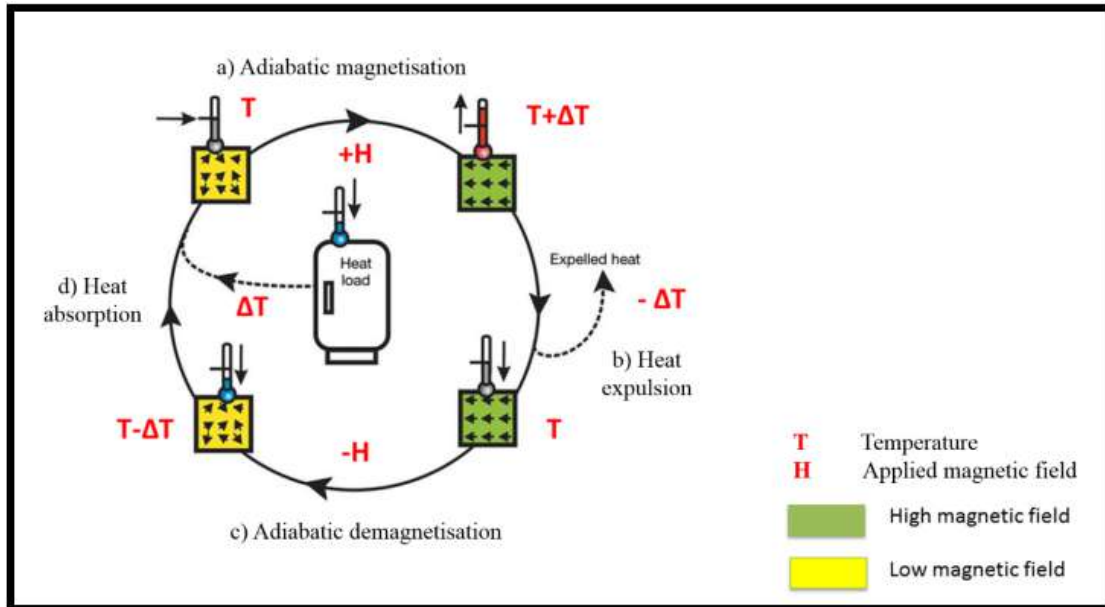


FIGURE 1.18 – fonctionnement d'un cycle de réfrigération magnétique qui exploite l'effet magnétocalorique *MCE* [52]

1.2.2 L'effet Magnétocalorique

L'effet magnétocalorique suscite un intérêt croissant en tant que solution viable pour une technologie de réfrigération alternative, tant à température ambiante qu'à des niveaux cryogéniques. Ce phénomène, reposant sur une propriété physique fondamentale, offre une série d'avantages environnementaux en éliminant les gaz appauvrissant la couche d'ozone et en réduisant la dépendance vis-à-vis des gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement de la planète, ainsi que d'autres fluides frigorigènes dangereux.

La découverte de l'EMC remonte à 1881, lorsque Warburg observa un effet thermique sur le fer métallique en présence d'un champ magnétique variable [53]. Cependant, ce n'est que plus tard que le mécanisme de refroidissement à l'origine de cet effet, connu sous le nom de démagnétisation adiabatique, fut expliqué indépendamment par Debye en 1926 [54] et Giauque en 1927 [55]. Leurs études respectives ont mis en lumière les principes sous-jacents de l'EMC.

Des progrès significatifs furent réalisés une demi-décennie plus tard, lorsque Giauque et MacDougall atteignirent une basse température record de 250mK en utilisant des sels paramagnétiques [56]. Cette réalisation révolutionnaire démontra l'immense potentiel de l'effet magnétocalorique pour atteindre des températures extrêmement basses.

Pour mieux comprendre les caractéristiques thermiques d'un système magnétique en relation avec un champ magnétique appliqué, on peut utiliser un diagramme schéma-

tique température-entropie, illustré par la figure 1.18, la figure 1.19 et la figure 1.20. Ce diagramme représente visuellement l'interaction entre la température et l'entropie au sein du système.

L'évolution de la recherche dans ce domaine a ouvert la voie à des applications innovantes dans le domaine de la réfrigération et de la cryogénie. L'EMC offre une alternative prometteuse aux méthodes de refroidissement traditionnelles, en accordant une attention particulière aux enjeux environnementaux et énergétiques. Toutefois, des recherches continues sont nécessaires pour optimiser cette technologie et développer des matériaux magnétocaloriques plus performants et accessibles, afin de permettre une adoption plus large et une application pratique dans divers domaines industriels et domestiques.

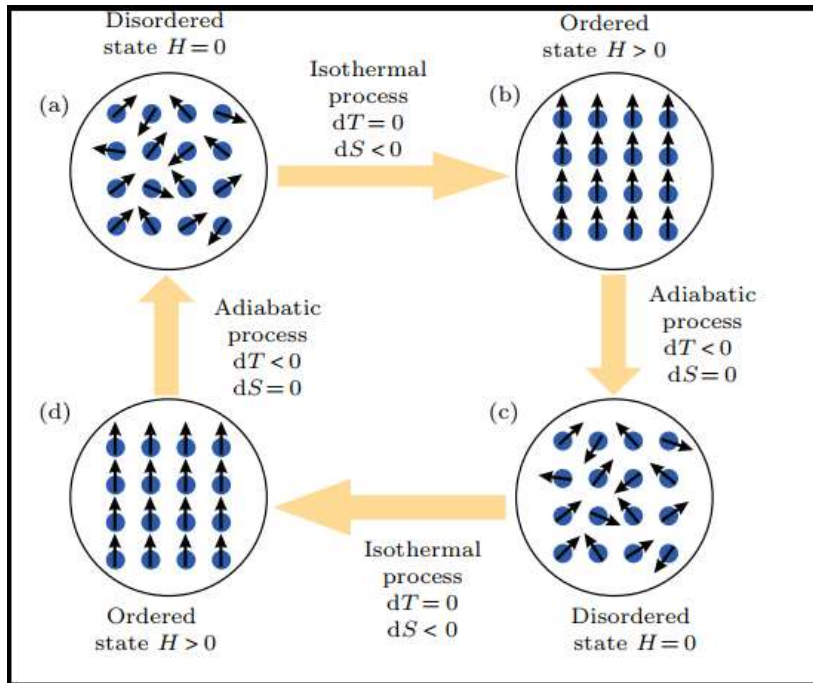


FIGURE 1.19 – Cycle Magnétocalorique Illustré : Effet avec/sans Champ Magnétique sur Système Magnétique. (a) Isotherme $\rightarrow$ (b) : (c) $\rightarrow$ (d), change d'entropie. (b) Adiabatique $\rightarrow$ (c) : (d) $\rightarrow$ (a), variation de température [57].

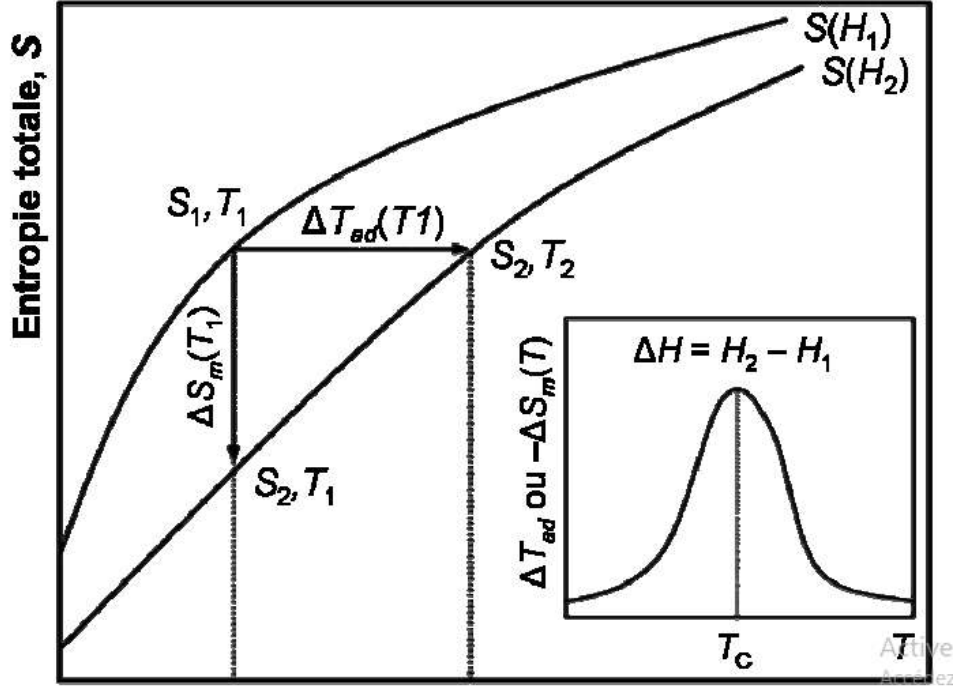


FIGURE 1.20 – Effet Magnétocalorique Amplifié dans un Matériau Ferromagnétique sous Deux Champs Magnétiques. Illustration de l’Influence de H_1 et H_2 ($H_2 > H_1$).

1.2.3 Les fonctions thermodynamiques

Pour comprendre ce comportement de manière plus approfondie, il est impératif de comprendre les propriétés thermodynamiques des matériaux magnétiques lorsqu’ils sont soumis à un champ magnétique H , à une température T et à une pression P . L’analyse du comportement thermodynamique critique d’un système magnétique nécessite une étude de l’énergie libre de Gibbs G , qui peut être exprimée mathématiquement de la manière suivante [49] :

$$G = U - TS + PV - MB \quad (1.12)$$

Où B est égal à $\mu_0 H$

Dans l’équation 1.12, (U) représente l’énergie interne, (S) l’entropie, (V) le volume et (M) l’aimantation. L’utilisation de cette formulation permet de mieux appréhender l’interaction complexe entre ces variables thermodynamiques et leur influence sur la manifestation de l’effet magnétocalorique.

La différentielle de l’énergie libre G peut s’exprimer de la manière suivante [49] :

$$dG = dU - TdS - BdM + PdV - SdT - MdB + VdP \quad (1.13)$$

Étant donné que l’énergie libre G est une fonction d’état, sa différentielle prend la

forme suivante [49] :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{P,T} dB + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{B,T} dP \quad (1.14)$$

Les forces thermodynamiques généralisées V , S et M peuvent alors être identifiées à l'aide des équations suivantes [49] :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{B,T}, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,B}, \quad M = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{P,T} \quad (1.15)$$

Où (T) , (B) et (P) sont considérés comme les variables externes. À partir de l'équation 1.15, nous obtenons la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,B} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{P,T} \right)_{P,B} = - \frac{\partial}{\partial B} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,B} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{P,T} \quad (1.16)$$

Cette équation 1.16 met en évidence le lien entre les dérivées partielles de l'aimantation (M) par rapport à la température (T) et au champ magnétique (B), tout en maintenant la pression (P) constante.

La relation thermodynamique de Maxwell établit un lien entre les changements d'entropie et divers paramètres, tels que l'aimantation globale, le champ magnétique et la température. Plus précisément, lorsque le champ magnétique subit une transition de 0 à H (Ou B est égal à $\mu_0 H$), le changement d'entropie isotherme peut être exprimé sous forme d'une intégrale de la relation de Maxwell [49] :

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow B) = \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{(P,B')} dB' \quad (1.17)$$

Cette équation 1.17 illustre que le changement d'entropie isotherme dépend non seulement de l'amplitude du champ magnétique, mais également des caractéristiques spécifiques de la transition de phase magnétique. Dans les matériaux présentant une transition de phase magnétique du premier ordre, caractérisée par un changement brusque et discontinu du paramètre d'ordre par rapport à la température, la dérivée de l'aimantation par rapport à la température est plus importante. Par conséquent, cela conduit à des valeurs plus élevées de ΔS , qui présentent généralement un pic prononcé dans une plage étroite de températures de travail. En revanche, les matériaux subissant une transition du second ordre affichent des valeurs moins marquées de ΔS , bien que sur une plage plus étendue de températures de travail magnétocaloriques (figure 1.21). Il

est important de noter qu'une autre méthode de détermination du changement d'entropie isotherme consiste à mesurer la chaleur spécifique en utilisant les principes de la deuxième loi de la thermodynamique.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{B,P} = \frac{C_p(T, B)}{T} \quad (1.18)$$

Représente la dérivée partielle de l'entropie (S) par rapport à la température (T), en maintenant constant le champ magnétique (B) et la pression (P). Le symbole C_P correspond à la chaleur spécifique totale. Après intégration, on obtient l'équation [49] :

$$S(T, B) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p(T', B)}{T'} dT' \quad (1.19)$$

Où S_0 représente l'entropie à zéro absolu. On suppose généralement qu'elle est nulle. Cette équation décrit les variations d'entropie le long d'une trajectoire isotherme lorsque le champ magnétique varie de 0 à B . Pour quantifier les changements d'entropie isotherme lors de ce processus, noté $\Delta S(T, 0 \rightarrow B)$, on utilise l'expression suivante [49] :

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow B) = \int_0^T \frac{C_p(T', B) - C_p(T', 0)}{T'} dT' \quad (1.20)$$

De plus, le changement infinitésimal d'entropie dS pour un processus isobare peut être exprimé comme suit [49] :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \quad (1.21)$$

En utilisant la relation thermodynamique de Maxwell (équation 1.15) et la deuxième loi de la thermodynamique (équation 1.17), l'équation 1.20 peut être réécrite de la manière suivante [49] :

$$dS = \frac{C_B}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (1.22)$$

Dans cette équation, C_B représente une constante associée à la chaleur spécifique à champ magnétique constant, tandis que M désigne une autre propriété thermodynamique [48].

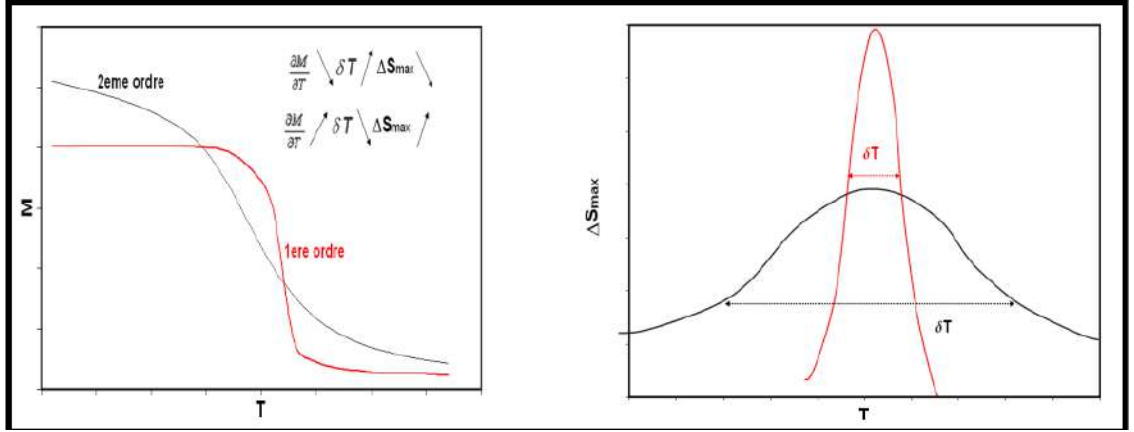


FIGURE 1.21 – Lien entre la transition magnétique et le changement d'entropie.

1.2.4 L'entropie total, le changement d'entropie en fonction de température.

L'entropie d'un matériau magnétocalorique se compose de trois éléments distincts : l'entropie magnétique (S_m), l'entropie du réseau (S_r) et l'entropie des électrons de conduction (S_e) [17].

$$S = S_m(B, T) + S_r(T) + S_e(T) \quad (1.23)$$

Tous ces composants sont sensibles à la température, et S_m est particulièrement influencée par la densité du champ magnétique externe B . À basse température, les contributions de S_r et S_e sont négligeables par rapport au rôle prédominant joué par S_m .

L'effet magnétocalorique se manifeste au niveau microscopique et résulte de l'interaction entre le champ magnétique externe et les moments magnétiques présents dans le matériau [58, 59]. Généralement, ces moments magnétiques proviennent des ions de métaux de transition ou de terres rares présents dans le réfrigérant, qui possèdent des couches électroniques partiellement remplies. Ainsi, chaque ion possède un moment angulaire électronique total J ce qui permet d'avoir $2J + 1$ orientations possibles pour les moments magnétiques. Si l'énergie thermique ($k_b T$) est supérieure à la séparation des niveaux d'énergie entre ces orientations, tous les états seront occupés de manière équivalente, contribuant ainsi à l'entropie magnétique globale. L'équation 1.24 peut être formulée comme suit [58] :

$$S_m = R \ln(2J + 1) \quad (1.24)$$

Où R représente la constante des gaz avec une valeur de $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un système, il induit l'alignement des moments magnétiques au sein du système. Cet alignement engendre une augmentation de la différence d'énergie entre les états, ce qui conduit à une diminution de l'occupation des états d'énergie supérieure où les moments magnétiques s'alignent en opposition au champ. En conséquence, l'entropie magnétique S_m diminue.

Dans le cadre d'un processus adiabatique, lorsque l'on applique un champ magnétique externe H suffisamment élevé à un matériau, les moments de spin s'alignent, provoquant ainsi une diminution de la contribution magnétique à l'entropie en raison de l'interaction entre le champ magnétique et les moments magnétiques. Pour maintenir une entropie totale constante (incluant les contributions du spin et du réseau) lors de ce processus adiabatique, l'entropie associée au réseau cristallin augmente, ce qui entraîne une élévation de la température du matériau.

L'excès de chaleur est ensuite transféré vers l'atmosphère environnante, permettant ainsi au matériau de retrouver sa température initiale. Par la suite, lorsque le champ magnétique appliqué de manière adiabatique est supprimé, l'entropie associée au réseau cristallin diminue, ce qui provoque un refroidissement du matériau.

Ce cycle adiabatique de refroidissement magnétique, illustré dans la figure 1.19, est un processus réversible, à condition que la perte due à l'hystérésis thermique soit négligeable [49, 59]. Cette capacité à réaliser un refroidissement réversible et contrôlable fait de l'effet magnétocalorique une méthode attrayante pour la réfrigération et la cryogénie, avec des avantages environnementaux significatifs en éliminant l'utilisation de gaz nocifs. Cependant, pour une mise en œuvre pratique et généralisée de la réfrigération magnétique, il est essentiel de relever le défi de la disponibilité des matériaux magnétocaloriques et de l'optimisation de leur efficacité dans différentes plages de température. Des recherches continues dans ce domaine contribueront à l'avancement de cette technologie prometteuse et à son adoption à grande échelle dans divers secteurs industriels et domestiques.

1.3 Les matériaux magnétocaloriques ciblés pour les études de recherche

Dans le domaine des matériaux magnétocaloriques, on recherche activement des matériaux prometteurs qui présentent un effet magnétocalorique important à des tempéra-

tures proches de l'ambiante. Ces matériaux doivent avoir des propriétés magnétiques idéales et être économiquement viables, tout en étant compatibles avec les aimants permanents. Les chercheurs se concentrent également sur ceux qui subissent une transition de phase du premier ordre dans une plage de température étroite, car cela peut entraîner des changements plus marqués dans l'aimantation et la capacité thermique, maximisant ainsi l'efficacité de l'effet magnétocalorique. L'objectif est de trouver des matériaux capables de fournir une efficacité significative tout en étant pratiques pour une utilisation dans des applications réelles.

Il est cependant crucial de prendre en compte que les transitions de phase du premier ordre sont souvent accompagnées d'une hystérésis thermique et magnétique significative. L'hystérésis fait référence à un décalage ou un retard dans la réponse d'un matériau aux changements des conditions extérieures, et cela peut avoir un effet néfaste sur les performances globales des matériaux magnétocaloriques. En particulier, l'importante hystérésis thermique et magnétique liée au comportement de premier ordre peut avoir un impact négatif sur la capacité de refroidissement, représentée par (q) comme indiqué dans l'équation 1.25. Ce paramètre est essentiel pour évaluer l'efficacité d'un matériau magnétocalorique.

$$q = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S(T, H) dT \quad (1.25)$$

La mesure cruciale de l'efficacité du transfert de chaleur entre un puits chaud et un puits froid dans un cycle de réfrigération idéal est la capacité du réfrigérant. Cependant, il reste incertain si les matériaux présentant une transition de phase du premier ou du second ordre (figure 1.22) sont plus adaptés aux applications magnétocaloriques. Cette ambiguïté découle de la variation des propriétés requises pour un réfrigérant magnétique idéal, en fonction du système de réfrigération spécifique et de la plage de température souhaitée.

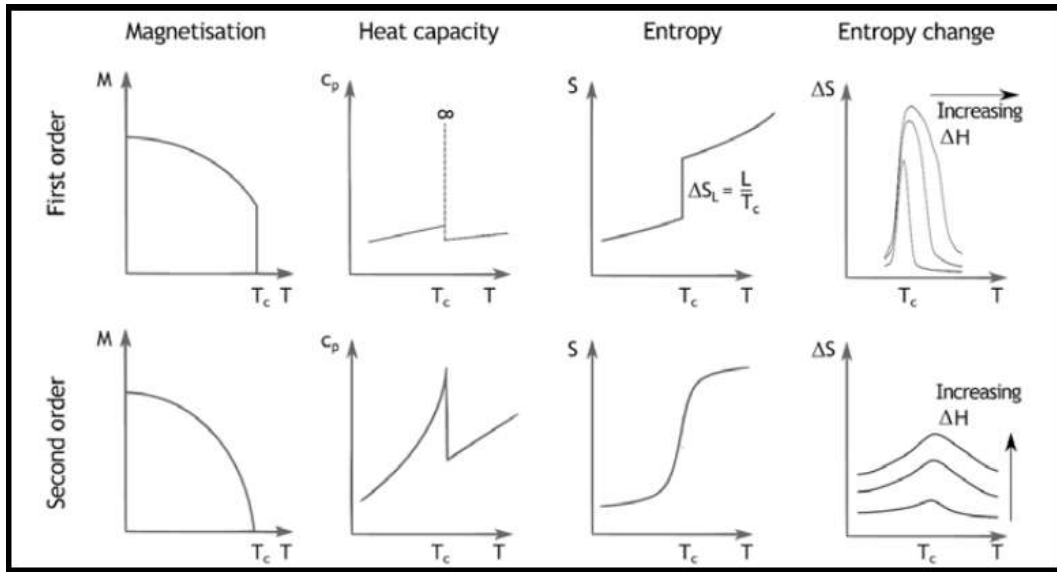


FIGURE 1.22 – Schéma présentant les différents paramètres thermodynamiques pour les transitions de phase magnétiques du premier et du deuxième ordre.

Dans la quête de matériaux magnétocaloriques avec une transition de phase du premier ordre dans une plage de température étroite, les chercheurs doivent relever les défis des effets d'hystérésis. Cela permet d'améliorer la capacité de réfrigération et les performances globales de ces matériaux.

Les critères de sélection des réfrigérants magnétiques comprennent plusieurs conditions préalables importantes. Une magnétisation de saturation élevée, résultant d'ions magnétiques avec des moments de spin importants, est directement liée au Magnétocalorique (MCE), une caractéristique essentielle de la réfrigération magnétique. De plus, une faible chaleur spécifique et une grande conductivité thermique sont des attributs souhaitables. La faible chaleur spécifique optimise les changements de température, tandis qu'une conductivité thermique élevée favorise un échange de chaleur efficace. Ensemble, ces facteurs améliorent les performances globales du réfrigérant.

Plusieurs classes de matériaux sont pertinentes pour les applications de l'MCE, notamment le gadolinium (*Gd*), un métal des terres rares, qui se distingue par son moment magnétique notable et son MCE considérable, surtout à proximité de la température ambiante. Cela a suscité des recherches approfondies sur le Gd pour les applications magnétocaloriques.

Dans la sélection des matériaux appropriés pour les applications magnétocaloriques, il est évident que les critères sont multiples et dépendent de facteurs tels que les propriétés magnétiques, l'MCE, la chaleur spécifique, la conductivité thermique, ainsi que les exigences spécifiques du système de réfrigération et de l'intervalle de température désiré.

Le gadolinium, avec son grand moment magnétique et son MCE substantiel près de la température ambiante, se présente comme un candidat très prometteur pour les applications magnétocaloriques, suscitant un intérêt croissant au cours des dernières années.

Le gadolinium (*Gd*) a été largement utilisé dans les dispositifs de régénération à température ambiante et est considéré comme le réfrigérant magnétique le plus performant disponible [60]. Pour évaluer ses capacités en termes de réfrigération, des mesures de magnétisation ont été réalisées, mettant en évidence une variation de l'entropie magnétique ΔS_m de $-9,8 J.K^{-1}.kg^{-1}$ lorsque le champ magnétique est modulé de $0T$ à $5T$ [60]. De plus, la variation adiabatique de température ΔT_{ad} , qui reflète le changement de température à pression constante, a été évaluée à $11,6K$ près de la température critique T_c de $294K$ [60].

Cependant, le coût élevé des métaux des terres rares limite l'utilisation commerciale du *Gd* en tant que réfrigérant solide. Les alliages à base de métaux de transition, qualifiés de matériaux magnétocaloriques géants, présentent une alternative plus abordable [60]. Ces alliages se caractérisent par une transition de phase magnéto-structurale et affichent des valeurs élevées de ΔS_m . Le concept d'effet magnétocalorique géant a été formulé par Pecharsky et Gschneidner suite à leurs travaux sur l'alliage $Gd_5Si_2Ge_2$, qui a révélé un effet magnétocalorique environ 50% supérieur à celui du gadolinium pur [61]. Bien que la température de transition de cet alliage soit inférieure à celle du *Gd* ($276K$), il représente un candidat prometteur pour améliorer l'efficacité de la réfrigération magnétocalorique à grande échelle. Des études approfondies de cet alliage ont montré une variation de ΔS_m équivalente à $-18 J.K^{-1}.kg^{-1}$ et un ΔT_{ad} de $15K$ pour une modulation du champ magnétique ΔH de $5T$ [61].

Des études supplémentaires portant sur la substitution du gadolinium (*Gd*) par d'autres métaux des terres rares ont montré une réduction de l'MCE. D'autre part, un effet magnétocalorique géant a été observé dans des composés tels que $LaFe_{13-x}Si_x$, qui se caractérisent par un comportement d'électrons itinérants. Des recherches approfondies ont été menées sur les propriétés magnétocaloriques de la famille $La[Fe(Si, Al)]_{13}$, afin d'explorer la possibilité de réguler la température de transition par des variations de composition x ou par hydrogénation [62].

$LaFe_{13-x}Si_x$ est un candidat de choix pour les dispositifs de refroidissement en raison de sa transition de phase méta-magnétique à électrons itinérants induite par un champ du premier ordre ($FM - PM$) [62]. Les chercheurs ont observé qu'une diminution de x entraîne une baisse de la température de transition T_c , tandis qu'une

augmentation de x conduit à une réduction de la contraction volumique associée à la transition de phase [62]. Dans le cas du composé $LaFe_{13-x}Si_x$, la composante magnétique joue un rôle prédominant dans le changement d'entropie magnétique. Toutefois, le réseau cristallin joue également un rôle significatif en contrebalançant cette contribution magnétique. Ainsi, une compréhension approfondie et théorique des transitions magnéto-élastiques/structurelles est nécessaire pour appréhender pleinement les propriétés magnétocaloriques de ces matériaux [62].

Une étude menée en 2004 par Gama et al. a mis en évidence l'existence d'un MCE colossale induit par la pression dans le composé $MnAs$, surpassant de nombreux autres matériaux réfrigérants actifs en termes de performances [60]. Le $MnAs$ subit une transition magnéto-structurale du premier ordre, passant d'une structure ferromagnétique hexagonale à une structure paramagnétique orthorhombique à une température de transition T_t (qui ne correspond pas à une température de Curie conventionnelle) de 318K [60]. Bien que le $MnAs$ présente un ΔS_m favorable de $-30 J.K^{-1}.kg^{-1}$ et ΔT_{ad} de 13 K pour $\Delta H = 5T$, son utilisation est limitée en raison d'une hystérésis thermique considérablement importante et de la toxicité de l'arsenic [60].

Par conséquent, des efforts importants ont été déployés pour développer des alliages exempts d'arsenic offrant des propriétés magnétocaloriques comparables, voire supérieures. Parmi ces alliages, le $Mn(As_xSb_{1-x})$ a montré des résultats prometteurs en réduisant l'hystérésis thermique et en abaissant la température de transition à 230K pour $x = 0.3$, tout en maintenant des propriétés magnéto-structurelles de premier ordre [63]. Bien que l'MCE soit légèrement réduit dans ce composé, avec ΔS_m variant de -25 à $-30 J.K^{-1}.kg^{-1}$ et ΔT_{ad} de 10K pour $\Delta H = 5T$, il représente une alternative plus sûre [63]. De plus, l'incorporation de fer et de phosphore (P) dans l'alliage $Mn(As_xSb_{1-x})$ permet de maintenir les propriétés de transition du premier ordre près de la température ambiante pour des valeurs de x allant de 0,26 à 0,66. Les composés $Mn - Fe - P - Si$, qui présentent une structure hexagonale de type Fe_2P , se distinguent également par leurs propriétés magnétocaloriques prometteuses. Le rapport Mn/Fe ainsi que l'ajout de phosphore et de silicium peuvent être ajustés afin de moduler l'MCE observé dans ces alliages, tout en réduisant simultanément l'hystérésis thermique [64].

Au cours des dernières années, les alliages ferromagnétiques de Heusler, en particulier le système $Ni - Mn - Z$ ($Z = Ga, In, Sn, Sb$), ont suscité un vif intérêt en raison de leurs propriétés magnétocaloriques polyvalentes [65]. Ces alliages présentent une MCE positive ou négative selon leur stoechiométrie, ce qui les rend très intéressants pour

diverses applications. Parmi ces alliages, une attention particulière a été portée aux alliages non stoechiométriques $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ [66]. Ils subissent une fascinante transition magnéto-structurale couplée, passant d’une phase ferromagnétique de martensite à une phase paramagnétique d’austénite. Notamment, dans la plage de composition de $0,18 \leq x \leq 0,27$, ces alliages affichent une MCE positive [66]. Cette gamme de compositions offre la possibilité d’optimiser les propriétés magnétocaloriques des alliages en ajustant leur stoechiométrie.

Les performances magnétocaloriques exceptionnelles de ces matériaux peuvent être attribuées aux changements cumulatifs d’entropie associés à la transition magnéto-structurale (figure 1.23). Ce phénomène résulte de l’interaction complexe entre les degrés de liberté magnétiques et structuraux, ce qui se traduit par des transitions magnéto-structurelles induites par le champ magnétique. Ces transitions sont très prometteuses pour les applications magnétocaloriques, car elles offrent la possibilité de développer des technologies de refroidissement efficaces et respectueuses de l’environnement.

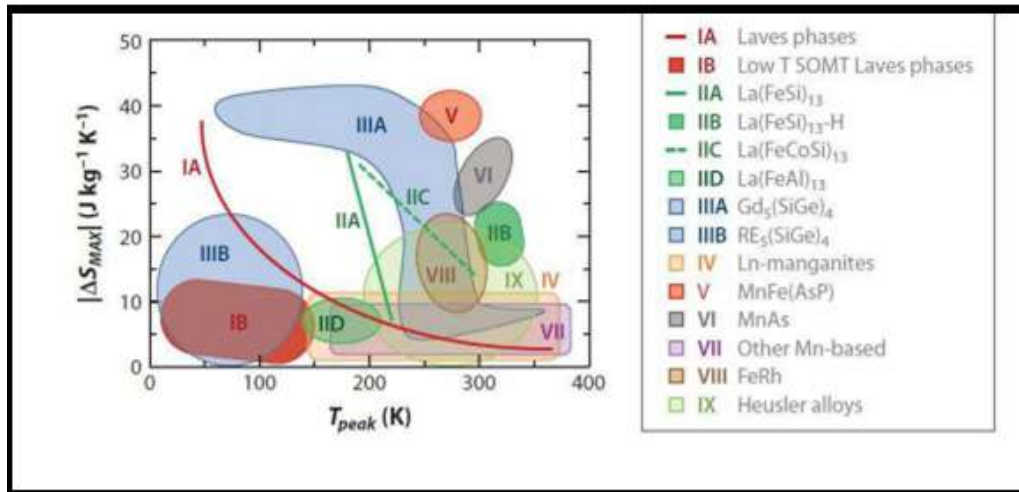


FIGURE 1.23 – Variations maximales d’entropie en fonction de la température pour différentes classes de matériaux magnétocaloriques [51, 67].

Les recherches actuelles se concentrent sur l’approfondissement de notre compréhension des mécanismes qui sous-tendent l’effet magnétocalorique observé dans les alliages ferromagnétiques de Heusler. L’objectif principal de ces études est d’améliorer les performances de ces matériaux et d’élargir la gamme des compositions dans lesquelles un effet magnétocalorique positif peut être obtenu. Les scientifiques travaillent à affiner le système $Ni - Mn - Z$ et à explorer d’autres combinaisons d’alliages afin d’optimiser les propriétés magnétocaloriques, de réduire l’hystérésis thermique et d’étendre les applications potentielles de ces matériaux, notamment dans le domaine du refroi-

dissement magnétocalorique et d'autres domaines connexes. Cette recherche vise à approfondir notre compréhension fondamentale des phénomènes magnétocaloriques en mettant l'accent sur les alliages ferromagnétiques de Heusler, qui ont montré des propriétés prometteuses dans ce domaine.

L'approche adoptée consiste à mener une étude approfondie des différentes compositions d'alliages, en se concentrant notamment sur les variations des éléments constitutifs tels que le nickel Ni , le manganèse Mn et le zinc Z , afin de déterminer leur impact sur les propriétés magnétocaloriques. De plus, les chercheurs s'efforcent d'élargir la portée des combinaisons d'alliages étudiées afin d'explorer de nouvelles possibilités et de bénéficier des synergies entre les différents éléments.

Les résultats préliminaires de ces recherches sont prometteurs, car ils ouvrent la voie à des avancées significatives dans le développement de matériaux magnétocaloriques plus performants et à une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents. En fin de compte, ces avancées pourraient avoir des applications plus étendues dans le domaine du refroidissement magnétocalorique, avec des implications potentielles dans des domaines tels que la réfrigération écoénergétique et la conversion de chaleur en électricité.

1.3.1 Les composés Anti-pérovskite à base de manganite Mn

Les Anti-pérovskites à base de Mn sont bien connues pour leurs propriétés d'hystérésis étroites, ainsi que pour leurs configurations d'ordre magnétique et leurs transitions magnéto-structurelles. Ces composés se présentent sous la forme d'une structure Anti-pérovskite ou d'une structure pérovskite métallique avec une symétrie $Pm - 3m$.

Pour mieux comprendre l'arrangement de la cellule unitaire, examinons les exemples de Mn_3InC , Mn_3GeC et Mn_3SnN (figure 1.24). Dans les structures de Mn_3InC [28], Mn_3GeC [68] et Mn_3SnN [15], l'atome carbone (C) et l'azote (N) occupent une position précise aux coordonnées $(1/2, 1/2, 1/2)$ à l'intérieur d'un octaèdre formé par les atomes de (Mn) qui l'entourent. En revanche, les atomes d'indium (In), de germanium (Ge) et d'étain (Sn) se trouvent respectivement à la position $(0, 0, 0)$ dans la même structure.

Il est important de noter que ces composés possèdent des cellules cubiques avec des constantes de réseau différentes : $0,388nm$ pour Mn_3InC [11], $0,387nm$ pour Mn_3GeC [69] et $0,405nm$ pour Mn_3SnN [13].

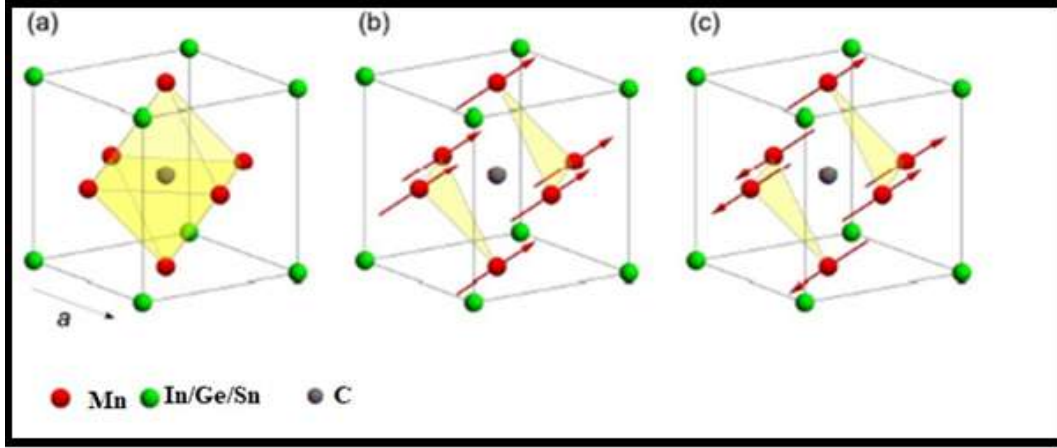


FIGURE 1.24 – (a) structure Anti-pérovskite de Mn_3XC ; $Pm - 3m$. (b) Structure ferromagnétique et (c) Antiferromagnétique de Mn_3XC .

Les composés Mn_3InC , Mn_3GeC et Mn_3SnN ont fait l'objet de recherches approfondies en raison de leurs propriétés intrigantes et de l'hystérésis étroite observée pendant la transition du second ordre. Parmi eux, le composé Mn_3InC se distingue particulièrement car il présente une transition du premier ordre à $T_t = 140K$ [11]. Cette transition se produit lorsque le composé passe d'un état AF à basse température à un état FM à haute température. Elle s'accompagne d'une diminution notable du volume, tandis que la structure cubique globale de l'alliage reste inchangée. La transition dans le composé Mn_3InC est considérée comme une transition magnéto-structurale de second ordre, comme en témoigne le changement rapide de capacité thermique observé dans les matériaux Mn_3InC , le Mn_3GeC et le Mn_3SnN à proximité de la température de transition T_t , avec un effet de refroidissement magnétique inverse MCE. L'effet de refroidissement magnétique fait référence au phénomène selon lequel la température d'un matériau diminue lors de l'application d'un champ magnétique. Dans ce cas, la capacité thermique présente une variation significative près de T_t , indiquant ainsi l'existence d'une transition du second ordre.

En outre, à la température de $T_c = 272K$ [11], le composé Mn_3InC subit une deuxième transition de phase. Cette transition implique le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, accompagnée d'un effet de refroidissement magnétique conventionnel MCE. La température de Curie (T_c) représente le point critique où les propriétés ferromagnétiques d'un matériau disparaissent, marquant ainsi un moment important pour le Mn_3InC .

Ces composés ont été étudiés en détail en raison de leur faible hystérésis pendant la transition du deuxième ordre. Plus spécifiquement, le Mn_3InC subit une transition du

premier ordre de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique à $T_t = 140K$, avec une diminution du volume tout en conservant sa structure cubique. Cette transition est caractérisée comme une transition magnéto-structurale de second ordre, confirmée par le changement rapide de capacité thermique près de T_t avec un effet de refroidissement magnétique inverse. De plus, le composé Mn_3InC subit une deuxième transition de phase de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à $T_c = 272K$, avec un effet de refroidissement magnétique conventionnel.

1.3.1.1 Le Matériaux Anti-pérovskite Mn_3InC

Le composé Mn_3InC présente des propriétés magnétiques intrigantes, avec deux transitions magnétiques distinctes. Tout d'abord, il subit une transition du premier ordre, passant d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique à une température de transition $T_t = 140K$ [11]. Cette transition s'accompagne d'une expansion intermittente du paramètre de fatigue à mesure que la température diminue [10]. Ensuite, il subit une transition de second ordre, passant de l'état FM à un état PM à la température de Curie $T_c = 272K$ [8, 70]. Ces transitions magnétiques ont été largement étudiées à l'aide de diverses mesures dépendantes du champ et de la température, mettant en évidence la nature métastable du Mn_3InC [10].

Des comparaisons ont été faites entre le Mn_3InC et d'autres composés similaires, tels que le Mn_3SnC et le Mn_3GaC . Bien que le Mn_3InC ait un volume de réseau similaire à celui du Mn_3SnC et une contribution similaire des électrons de valence à la densité d'états du Mn_3GaC , il ne présente pas d'effet magnétocalorique du premier ordre, contrairement au Mn_3SnC [10, 11]. Cela suggère que le Mn_3InC possède des propriétés magnétiques et thermodynamiques distinctes de celles de ses homologues.

De plus, des études ont été menées sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et anisotropes des composés Mn_3XN où ($X = Ni, Pd, Pt$) [71], qui sont des anti-pérovskites. Ces études ont utilisé la méthode de la théorie de DFT [72]. Les résultats de ces études fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques fondamentales et le comportement magnétique de ces matériaux, contribuant ainsi à notre compréhension des phénomènes magnétiques qui leur sont associés.

Des analyses détaillées ont été réalisées pour examiner le magnétisme des composés Mn_3NiN , Mn_3PdN et Mn_3PtN . Il a été déterminé que la constante de réseau du Mn_3NiN est de $3,88732\text{\AA}$ [72], tandis que celles du Mn_3PdN et du Mn_3PtN sont respectivement de $3,9885\text{\AA}$ et $3,9699\text{\AA}$ [72]. Cette caractérisation approfondie des

constantes de réseau permet d'établir les propriétés structurales de ces composés et constitue une base solide pour des recherches futures.

Des études théoriques ont également été entreprises pour comprendre la structure électronique et les spectres de dichroïsme circulaire magnétique du composé Mn_3ZnC . Les calculs de premiers principes ont révélé qu'il subit une transition de phase magnétique à une température critique de $T_t = 233K$, passant d'une phase ferromagnétique à une phase ferrimagnétique avec une structure magnétique non colinéaire [73]. Ces résultats permettent une meilleure appréhension de son comportement magnétique.

L'étude approfondie du Mn_3InC et des composés apparentés offre des informations précieuses sur leur comportement magnétique, leurs propriétés structurales, leur structure électronique et leurs effets magnétocaloriques [10, 11]. Ces recherches contribuent à l'avancement de nos connaissances sur les principes fondamentaux régissant les matériaux magnétiques et ouvrent la voie à de nouvelles avancées technologiques et à des recherches approfondies dans le domaine du magnétisme.

1.3.1.2 Le Matériaux Anti-pérovskites Mn_3GeC

Le Mn_3GeC est un composé de type anti-pérovskite qui a fait l'objet d'études approfondies utilisant à la fois des méthodes théoriques et expérimentales. Ce composé présente des caractéristiques structurales, élastiques, électroniques et magnétiques intéressantes. Des calculs basés sur la DFT et des méthodes de MCs ont été utilisés pour examiner les propriétés structurales du Mn_3GeC [74]. Il possède une nature métallique et ses paramètres de réseau augmentent selon la séquence $Mn_3AlC < Mn_3GaC < Mn_3ZnC$ [75].

L'anti-pérovskite Mn_3GeC présente les constantes élastiques B , G , E et A les plus élevées parmi les Matériaux étudiées [74]. Les résultats des calculs électroniques indiquent l'absence d'une bande interdite près du niveau de Fermi, et le magnétisme de ces composés provient principalement des atomes de Mn [6, 75].

Le Mn_3GeC subit une transition ferromagnétique-paramagnétique secondaire à une température critique $T_c \approx 330K$. Le moment magnétique diminue de $Mn_3ZnC(7,02\mu B)$ à $Mn_3GeC(3,18\mu B)$. La conductivité électrique et le comportement magnétique sont principalement influencés par les électrons d'orbitale (d) du Mn [6, 74]. De plus, le Mn_3GeC présente une importante capacité d'effet magnétocalorique [74], ce qui en fait un matériau prometteur pour diverses applications. Les recherches sur les anti-pérovskites de magnésium se concentrent notamment sur leur capacité d'effet magné-

tocalorique. Des études ont montré que ce composé est plus stable dans son état d'équilibre avec une structure ferromagnétique, en accord avec les paramètres expérimentaux. Les simulations ont révélé que la structure du Mn_3GeC présente un comportement métallique. Des calculs de premier principe ont été utilisés pour estimer les propriétés magnétiques et magnétocaloriques. De plus, l'aimantation et la susceptibilité ont été déterminées, et la température critique T_c obtenue concorde avec les données expérimentales.

1.3.1.3 Le Matériaux Anti-pérovskite Mn_3SnN

Le Mn_3SnN est un composé cubique de la famille des anti-pérovskites qui a suscité un vif intérêt parmi les chercheurs en raison de ses propriétés uniques [70, 76]. Des études expérimentales ont démontré que le Mn_3SnN présente une expansion thermique négative géante (NTE) résultant de son couplage magnéto-structurel, ce qui en fait un candidat prometteur pour les applications de gestion thermique [70, 76].

Ce comportement NTE découle d'une expansion simultanée du réseau cristallin, induite par le couplage magnétique des ions Mn , entraînant une contraction de la structure cristalline à mesure que la température augmente [76]. Les modèles théoriques ont permis d'expliquer la physique sous-jacente du comportement NTE, révélant que les moments magnétiques des ions Mn provoquent des variations significatives des distances interatomiques.

En plus de son comportement NTE, le Mn_3SnN présente également un effet magnétocalorique élevé, qui mesure la variation de l'entropie d'un matériau en réponse à un champ magnétique. Cet effet peut être exploité dans le domaine de la réfrigération magnétique, offrant ainsi une technologie de refroidissement plus efficace et respectueuse de l'environnement que les méthodes traditionnelles de réfrigération [70].

La famille des matériaux anti-pérovskites du manganèse, comprenant le Mn_3SnN , a fait l'objet d'études approfondies en raison de ses propriétés magnéto-structurales et magnétiques [14, 76, 77]. Ces matériaux ont été étudiés à différentes températures et dans divers champs magnétiques, ce qui a conduit à de nombreuses découvertes passionnantes.

Par exemple, le composé anti-pérovskite Mn_3NiN présente un piézomagnétisme géant, ce qui en fait un matériau prometteur pour les applications de magnétostriction [70, 78]. D'autres matériaux anti-pérovskites liés au Mn_3SnN comprennent le Mn_3ZnN , qui présente une dilatation thermique négative [76], et le Mn_3SbN , qui a été étudié pour ses

propriétés thermodynamiques, électromagnétiques et structurales [79]. Ces recherches approfondies ouvrent de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines d'applications liés au magnétisme et à la gestion thermique.

Concepts théoriques et techniques

2.1	Introduction	51
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	52
2.2.1	Comprendre l'architecture des structures électroniques	52
2.2.1.1	L'approximation de Born-Oppenheimer	54
2.2.1.2	Approximation Hartree et Hartree-Fock	55
2.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	58
2.2.2.1	Théorie de Thomas-Fermi	58
2.2.2.2	Théorème de Hohenberg-Kohn	61
2.2.2.3	Les équations de Kohn-Sham	63
2.2.3	Fonctionnelles d'échange et de corrélation	65
2.2.3.1	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	68
2.2.4	Compréhension avancée des propriétés des structures solides grâce aux codes de calcul basés sur la DFT	70
2.2.4.1	Code WIEN2K	72
2.2.4.2	Calcul des propriétés thermoélectriques des systèmes électroniques	74
2.2.4.3	Progrès dans les calculs de structure électronique : In- troduction de BoltzTraP pour une meilleure analyse des propriétés de transport	76
2.3	La simulation de Monte Carlo (SMC)	77
2.3.1	Principes fondamentaux de la simulation de Monte Carlo et des opérations de base	78
2.3.1.1	l'échantillonnage d'importance	80
2.3.1.2	Processus de Chaîne de Markov	81
2.3.2	L'algorithme de Metropolis et le modèle Ising	86

2.1 Introduction

Dans les domaines de la physique de la matière condensée et de la chimie quantique, l'exploration approfondie des propriétés électroniques des atomes et molécules élémentaires jusqu'aux matériaux complexes constitue un effort théorique essentiel [80, 81]. Au cœur de cette quête se trouve la tâche complexe de comprendre le comportement électronique au sein de ces systèmes, guidée par les principes immuables de la mécanique quantique tels qu'ils sont inscrits dans l'équation de Schrödinger [82].

L'équation de Schrödinger, pilier fondamental de la mécanique quantique, fournit un cadre mathématique élégant pour élucider les états quantiques et l'évolution dynamique des particules, en particulier des électrons dans ce contexte [82]. Bien qu'il soit possible d'obtenir des solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger pour des systèmes relativement simples, la résolution informatique des systèmes contenant un nombre substantiel d'atomes constitutifs devient de plus en plus difficile. Ce problème est principalement dû à la formidable répulsion électrostatique entre les électrons, qui engendre un réseau d'interactions complexes et entrelacées.

Pour surmonter les difficultés de calcul qui accompagnent la résolution numérique de l'équation de Schrödinger pour les systèmes à électrons multiples, l'utilisation judicieuse d'approximations appropriées devient indispensable. Une technique d'approximation importante et largement utilisée est l'approximation de Hartree, qui permet de simplifier la fonction d'onde à plusieurs électrons $\psi(r_1, r_2, r_i, \dots)$ en l'exprimant comme un produit de fonctions d'onde individuelles à un électron [83]. En traitant les interactions électron-électron dans un sens moyen, cette approximation réduit le problème à un ensemble d'équations de Schrödinger couplées à un électron.

Malgré les progrès réalisés grâce à l'approximation de Hartree, il est impératif de procéder à d'autres raffinements pour saisir d'autres subtilités physiques. Une avancée significative dans cette direction se matérialise avec l'inclusion des effets d'échange, incarnés par l'approximation Hartree-Fock [84]. En remplaçant le produit des fonctions d'onde à un électron par une combinaison linéaire d'orbitales, l'approximation Hartree-Fock engendre une représentation plus précise des interactions électron-électron [85]. Cette approximation cruciale engendre des améliorations remarquables dans le calcul de l'énergie et confère une plus grande vraisemblance à la caractérisation des propriétés électroniques au sein de systèmes complexes.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.2.1 Comprendre l'architecture des structures électroniques

Le problème de la structure électronique est au cœur de la compréhension du comportement et des propriétés des atomes, des molécules et des solides [45, 86]. Il s'agit de décrire la distribution et l'arrangement des électrons au sein de ces systèmes, ce qui détermine en fin de compte leurs caractéristiques chimiques et physiques. Cependant, en raison de la nature quantique inhérente aux électrons, leur comportement ne peut être prédit avec précision à l'aide de la physique classique. La théorie de la structure électronique repose sur les principes de la mécanique quantique, où les fonctions d'onde et les équations mathématiques jouent un rôle crucial dans la compréhension des interactions complexes et de la dynamique des électrons [45].

Au cœur de la théorie de la structure électronique se trouve l'équation de Schrödinger, une équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit le comportement des particules, y compris les électrons, en termes de fonctions d'onde. L'équation de Schrödinger est donnée par la formule suivante [82, 87] :

$$\widehat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.1)$$

Où $\widehat{H}$ représente l'opérateur hamiltonien, $\psi(r)$ est la fonction d'onde, E est l'énergie, et l'équation stipule que l'hamiltonien agissant sur la fonction d'onde produit l'énergie multipliée par la fonction d'onde elle-même.

La fonction d'onde ψ , contient toutes les informations sur le système électronique et ses propriétés. Il s'agit d'une fonction mathématique qui décrit la distribution de probabilité de trouver un électron à une position particulière ou avec une énergie spécifique. La fonction d'onde satisfait à la condition de normalisation, ce qui garantit que la probabilité totale de trouver l'électron dans le système est égale à l'unité.

L'opérateur hamiltonien est exprimé comme suit [85, 88] :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{N-N} + \widehat{V}_{e-N} \quad (2.2)$$

Dans l'équation 2.2, les termes $\widehat{T}_e$ et $\widehat{T}_N$ correspondent aux opérateurs d'énergie cinétique associés aux électrons et aux ions, respectivement. Ces opérateurs décrivent le mouvement et le comportement des électrons et des ions dans le système étudié. Le

terme $\hat{V}_{e-e}$ représente l'opérateur responsable de la modélisation des interactions entre les électrons, en tenant compte de leur répulsion mutuelle. De même, $\hat{V}_{N-N}$ représente le terme d'interaction de répulsion noyau-noyau, qui prend en compte les forces de répulsion entre les noyaux atomiques.

En outre, le terme $\hat{V}_{e-N}$ représente l'opérateur d'attraction électrostatique électron-noyau, qui caractérise les forces d'attraction entre les électrons et les noyaux. Ce terme capture les interactions électrostatiques qui résultent des charges opposées des électrons et des noyaux. En considérant les coordonnées des électrons et des noyaux, il est possible d'exprimer ces composantes de l'hamiltonien de manière plus explicite, ce qui permet d'obtenir une description détaillée du système étudié. Ces parties de l'hamiltonien peuvent être écrites comme suit :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq 1} \frac{K e^2}{|r_i - r_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} k e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad \hat{V}_{e-N} = \sum_i \left[\sum_I V(R_I - R_i) \right], \quad \text{et} \quad \hat{V}_{e-e} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_i - r_j^i} \quad (2.3)$$

Dans l'équation 2.1, $\psi(r)$ représente la fonction d'onde et E l'énergie propre du système. Dans le contexte d'un système comprenant N noyaux et n électrons [45], la fonction d'onde ψ est une fonction composite impliquant à la fois les coordonnées électroniques et nucléaires :

$$\psi = \psi_1(r_1, r_2, \dots, r_n; R_1, R_2, \dots, R_N),$$

Où $r_1, r_2, \dots, r_3$ représentent les coordonnées électroniques, et $R_1, R_2, \dots, R_N$ les coordonnées nucléaires. Notamment, cette fonction d'onde dépend de $3n+3N$ variables, ce qui rend l'obtention d'une solution exacte extrêmement difficile. Par conséquent, afin de caractériser avec précision les propriétés du système, il est nécessaire de recourir à des approximations.

En raison des complexités inhérentes au grand nombre de variables, des méthodes alternatives sont utilisées pour simplifier la description du système. Des approximations et des cadres théoriques, tels que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de l'électron indépendant, sont employés pour réduire la complexité des calculs et fournir des informations sur le comportement du système. Ces approximations permettent de caractériser les propriétés et les phénomènes clés du système tout en prenant

en compte les interactions essentielles entre les électrons et les noyaux. En trouvant un équilibre entre la facilité de calcul et la précision de la représentation, ces approximations ouvrent la voie à une compréhension plus complète du système étudié.

2.2.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est un principe fondamental de la mécanique quantique qui joue un rôle essentiel dans l'étude de la dynamique moléculaire et la compréhension des systèmes complexes [89]. Ce concept permet de découpler les mouvements électroniques et nucléaires, offrant ainsi un cadre puissant pour l'exploration des surfaces d'énergie potentielle et la détermination de diverses propriétés moléculaires.

L'approximation de Born-Oppenheimer offre des perspectives inestimables pour l'exploration des surfaces d'énergie potentielle et la détermination de diverses propriétés moléculaires [89]. Mathématiquement, l'approximation de Born-Oppenheimer est exprimée par l'équation de Schrödinger (voir l'équation 2.1), qui fournit une description complète des systèmes quantiques. L'équation de Schrödinger pour une molécule composée de N noyaux atomiques et de K électrons peut s'écrire comme suit :

$$\psi = \psi_1(r_1, r_2, \dots, r_n; R_1, R_2, \dots, R_n) = \sum_{\nu} \Lambda_{\nu}(R) \Phi_{\nu}(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (2.4)$$

Dans le contexte considéré, la fonction d'onde des électrons, notée Φ , est déterminée pour un ensemble spécifique de coordonnées du noyau, désigné par R [90]. En conséquence, l'équation de Schrödinger régissant la partie électronique du système peut être exprimée de la manière suivante [90] :

$$H^e \Phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E_{\nu}^e \Phi(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (2.5)$$

Où

$$H^e = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N}, \quad \text{et} \quad \hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (2.6)$$

Z_i est la charge du noyau (de l'ion).

Une fois la solution de l'équation 2.2, 2.6, obtenue, il devient possible de déterminer les nouvelles positions des ions en cherchant à minimiser l'énergie du système [91, 92] :

$$E^{BO} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + E_e(R) \quad (2.7)$$

Le processus itératif est utilisé jusqu'à ce que les systèmes électroniques et ioniques atteignent une solution convergente, établissant ainsi le cadre fondamental de l'approximation de Born-Oppenheimer. Malgré la profonde simplification offerte par la BOA, la prise en compte d'un nombre substantiel de degrés de liberté électroniques dans l'équation de Schrödinger nécessite un traitement méticuleux des effets multi-électroniques associés. Il est impératif de prendre en compte de manière appropriée les interactions complexes entre les électrons afin de garantir une modélisation et une compréhension précises du comportement du système [91, 92].

2.2.1.2 Approximation Hartree et Hartree-Fock

Les méthodes d'approximation Hartree et Hartree-Fock sont désormais des outils incontournables pour étudier le comportement complexe des électrons dans les systèmes quantiques à plusieurs corps [93]. Ce projet de recherche se penche sur un examen complet des fondements théoriques, du formalisme mathématique et des implications pratiques de ces techniques d'approximation [94].

En partant des principes fondamentaux de la mécanique quantique, nous dérivons rigoureusement les équations de Hartree et de Hartree-Fock, qui servent de cadres systématiques pour prendre en compte les effets de corrélation entre les électrons. Nous mettons l'accent sur l'importance de l'implémentation informatique de ces approximations pour faciliter une compréhension globale, mettant en lumière l'usage d'algorithmes efficaces pour résoudre les équations résultantes.

Nous explorons également en profondeur les limites inhérentes aux méthodes de Hartree et de Hartree-Fock, tout en mettant en évidence leurs améliorations ultérieures. De plus, nous étudions leurs extensions pour intégrer des modèles de corrélation électronique plus sophistiqués, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité [95]. Grâce à une analyse approfondie d'une gamme variée de systèmes physiques, allant des atomes individuels à la matière condensée, nous démontrons de manière éclatante l'importance des méthodes d'approximation Hartree et Hartree-Fock dans l'élucidation des complexités de la structure électronique et dans la réalisation de prédictions précises des propriétés des matériaux [96]. Nos résultats mettent en évidence le rôle crucial de ces méthodes d'approximation dans l'avancement de notre connaissance des phénomènes quantiques, avec des implications profondes dans diverses branches de la physique et de la chimie.

L'approximation la plus fondamentale de Hartree postule que les interactions entre les

électrons peuvent être ignorées. Ainsi, la fonction d'onde de plusieurs électrons peut être approximée en la traitant comme le produit d'orbitales individuelles d'un seul électron :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_n(\vec{r}_n) \quad (2.8)$$

Dans ce contexte particulier, l'équation (2.2 ; 2.6) se simplifie à l'expression suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_I V(R_I - \vec{r}_i) + \sum_{j \neq i} \int |\varphi(\vec{J})|^2 \frac{1}{|\vec{r}_J - \vec{r}_i|} d\vec{r}_J \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (2.9)$$

L'équation 2.9, Peut-être résolue efficacement par des méthodes numériques, cette équation. Le troisième terme entre crochets représente un potentiel électrostatique exercé sur l'électron occupant le $i^{\text{ème}}$ état par les autres électrons présents. Par conséquent, le problème peut être simplifié en un ensemble d'équations à un électron qui peuvent être résolues de manière auto-consistante. Une approche possible de la résolution de ces équations consiste à employer une procédure itérative facilitant l'affinement itératif de la solution.

L'approximation de Hartree, représentée par l'équation 2.9, est un modèle théorique qui simplifie les interactions entre les électrons. Dans cette approximation, les électrons n'interagissent entre eux qu'indirectement par l'intermédiaire d'un champ effectif, et les interactions directes entre électrons ne sont pas prises en compte. Cependant, il est important de tenir compte de la nature fermionique des électrons, qui introduit des exigences spécifiques pour leur fonction d'onde qui ne sont pas entièrement prises en compte par l'approximation de Hartree.

Une propriété cruciale des fermions est l'antisymétrie de leur fonction d'onde lorsque des paires d'électrons sont échangées. Cela signifie que si nous échangeons les positions de deux électrons, la fonction d'onde globale doit changer de signe ψ équation 2.10. Cette antisymétrie est due au principe d'exclusion de Pauli, qui interdit à deux fermions identiques d'occuper simultanément le même état quantique.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_J, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.10)$$

La satisfaction de cette propriété peut être obtenue en exprimant la fonction d'onde de l'électron par l'utilisation d'un déterminant de Slater :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(\vec{r}_1) & \varphi_\beta(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_\nu(\vec{r}_1) \\ \varphi_\alpha(\vec{r}_2) & \varphi_\beta(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_\nu(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_\alpha(\vec{r}_n) & \varphi_\beta(\vec{r}_n) & \dots & \varphi_\nu(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Effectivement, effectuer un échange entre deux électrons revient à permuter deux colonnes dans la matrice de Slater, ce qui entraîne un changement de signe du déterminant. De plus, une fonction d'onde de ce type satisfait le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule qu'il est impossible d'avoir deux électrons dans le même état : le déterminant de la matrice contenant deux colonnes identiques ou plus est nul.

L'approximation de Hartree-Fock est le terme utilisé pour décrire cette approximation. Dans l'approximation HF, l'équation pour un électron unique est la suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_I V(R_I - \vec{r}_i) \right] \varphi_\lambda(\vec{r}_i) + \left[\sum_\mu \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r}_J - \vec{r}_i|} \varphi_\mu(\vec{r}_J) d\vec{r}_J \right] \varphi_\lambda(\vec{r}_i) - \left[\sum_\mu \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r}_J - \vec{r}_i|} \varphi_\lambda(\vec{r}_J) d\vec{r}_J \right] \varphi_\lambda(\vec{r}_i) = \varepsilon \varphi_\lambda(\vec{r}_i) \quad (2.12)$$

Les effets de l'interaction d'échange sont incorporés dans le dernier terme du côté gauche de l'équation. Ces effets résultent de l'application du principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que les électrons ayant le même spin ne peuvent pas occuper le même état. Ainsi, ce principe impose une contrainte sur le mouvement des électrons, conduisant à une interaction électronique effective.

Comparée à l'approximation Hartree, l'approximation Hartree-Fock offre généralement une précision nettement supérieure. L'interaction d'échange concerne spécifiquement le comportement des électrons de même spin, les empêchant d'occuper le même état en termes de localisation, de quantité de mouvement et d'autres propriétés. Cependant, les électrons de spins différents ne sont pas soumis à cette restriction et peuvent occuper le même état. Ce scénario est fréquent lorsque deux électrons occupent la même orbitale, en particulier dans le cas d'orbitales localisées. Dans cette situation, l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons peut augmenter de manière significative. L'énergie électronique qui dépasse l'approximation Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation.

Bien que l'énergie de corrélation tende à être relativement faible dans les systèmes métalliques et semi-conducteurs typiques, elle peut devenir notablement importante dans les matériaux présentant de forts effets de corrélation. Intégrer cet aspect de l'interac-

tion dans l'hamiltonien effectif nécessite souvent des approximations supplémentaires. Quoi qu'il en soit, résoudre l'équation Hartree-Fock (équation 2.12) peut s'avérer coûteux en raison de la nature même du traitement de nombreuses particules. Ainsi, il est souhaitable de simplifier le problème de l'interaction de plusieurs électrons en le réduisant à un problème à un seul électron.

2.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la section précédente, nous avons exploré différentes méthodes de résolution approximative de l'équation de Schrödinger électronique, telles que la méthode Hartree-Fock, la théorie des perturbations de Møller-Plesset et les méthodes de grappes couplées [97, 98]. Ces méthodes ont une caractéristique commune : elles reposent sur la fonction d'onde de nombreux corps comme quantité centrale. En déterminant la fonction d'onde, nous pouvons calculer l'énergie du système et en déduire d'autres propriétés connexes. Cependant, la fonction d'onde elle-même est assez complexe, car elle dépend de $3N$ variables spatiales et de la variable de spin, où N représente le nombre d'électrons dans le système [99]. Par conséquent, l'application des méthodes basées sur la fonction d'onde est sévèrement limitée lorsqu'il s'agit de systèmes de grande taille. Les études pratiques utilisant ces méthodes peinent à traiter des systèmes comprenant des centaines d'atomes et impliquant de grands ensembles de base.

En revanche, la théorie fonctionnelle de la densité se distingue des méthodes basées sur la fonction d'onde en utilisant la densité électronique ($\rho(r)$) comme quantité centrale. Il s'agit là d'un changement important, car la DFT se concentre sur la densité plutôt que sur la fonction d'onde complexe. L'avantage d'utiliser la densité électronique réside dans sa dimensionnalité considérablement réduite. Quel que soit le nombre d'électrons présents dans le système, la densité reste toujours tridimensionnelle. Cette caractéristique unique permet à la DFT de s'attaquer à des systèmes beaucoup plus grands, permettant l'étude de systèmes contenant des centaines, voire des milliers d'atomes. Cet avantage clé a propulsé la DFT au rang d'approche la plus utilisée aujourd'hui pour les calculs de structure électronique, en particulier au sein de la communauté de la physique de la matière condensée [100].

2.2.2.1 Théorie de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas-Fermi est un concept fondamental dans le domaine de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, qui est une méthode de calcul largement utilisée

en mécanique quantique [87]. Elle a été développée indépendamment par Lewellyn H Thomas [101]. Et Enrico Fermi [102] à la fin des années 1920 et au début des années 1930. Cette théorie fournit une description simple mais approximative de la structure électronique et de l'énergétique des systèmes composés de nombreux électrons. À la base, la théorie de Thomas-Fermi vise à déterminer la densité électronique (équation 2.13) [87] d'un système sans résoudre explicitement l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde complexe à plusieurs corps. Au lieu de cela, elle se concentre uniquement sur la densité électronique, qui caractérise la probabilité de trouver un électron à une position spécifique dans l'espace. L'approximation de Thomas-Fermi propose que la densité électronique puisse être déterminée en établissant une relation locale avec le potentiel électrostatique subi par les électrons [87].

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 ds_1 x_2, \dots, x_n \quad (2.13)$$

$\rho(r)$ caractérise la probabilité de localiser l'un des N électrons dans un volume donné (équation 2.14), tout en considérant que les $N - 1$ autres électrons se trouvent à des positions et avec des spins arbitraires dans l'état représenté par la fonction d'onde ψ . Cette fonction, qui dépend des trois variables x , y et z , est simple, non négative et son intégrale sur tout l'espace fournit le nombre total d'électrons présents.

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.14)$$

Au cœur de la théorie de Thomas-Fermi se trouve l'idée fondamentale selon laquelle il existe une relation locale entre la densité d'électrons et le potentiel électrostatique [103]. Cette théorie postule que la densité d'électrons en un point donné est proportionnelle à une fonction du potentiel électrostatique local. La constante de proportionnalité, appelée longueur d'écran de Thomas-Fermi ou paramètre de Thomas-Fermi, indique l'étendue spatiale sur laquelle la densité réagit aux variations du potentiel [103]. Pour appliquer la théorie de Thomas-Fermi, il est nécessaire de spécifier le potentiel externe, généralement représenté par le potentiel électrostatique induit par les noyaux atomiques. En résolvant une équation de Poisson qui relie le potentiel électrostatique à la densité d'électrons, on obtient une expression de la densité d'électrons [103]. Cette densité est ensuite utilisée pour calculer différentes propriétés intéressantes, telles que l'énergie totale du système ou la répartition des électrons. Dans la théorie de Thomas-Fermi, l'énergie cinétique des électrons est calculée en se basant sur la théorie statistique

quantique qui considère un gaz uniforme d'électrons. Cependant, l'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques, ainsi que l'interaction électron-électron, sont traitées de manière classique [103]. Dans ce modèle, l'énergie cinétique des électrons est définie de la manière suivante :

$$T(\rho) = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (2.15)$$

$$\text{Avec } C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871 \quad (2.16)$$

En se basant sur l'équations mentionnée En se basant sur l'équations mentionnée précédemment, une approximation est faite en considérant que l'énergie cinétique de l'électron dépend uniquement de la densité électronique. En ajoutant l'interaction entre l'électron et le noyau atomique, ainsi que l'interaction électron-électron, à l'équation 2.6, on obtient une expression de l'énergie totale en fonction de la densité électronique.

$$E[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.17)$$

Le deuxième terme correspond à l'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques, tandis que le troisième terme concerne l'interaction électron-électron. Ce modèle simplifié de Thomas-Fermi n'est pas principalement utilisé pour calculer avec précision l'énergie et la densité de l'état fondamental. Son importance réside plutôt dans le fait qu'il met en évidence la possibilité de déterminer l'énergie uniquement à partir de la densité électronique.

Pour mettre en œuvre la théorie de Thomas-Fermi, il est nécessaire de spécifier le potentiel externe, généralement représenté par le potentiel électrostatique induit par les noyaux atomiques [104]. En résolvant une équation de Poisson qui relie le potentiel électrostatique à la densité d'électrons [104], on obtient une expression de cette densité électronique. Cette densité est ensuite utilisée pour calculer différentes propriétés intéressantes, telles que l'énergie totale du système ou la répartition des électrons [104]. Bien que la théorie de Thomas-Fermi offre une approche simple et intuitive pour décrire les systèmes électroniques, elle présente certaines limitations. Elle néglige les effets quantiques tels que les corrélations électroniques et les interactions d'échange, qui sont essentiels pour décrire précisément de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Cependant, la théorie de Thomas-Fermi constitue la base sur laquelle des théories fonctionnelles de la densité plus sophistiquées ont été développées, telles que l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé. Ces avancées permettent de mieux prendre en compte les effets quantiques et d'améliorer

la précision des prédictions obtenues à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité [104].

2.2.2.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn, formulé par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964 [45], est un résultat essentiel de la mécanique quantique, plus spécifiquement de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème établit un lien fondamental entre la densité électronique et le potentiel externe dans les systèmes à plusieurs électrons. Il constitue le socle théorique des applications pratiques de la DFT pour l'étude de la structure électronique des systèmes de matière condensée, tels que les atomes, les molécules et les solides. En d'autres termes, il permet de comprendre comment la distribution spatiale des électrons est déterminée par le potentiel externe agissant sur le système [98], jetant ainsi les bases pour des calculs précis et efficaces des propriétés électroniques de divers matériaux.

Formulation du théorème de Hohenberg-Kohn :

Pour un système à plusieurs électrons dans son état fondamental, caractérisé par un opérateur hamiltonien $\widehat{H}$ et une fonction d'onde ψ_0 associée, le théorème de Hohenberg-Kohn énonce l'existence d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental et le potentiel externe $v(r)$ agissant sur les électrons [45]. En d'autres termes, cela signifie qu'il est possible d'établir une relation univoque entre la manière dont les électrons sont distribués dans l'espace densité électronique $\rho(r)$ et le potentiel externe qui influence cette distribution [45]. La première partie du théorème a été élégamment démontrée en utilisant le principe de réduction à l'absurde, et elle s'applique à un système non dégénéré. Supposons que nous ayons une collection d'électrons confinés dans une boîte sous l'influence d'un potentiel externe $v(r)$. Supposons également que nous connaissions la densité électronique de ce système, ce qui détermine le potentiel $v(r)$ ainsi que toutes les propriétés associées. Maintenant, supposons qu'il existe un autre potentiel externe $v_0(r)$ qui diffère de $v(r)$ par plus qu'une constante, mais qui peut donner la même densité électronique $\rho(r)$ pour l'état fondamental. Dans ce cas, nous aurions deux hamiltoniens distincts, $\widehat{H}$ et $\widehat{H}_0$, ayant la même densité électronique pour l'état fondamental, mais avec des fonctions d'onde normalisées différentes, Φ et Φ_0 . Nous aurons alors :

$$E_0 \langle \Phi' | \widehat{H} | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | \widehat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Phi' \rangle = E_0' \int \rho(r) [v(r) - v(r)'] dr \quad (2.18)$$

Les énergies de l'état fondamental pour les hamiltoniens $\widehat{H}$ et $\widehat{H}'$ sont respectivement notées E_0 et E'_0 . De manière similaire, nous pouvons également obtenir.

$$E'_0 \langle \Phi | \widehat{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \widehat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \widehat{H}' - \widehat{H} | \Phi \rangle = E_0 \int \rho(r) [v(r) - v(r)'] dr \quad (2.19)$$

En sommant l'équation (2.18) et l'équation (2.19), nous obtenons :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.20)$$

Ceci constitue une contradiction manifeste, ce qui signifie qu'il n'existe pas deux potentiels externes distincts pouvant produire la même densité électronique $\rho(r)$. Par conséquent, la densité $\rho(r)$ détermine de manière unique le potentiel $v(r)$ ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamental. À présent, nous pouvons exprimer explicitement l'énergie E en tant que fonction de la densité électronique $\rho(r)$ [104] :

$$E[\rho] = T[\rho] + T_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (2.21)$$

C'est le cas

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.22)$$

Il convient de noter que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ dépend exclusivement de la densité électronique ρ et est indépendante de tout potentiel externe $v(r)$. Par conséquent, $F_{HK}[\rho]$ peut être considérée comme une fonctionnelle universelle de ρ . Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn établit que l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue par une approche variationnelle, où la densité qui minimise l'énergie totale correspond à la densité exacte de l'état fondamental. Ce théorème peut être formulé de la manière suivante :

$$E_0[\rho_0] \leq E_\nu[\rho] \quad (2.23)$$

En utilisant la fonctionnelle énergétique $E_\nu[\rho]$ définie par l'équation (2.21), nous pouvons poursuivre à partir de la première partie du théorème. Supposons que la fonction d'onde de l'état fondamental soit Φ et que sa densité électronique associée soit ρ . Ainsi, la densité ρ détermine de manière unique le potentiel externe $v(r)$. Si nous envisageons l'existence d'une autre fonction d'onde Φ_0 qui diffère arbitrairement de Φ et dont la densité électronique correspondante est ρ_0 , alors nous pouvons obtenir :

$$\langle \Phi' | \widehat{H} | \Phi' \rangle = \int \rho'(r)v(r) + F_{HK}[\rho'] = E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (2.24)$$

Par conséquent, l'énergie atteindra son minimum uniquement lorsque la densité électronique correspondra à celle de l'état fondamental.

En bref, le théorème de Hohenberg-Kohn est une pierre angulaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité, établissant le lien fondamental entre la densité électronique et le potentiel externe dans la description des propriétés de l'état fondamental des systèmes d'électrons en interaction.

2.2.2.3 Les équations de Kohn-Sham

Le théorème de Hohenberg-Kohn fournit une méthode pour obtenir l'énergie de l'état fondamental en minimisant la fonctionnelle de l'énergie [105].

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}(\rho(r)) \quad (2.25)$$

Le théorème de Hohenberg-Kohn a établi le principe selon lequel l'énergie totale d'un système peut être obtenue à partir de la densité de son état fondamental. Cependant, la question de comment obtenir cette densité $\rho(r)$ ou la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}(\rho(r))$ demeurerait sans réponse. En 1965, Kohn et Sham ont publié un article révolutionnaire qui a transformé la théorie de la densité fonctionnelle en une approche pratique de la structure électronique [87].

Kohn et Sham ont identifié que l'échec de la théorie de Thomas-Fermi était principalement attribuable à une mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. Pour résoudre ce problème, ils ont choisi de réintroduire le concept d'orbitales à un électron et d'approximer l'énergie cinétique du système par l'énergie cinétique des électrons non interactifs. Cette approche a conduit à l'équation fondamentale de la densité fonctionnelle de Kohn-Sham figure 2.1, qui est essentiellement une équation de Schrödinger à un électron [87].

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' - v_{xc}(r) \right] \Phi'_i = \varepsilon\Phi_i \quad (2.26)$$

Les orbitales de Kohn-Sham, notées Φ , sont utilisées pour représenter la densité électronique, qui est exprimée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Phi_i|^2 \quad (2.27)$$

Les composants de gauche d'équation 2.26 comprennent l'énergie cinétique du système

de référence sans interaction, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation. L'énergie de l'orbitale de Kohn-Sham est notée ε . De plus, le potentiel d'échange-corrélation est déterminé par :

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (2.28)$$

Et la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, qui sera abordée ultérieurement, est également présente. De plus, nous pouvons définir un potentiel effectif v_{eff} qui s'exprime de la manière suivante [105] :

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.29)$$

Cela conduit à une reformulation plus concise de l'équation 2.28 [105]

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right) \Phi_i = \varepsilon \Phi_i \quad (2.30)$$

Il est évident qu'il s'agit d'une équation de Hartree-Fock pour une seule particule qui nécessite une résolution itérative. Finalement, l'énergie totale peut être obtenue à partir de la densité résultante en utilisant [105] :

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (2.31)$$

Les équations (2.30), (2.27) et (2.28) sont connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham, qui sont essentielles dans la théorie de la densité fonctionnelle. Il est important de noter que le potentiel effectif v_{eff} dépend de la densité électronique $\rho(r)$ via l'équation (2.29). Par conséquent, les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-consistante. La procédure générale commence par une estimation initiale de la densité électronique, à partir de laquelle le potentiel effectif v_{eff} est construit en utilisant l'équation (2.29). Ensuite, les orbitales de Kohn-Sham sont obtenues. À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée en utilisant l'équation (2.27), et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Une fois que la convergence est obtenue, l'énergie totale est calculée à partir de l'équation (2.31) en utilisant la densité électronique finale. Idéalement, si chaque terme de la fonctionnelle énergétique de Kohn-Sham était connu, nous pourrions obtenir la densité exacte de l'état fondamental et l'énergie totale. Malheureusement, il existe un terme inconnu, la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} . E_{xc} englobe les aspects non clas-

siques de l'interaction électron-électron ainsi que la contribution de l'énergie cinétique du système réel, qui diffère de celle du système fictif sans interaction. Étant donné que la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} n'est pas exactement connue, il est nécessaire de l'approximer. Cela constitue un défi majeur dans la théorie de la densité fonctionnelle et est abordé dans la section suivante, où différentes approximations et fonctionnelles d'échange-corrélation seront discutées [45, 86, 103].

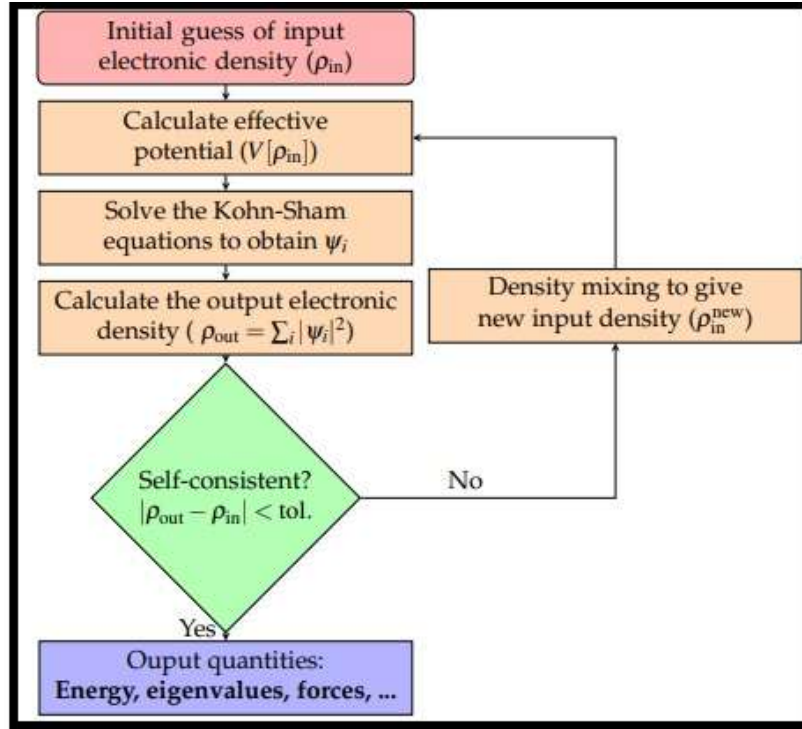


FIGURE 2.1 – Le diagramme illustre le processus itératif utilisé pour résoudre les équations auto-consistantes de Kohn-Sham.

2.2.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité offre en général une description exacte des systèmes quantiques [106]. Cependant, pour les applications pratiques, des approximations sont nécessaires. W. Kohn a souligné cette nécessité le 14 octobre 1997 au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, France. Pour utiliser les équations de Kohn-Sham, essentielles dans la DFT, il est crucial de déterminer la forme de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, notée E_{xc} [106]. Malheureusement, la forme mathématique exacte de E_{xc} demeure inconnue et il est possible qu'elle ne soit jamais entièrement comprise dans une forme simple et fermée [106]. Par conséquent, depuis l'avènement de la DFT, diverses approximations de E_{xc} ont été développées et utilisées. Ces approximations permettent des calculs pratiques

tout en fournissant des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes chimiques [106].

Au fil du temps, une vaste et variée collection d'approximations a été établie, offrant différents niveaux de complexité [106]. Récemment, Perdew a proposé une approche intéressante pour classer les nombreuses fonctionnelles d' E_{xc} existantes, connue sous le nom d'échelle de Jacob [107]. Ce cadre facilite la classification des fonctionnelles en fonction de leur niveau de complexité, en les représentant comme les échelons d'une échelle [107]. Métaphoriquement, cette échelle relie l'approximation de Hartree, représentant le niveau d'approximation le plus simple situé au niveau du sol, à la fonction d'échange-corrélation exacte, située dans le ciel [107].

Jetons maintenant un bref coup d'œil aux premiers échelons de cette échelle. Ces premiers échelons englobent des approximations de niveau inférieur qui, bien qu'elles soient moins précises, fournissent des indications qualitatives importantes et servent de points de départ cruciaux pour le développement d'approximations plus sophistiquées [107]. L'objectif est d'améliorer la précision des calculs de chimie théorique en progressant sur l'échelle vers des approximations de plus haut niveau [107].

Examinons, quelques-unes des fonctions d'échange-corrélation les plus répandues dans la pratique, afin de nous familiariser avec les types les plus courants :

- **L'approximation de la densité locale (LDA)** : représente la forme la plus simple d'approximation et peut s'écrire de manière directe comme suit :

$$E^{xc-LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon^{xc-unif} \rho(r) dr \quad (2.32)$$

L'approximation de la densité locale (LDA) utilise l'énergie d'échange-corrélation par particule ($\varepsilon^{xc-unif}$) d'un gaz d'électrons uniforme de même densité ($\rho(r)$) comme approximation de la densité d'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange est connue avec précision, tandis que l'énergie de corrélation est déterminée par des procédures d'ajustement basées sur des études complètes de nombreux corps menées par Gell-Mann et Brueckner, ainsi que par Ceperly et Alder. La plupart des fonctionnelles LDA modernes présentent des similitudes remarquables, divergeant principalement dans la manière dont leurs contributions de corrélation sont adaptées pour correspondre aux données du gaz d'électrons libres à corps multiples. Parmi les fonctionnelles LDA couramment utilisées figurent les fonctionnelles Perdew-Zunger (PZ), Perdew-Wang (PW) et Vosko-Wilk-Nusair (VWN).

Bien que la LDA ne soit théoriquement valable que pour des densités variantes lentement, des calculs pratiques impliquant des atomes, des molécules et des solides ont

démontré sa large applicabilité à ces systèmes également équations (2.32). De manière surprenante, la LDA donne des résultats satisfaisants, et une grande partie de nos connaissances actuelles sur les surfaces métalliques et semi-conductrices (telles que le Si ou le GaAs) a été dérivée des simulations LDA. L'une des raisons possibles du succès de la LDA réside dans son adhésion à diverses règles de somme, qui contribuent à ses performances notables.

— **L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

L'approximation GGA marque une avancée significative dans les fonctionnelles, représentant la deuxième génération (assise sur le deuxième échelon de l'échelle de Jacob) en termes d'incorporation de détails supplémentaires. Contrairement à l'approximation de densité locale (LDA) qui se limite à considérer uniquement la densité électronique, la GGA va au-delà en prenant également en compte le gradient de la densité $\nabla\rho_r$ à chaque coordonnée (équation 2.33). Cette prise en compte des informations sur la densité et ses variations spatiales permet à la GGA de fournir une description plus sophistiquée et complète des interactions et des propriétés électroniques au sein du système.

L'inclusion des gradients dans les calculs GGA améliore considérablement la précision et le pouvoir prédictif des modèles de calcul. En capturant les variations de densité dans l'espace, les fonctionnelles GGA saisissent des caractéristiques plus complexes des systèmes moléculaires et à l'état solide. Cette amélioration du niveau de détail permet de mieux comprendre le comportement et les propriétés des électrons, permettant aux chercheurs d'étudier des phénomènes complexes qui étaient auparavant difficiles à décrire avec précision.

Les fonctionnelles GGA ont été largement adoptées dans divers domaines de la chimie et de la physique computationnelles, trouvant des applications allant de l'étude des structures et des réactions moléculaires à l'étude des propriétés électroniques des matériaux. En incorporant des informations sur les gradients, la GGA améliore non seulement la fiabilité des calculs, mais facilite également des prédictions et des interprétations plus précises des résultats expérimentaux.

Dans l'ensemble, l'approximation du gradient généralisé représente une avancée cruciale dans la modélisation informatique, car elle permet une compréhension plus complète et nuancée des systèmes électroniques en tenant compte à la fois de la densité et de ses variations spatiales. Grâce à cette prise en compte des gradients, les fonctionnelles GGA ont révolutionné le domaine, offrant aux chercheurs la possibilité de s'attaquer à

des problèmes complexes avec une précision et une compréhension accrues [106].

$$E^{xc-GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon^{xc-uni} \rho(r) \nabla \rho(r) dr \quad (2.33)$$

Les approximations GGAs constituent une classe de fonctionnelles utilisées dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, visant à améliorer l'approximation LDA en incorporant des corrections supplémentaires tout en maintenant la cohérence avec les règles de somme bien connues. Les GGAs peuvent être considérées comme "semilocales" car elles établissent un équilibre entre la capture des interactions électroniques locales et l'incorporation des effets non-locaux.

Les GGAs se sont révélées particulièrement prometteuses dans la détermination précise des géométries moléculaires et des énergies de l'état fondamental. Comparées aux LDAs, elles donnent souvent de meilleurs résultats dans ces domaines, ce qui en fait un outil précieux pour l'étude des molécules. Cependant, il est important de noter que les GGAs ne sont pas nécessairement plus performantes que les LDAs en ce qui concerne les propriétés liées aux métaux et à leurs surfaces. Le comportement des métaux et de leurs surfaces est influencé par une variété de facteurs complexes, et la simplicité des GGAs peut ne pas saisir ces complexités aussi efficacement que d'autres méthodes.

Dans le domaine de la physique des surfaces, la fonction PW91 et sa variante étroitement liée, PBE, sont des GGAs largement utilisées. Le PBE a gagné en popularité grâce à sa précision et à sa polyvalence, donnant ainsi naissance à plusieurs fonctions dérivées. Parmi celles-ci figurent revPBE (PBE révisé), PBE-WC (PBE avec paramètres corrigés pour l'eau) et PBEsol (PBE pour les solides). Ces différentes variantes offrent des formulations alternatives et des optimisations adaptées à des besoins de recherche spécifiques dans le domaine de la physique des surfaces. Les chercheurs peuvent choisir le GGA le plus approprié en fonction des propriétés et des phénomènes spécifiques qu'ils souhaitent étudier.

2.2.3.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées [108] est une implémentation puissante de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham, spécialement conçue pour étudier les propriétés électroniques des matériaux périodiques. Elle est largement utilisée dans les calculs de structure électronique et a été incorporée dans plusieurs logiciels [108].

La méthode LAPW [109] a été développée pour représenter efficacement les fonctions

d'onde très inhomogènes qui apparaissent dans les calculs de structure électronique ab initio pour tous les électrons. Contrairement à d'autres méthodes, elle traite les électrons de valence et les électrons de cœur sur un pied d'égalité dans le cadre de la DFT, sans faire d'approximations sur la forme du potentiel cristallin. Ce traitement complet des électrons permet une description plus précise de la structure électronique. L'ensemble de bases LAPW est soigneusement construit pour représenter efficacement les fonctions d'onde complexes rencontrées dans les calculs ab initio tout électron. Ce faisant, la méthode LAPW permet d'obtenir une convergence plus rapide des calculs DFT en fonction de la taille de l'ensemble de base. Cette convergence plus rapide permet d'étudier des systèmes plus grands et plus complexes, ce qui élargit le champ des matériaux pouvant être étudiés [109].

La méthode des APW, bien qu'il s'agisse d'une approche intéressante, se caractérise par sa non-linéarité [110], ce qui entraîne des exigences importantes en termes de temps de calcul. Cela est principalement dû à la nécessité de déterminer les valeurs u_l en utilisant des valeurs d'énergie d'état propre devinées. De plus, la variation de l'énergie à la limite du moule à muffin présente des irrégularités, ce qui constitue un défi. Toutefois, l'introduction de la méthode LAPW [111] résout ce problème en mettant en œuvre une expansion en série de Taylor. La méthode LAPW utilise un développement en série de Taylor, en particulier en développant $u_l(r)$ autour de E_l , l'énergie de l'état propre. L'expression de $u_l(r)$ dans cette méthode est donnée par [111] :

$$u_l(r) = u_1(r) + (E_1 - E_l^1) \frac{du_1(r)}{dE_1} + O((E_1 - E_l^1))^2 \quad (2.34)$$

Ici, $u_1(r)$ représente l'approximation initiale pour $u_l(r)$, E_1 représente l'énergie du premier état, et E_l^1 signifie l'énergie du $l^{\text{ième}}$ état. L'utilisation de la méthode LAPW et de son expansion en série de Taylor permet d'améliorer considérablement l'efficacité des calculs et de surmonter la lenteur associée à la méthode APW non linéaire. De plus, le comportement énergétique irrégulier observé à la frontière du moule à muffin est traité efficacement, ce qui permet des calculs plus précis et des résultats plus fiables [110, 112]. L'expression des LAPW est la suivante [113] :

$$\varphi_{kn}^{APW}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm,Kn} u_1(r) + B_{lm,Kn} \dot{u}_1(r)] Y_{lm}(r) & (r \in MT) \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iK \cdot r} & (r \in I) \end{cases} \quad (2.35)$$

La détermination de la fonction d'onde dans la région du moule à muffin repose sur

les valeurs $u_l(r)$ et leurs dérivées énergétiques. Cette relation met en évidence l'importance primordiale de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) par rapport à la méthode des ondes planes augmentées (APW), en raison de sa plus grande adaptabilité.

Les méthodes APW et LAPW s'appuient toutes deux sur le produit de R_{min} et k_{max} pour évaluer le niveau de précision des calculs. Afin d'atteindre la plus grande précision possible, il est essentiel de considérer le rayon de sphère le plus petit envisageable R_{min} , à moins que la charge centrale ne s'étende au-delà de cette sphère. De plus, la maximisation du vecteur d'onde k_{max} ou, de manière équivalente, de G_{max} , contribue à une meilleure précision. Cependant, le choix de R_{min} et de k_{max} nécessite une réflexion approfondie [111].

Une valeur réduite de R_{min} implique que l'utilisation d'une courte longueur d'onde plane est nécessaire pour décrire avec précision le comportement atomique près du noyau. En effet, la région adjacente au noyau nécessite une description plus fine pour rendre compte des phénomènes locaux. D'autre part, un R_{min} élevé n'est pas approprié, car les fonctions atomiques ne sont pas adaptées à la description des régions éloignées du noyau [111].

En ce qui concerne k_{max} et, par conséquent, G_{max} , l'adoption d'une valeur plus élevée fournit des informations plus détaillées sur le système, mais cela se traduit par une augmentation de la charge de calcul et de la complexité des opérations. Par conséquent, il est essentiel de trouver un équilibre entre l'obtention d'une plus grande précision et la gestion efficace des ressources informatiques.

Dans le cadre des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est crucial d'établir une interaction harmonieuse entre les valeurs de R_{min} et de $K(G)$ afin d'obtenir des résultats précis et efficaces. Cette interaction permet d'obtenir une description complète de la structure électronique en tenant compte des limites propres aux calculs numériques [109, 113, 114].

2.2.4 Compréhension avancée des propriétés des structures solides grâce aux codes de calcul basés sur la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a révolutionné notre compréhension de la structure électronique et des propriétés des structures solides. Afin d'approfondir le comportement complexe des matériaux, les chercheurs s'appuient sur des logiciels spécialisés qui utilisent la DFT comme un outil de calcul puissant. Ces codes offrent

diverses fonctionnalités adaptées à l'étude des différentes propriétés des structures solides, facilitant ainsi l'examen approfondi de leurs caractéristiques.

Un code largement reconnu utilisé dans ce domaine est **VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)**. VASP fournit un cadre robuste pour effectuer des calculs DFT, permettant aux chercheurs d'explorer un large éventail de propriétés des matériaux solides. Sa suite d'outils comprend des calculs de structure électronique, l'optimisation de la géométrie, des simulations de dynamique moléculaire et des recherches d'états de transition. En utilisant une combinaison d'ensembles de bases à ondes planes et de pseudo potentiels, VASP fournit des solutions précises aux équations de Kohn-Sham, ce qui permet l'analyse de propriétés telles que les structures de bandes, les énergies et la réponse à des stimuli externes.

Quantum ESPRESSO est un autre code populaire largement utilisé pour la recherche basée sur la DFT. Grâce à ses diverses capacités, Quantum ESPRESSO permet aux chercheurs d'étudier différents aspects des structures solides. Il prend en charge la minimisation de l'énergie totale, ce qui permet de déterminer des structures cristallines stables. De plus, il permet de calculer les propriétés électroniques, telles que les structures de bandes et les densités d'états, ainsi que de simuler les propriétés vibrationnelles à l'aide de calculs de phonons. Quantum ESPRESSO utilise des ensembles de bases d'ondes planes et des pseudo potentiels ou des méthodes tout-électroniques, ce qui lui confère la souplesse nécessaire pour étudier un large éventail de matériaux et de phénomènes.

ABINIT, un code à source ouverte, offre une plateforme complète pour l'exploration des diverses propriétés des structures solides à l'aide de la DFT. Il facilite l'optimisation de la géométrie, les simulations de dynamique moléculaire et le calcul des propriétés spectroscopiques. ABINIT utilise soit des ensembles de bases et des pseudo potentiels à ondes planes, soit des méthodes tout-électroniques pour décrire avec précision la structure électronique des matériaux. Ce code est particulièrement utile pour étudier des propriétés telles que les spectres optiques, les constantes diélectriques et la réponse magnétique, ce qui permet aux chercheurs de mieux comprendre le comportement des solides dans différentes conditions. **Le code WIEN2k** représente une plateforme spécialisée essentielle pour ceux qui se concentrent sur notre travail de recherche. Il permet d'étudier les structures solides basées sur la DFT en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FLAPW). WIEN2k offre une gamme complète d'outils pour des analyses approfondies, incluant l'optimisation structurale, le calcul des structures de bandes, l'étude des propriétés magnétiques, ainsi que l'ex-

ploration des propriétés électroniques et de transport. Son interface conviviale et sa documentation exhaustive en font une ressource précieuse pour les chercheurs désireux d'étudier les propriétés spécifiques des structures solides, en accord avec leurs objectifs de recherche.

2.2.4.1 Code WIEN2K

L'objectif de cette étude est d'utiliser le code WIEN2k [108, 113], qui met en œuvre la méthode FP-(L)APW, pour résoudre les équations de Kohn-Sham. WIEN2k a été initialement mis à la disposition du public en 1990 par P. Blaha et K. Schwarz et a depuis fait l'objet d'un développement continu. Le code se compose de deux éléments principaux : l'initialisation et le cycle de champ auto-consistant (SCF), qui sont représentés visuellement dans la figure 2.2 [108]. Ces composants englobent une collection de programmes indépendants interconnectés par des scripts Shell. Outre ces fonctionnalités, WIEN2k offre une gamme d'outils analytiques permettant de déterminer diverses propriétés physiques telles que la densité de charge, la structure de bande et les propriétés élastiques.

La section "Initialisation" joue un rôle crucial dans la mise en place du processus de calcul. Elle commence par la génération d'un fichier de structure et le calcul des distances entre les atomes voisins les plus proches. Une étape essentielle de ce processus consiste à vérifier tout chevauchement potentiel entre les sphères de muffin-tin. Ensuite, un nouveau fichier de structure est généré pour prendre en charge le groupe d'espace spécifié, et des opérations de symétrie sont appliquées pour obtenir le maillage k dans la zone de Brillouin complète. Enfin, une densité d'essai initiale est estimée pour commencer les itérations suivantes.

Le deuxième composant, le cycle de champ auto-consistant (SCF), est chargé de construire le potentiel en utilisant la densité d'essai d'entrée pour les équations de Kohn-Sham [108]. À l'issue d'un cycle, il fournit les vecteurs propres et les valeurs propres, qui sont utiles pour la suite de l'analyse. Pour calculer avec précision les densités de charge de valence et de noyau, l'intégration est effectuée sur tous les états de valence et de noyau, respectivement. Ces densités sont ensuite combinées pour former une nouvelle densité de charge électronique, qui est ensuite comparée à la densité de charge de l'itération précédente. Si les deux densités correspondent, ce qui indique une convergence réussie du cycle SCF, le calcul se poursuit. Dans le cas contraire, le cycle est répété en utilisant la densité électronique mise à jour comme nouveau paramètre d'entrée jusqu'à ce que

la convergence soit atteinte. Une fois que le cycle SCF a convergé, il est possible de calculer une large gamme de propriétés physiques souhaitées [108].

Les résultats obtenus à l'aide du code **WIEN2k** sont largement considérés comme très précis ; cependant, ils sont obtenus au prix de ressources informatiques considérables. Alors que WIEN2k fonctionne bien pour les systèmes en vrac, son efficacité diminue lorsqu'il s'agit de supercellules construites pour des configurations magnétiques, ce qui entraîne des temps de calcul considérables. Par conséquent, la parallélisation devient cruciale pour résoudre ces problèmes. Dans la stratégie de parallélisation employée par WIEN2k, chaque point k est calculé sur une unité centrale dédiée, ce qui permet un calcul efficace sur plusieurs points k simultanément [113].

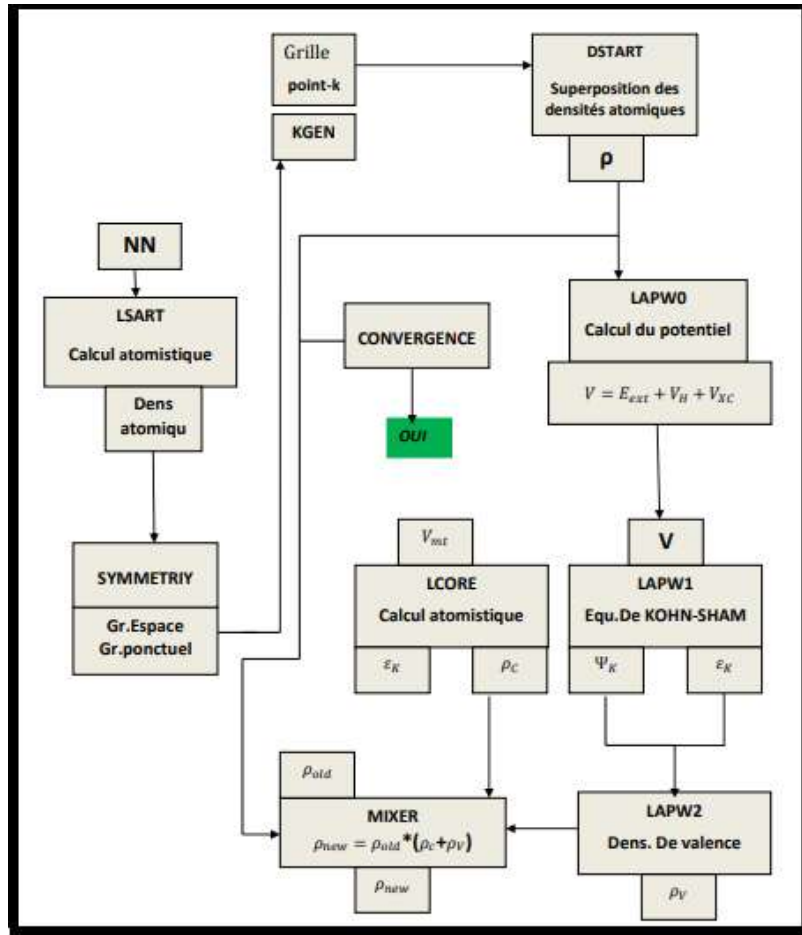


FIGURE 2.2 – Réorganisation du code Wien2k : Une illustration de la structure organisationnelle du programme

Pour obtenir des temps de calcul efficaces, cette étude utilise des calculs de supercellules afin d'explorer une gamme variée de matériaux magnétiques fonctionnels, en utilisant le code WIEN2k. Une supercellule est construite pour étudier la configuration antiferromagnétique de $B_{12}Fe_4O_9$ [115]. Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques

et optiques des matériaux sont comparés et analysés en utilisant différentes fonctionnelles d'échange-corrélation (xc). La précision et la fiabilité des résultats obtenus avec WIEN2k en font un outil largement utilisé dans ce domaine [108].

2.2.4.2 Calcul des propriétés thermoélectriques des systèmes électroniques

Le logiciel BoltzTraP [116] est utilisé pour calculer les propriétés thermoélectriques électroniques. Ce programme fournit des informations précieuses sur des paramètres clés tels que le coefficient Seebeck, la conductivité thermique électronique et la conductivité électrique en résolvant l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation d'un temps de relaxation constant [116] figure 2.3.

Afin de déterminer avec précision ces propriétés, BoltzTraP utilise des interpolations de Fourier lisses des énergies de bande [116]. Le calcul des vitesses de groupe, qui sont cruciales pour obtenir des résultats précis, repose sur des énergies de bande bien résolues. Pour atteindre ce niveau de résolution, il est nécessaire d'utiliser une grille dense de k-points dans les calculs de densité d'états. En utilisant une telle grille, les calculs sont capables de capturer les complexités de la structure électronique du système de manière plus efficace, ce qui permet une compréhension plus complète de son comportement thermoélectrique.

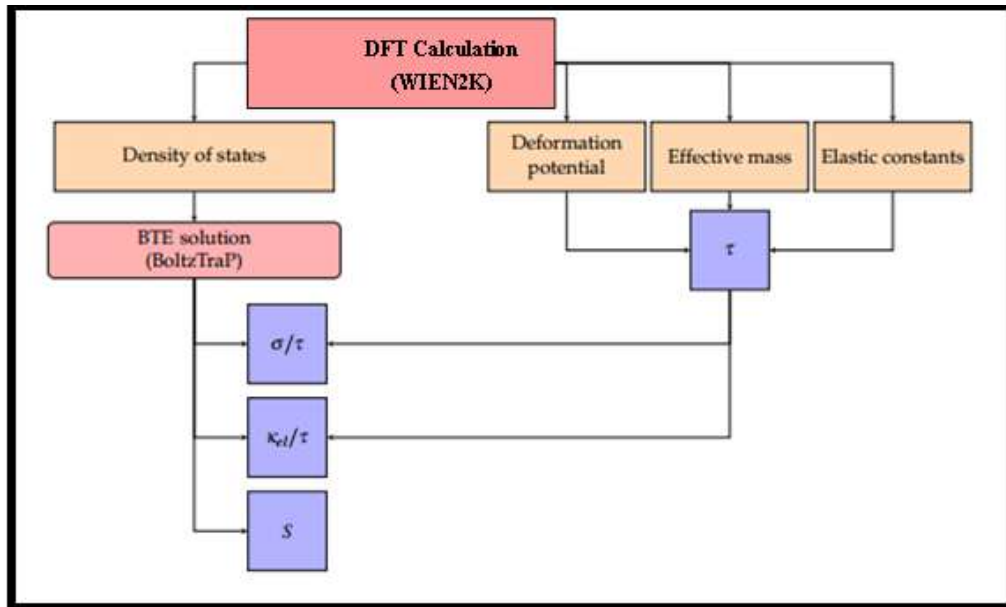


FIGURE 2.3 – Flux de Calcul des Propriétés Thermoélectriques Électroniques : Logiciels, Étapes et Résultats.

BoltzTraP, en conjonction avec le code Wien2k, utilise un fichier d'entrée spécifique appelé "case.intrans" pour définir et ajuster divers paramètres pertinents pour les cal-

culs de BoltzTraP. Cela permet aux chercheurs d'adapter les calculs à leurs exigences et préférences spécifiques. Les paramètres les plus couramment modifiés sont la plage de température, le pas de température et les niveaux de dopage.

Dans le cadre de BoltzTraP, le "dopage" [116] désigne l'introduction délibérée d'impuretés ou la modification de la composition chimique d'un matériau. Plutôt que d'introduire physiquement des électrons dans la simulation, BoltzTraP détermine les propriétés thermoélectriques des électrons en considérant un niveau d'énergie prescrit équivalent à l'énergie de Fermi dans l'hypothèse d'une quantité appropriée d'électrons ou de trous supplémentaires.

BoltzTraP intègre plusieurs caractéristiques distinctives qui améliorent ses capacités de calcul. L'une d'entre elles est la mise en œuvre d'un opérateur de ciseaux pendant la résolution de l'équation de transport de Boltzmann (BTE) [116]. Cette fonction s'avère particulièrement précieuse pour les matériaux dont les prédictions de bandes interdites théoriques s'écartent des observations expérimentales. En ajustant manuellement la taille de la bande interdite, les chercheurs peuvent étudier systématiquement divers scénarios, en particulier dans les cas où les données théoriques et expérimentales pour des matériaux tels que les alliages $F_{e2}VAl$ full-Heusler présentent une concordance limitée [116].

Un autre aspect remarquable de BoltzTraP est sa capacité à inclure des estimations des temps de relaxation dans les calculs [117]. Bien que la présente étude n'ait pas entrepris de tels calculs en raison de la nécessité de disposer de données expérimentales, les progrès réalisés dans la compréhension du couplage électron-phonon permettent d'espérer obtenir des estimations plus précises des temps de relaxation équation 2.36 à partir des premiers principes. Ce développement permet d'incorporer les valeurs de temps de relaxation dans les calculs BoltzTraP, améliorant ainsi la précision et la fiabilité des évaluations des propriétés thermoélectriques.

En offrant aux chercheurs la possibilité de personnaliser les paramètres d'entrée, en incorporant l'opérateur ciseaux et en tenant compte des estimations du temps de relaxation, BoltzTraP permet d'effectuer des recherches approfondies sur les propriétés thermoélectriques électroniques des matériaux. Ces capacités contribuent à une compréhension plus approfondie des matériaux présentant des caractéristiques et des comportements divers, faisant ainsi progresser la compréhension et l'utilisation des matériaux thermoélectriques.

La formule du temps de relaxation τ d'un système de spin en spectroscopie de résonance

magnétique nucléaire (RMN) [118] :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{k_{eff}V}{k_B T}\right) \quad (2.36)$$

Où k_B représente la constante de Boltzmann et T la température, le temps de relaxation τ_0 est typiquement de l'ordre de grandeur de 10^{-9} à 10^{-12} secondes. À une température donnée, les fluctuations thermiques peuvent surmonter la barrière énergétique $k_{eff}V$ en raison de sa petite taille.

2.2.4.3 Progrès dans les calculs de structure électronique : Introduction de BoltzTraP pour une meilleure analyse des propriétés de transport

Il est important de noter que BoltzTraP, un outil de calcul largement utilisé pour étudier la structure électronique et les propriétés de transport, a été remplacé par une version plus avancée appelée BoltzTraP2 en 2018 [116]. Cette mise à jour, désormais disponible sous la forme d'une bibliothèque Python3 distribuée gratuitement, conserve non seulement toutes les fonctionnalités de son prédécesseur, mais introduit également des améliorations notables pour la visualisation des données de sortie [117].

L'une des améliorations significatives de BoltzTraP2 est sa capacité à intégrer des valeurs de temps de relaxation dérivées du couplage électron-phonon, ce qui permet une compréhension plus complète des phénomènes de transport électronique au niveau des états propres individuels. Cela permet aux chercheurs d'explorer le comportement des matériaux dans des conditions thermiques et électriques variables avec plus de précision et d'exactitude.

Une distinction importante de BoltzTraP2 est sa dépendance réduite à l'égard des interfaces externes pour interagir avec d'autres codes de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [116]. Au lieu de cela, le logiciel utilise des chargeurs internes qui analysent et interprètent intelligemment les données d'entrée, rationalisant ainsi le processus de chargement. Cette flexibilité permet à BoltzTraP2 de fonctionner de manière transparente avec une gamme de codes DFT, y compris WiEN2k, ce qui élargit son champ d'application et favorise la recherche collaborative sur différentes plateformes informatiques [117].

Malgré la disponibilité de BoltzTraP2, il convient de noter que les calculs effectués dans le cadre du projet mentionné ont adhéré à la version originale de BoltzTraP par souci de cohérence. Cette décision assure la compatibilité avec les études précédentes et maintient une approche cohérente tout au long du projet. Ainsi, les résultats obtenus restent

comparables et permettent des comparaisons pertinentes avec des travaux antérieurs. Cependant, pour de futurs projets et études, l'utilisation de BoltzTraP2 pourrait être envisagée pour profiter de ses fonctionnalités améliorées et de sa compatibilité étendue avec d'autres codes de théorie fonctionnelle de la densité.

En incorporant BoltzTraP2 dans les calculs de structure électronique, les chercheurs et les scientifiques ont accès à des fonctionnalités améliorées, ce qui leur permet d'effectuer des investigations plus détaillées et plus perspicaces sur les propriétés de transport des matériaux. Cette avancée contribue au progrès continu des méthodes de calcul dans le domaine de la science des matériaux et de la physique du solide.

2.3 La simulation de Monte Carlo (SMC)

La méthode de Monte Carlo (MC) a été largement utilisée dans diverses disciplines, et pas seulement en physique, pour améliorer la précision des résultats. Les simulations MC impliquent l'utilisation de nombres aléatoires dans l'algorithme de simulation. Ces méthodes sont utilisées depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale pour étudier les processus de diffusion et les réactions nucléaires. Elles offrent un cadre général de résolution numérique sans contraintes théoriques et permettent d'évaluer l'incertitude des résultats, ce qui les rend applicables à un large éventail de problèmes [119].

La méthode MC traite efficacement deux types de problèmes principaux : le calcul d'intégrales multiples et la résolution de problèmes de diffusion et de collision en simulant des distributions de quantités aléatoires. Le terme "Monte Carlo" provient de la similitude avec l'utilisation de nombres aléatoires dans les jeux de casino. Le hasard est également incorporé dans des simulations déterministes telles que la dynamique moléculaire afin d'introduire de la variabilité.

Un aspect crucial de la méthode MC est de disposer d'une bonne source de nombres aléatoires. Le développement d'ordinateurs puissants a facilité l'adoption des méthodes MC dans divers domaines scientifiques et technologiques tels que la physique, la biologie, les télécommunications, la finance, etc.

Dans les situations complexes où la physique du transport des électrons et des photons est impliquée, des descriptions mathématiques précises peuvent s'avérer difficiles. Cependant, la théorie peut fournir des indications pour la conception de mesures, et les méthodes de Monte Carlo complètent ce processus en aidant à l'analyse, à la vérification et à l'évaluation de la validité de la conception.

2.3.1 Principes fondamentaux de la simulation de Monte Carlo et des opérations de base

La physique de la matière condensée représente un défi considérable en raison du grand nombre de particules présentes dans les systèmes étudiés. Pour aborder cette complexité, la physique statistique offre un cadre puissant permettant d'analyser ces systèmes lorsqu'ils atteignent l'équilibre thermodynamique [119]. Un outil clé dans ce cadre est la fonction de partition, qui joue un rôle essentiel dans le calcul des différentes observables physiques [120].

Cependant, la somme de tous les états microscopiques du système est souvent irréalisable en raison du nombre impressionnant d'états impliqués. Afin de surmonter cet obstacle, les chercheurs ont développé des méthodes approximatives et théoriques pour obtenir des informations sur les systèmes de matière condensée.

La méthode de Monte Carlo est une technique largement utilisée qui repose sur l'échantillonnage aléatoire pour simuler le comportement d'un système [121]. Cette approche permet aux chercheurs d'effectuer un échantillonnage statistique de l'espace de configuration et d'estimer les observables pertinentes. En physique statistique, les simulations de Monte Carlo exploitent et reproduisent les fluctuations thermiques aléatoires du système étudié, qui passe d'un état à un autre. Ces fluctuations des quantités thermodynamiques jouent un rôle essentiel dans l'interprétation de la physique sous-jacente. En exploitant la puissance de calcul des ordinateurs à haute performance, les simulations de Monte Carlo en physique statistique permettent de mieux comprendre le comportement collectif des systèmes complexes composés de nombreuses particules en interaction. Ces simulations s'inscrivent dans le cadre général de la mécanique statistique classique ou quantique [122].

Après le calcul des moyennes des quantités souhaitées, les simulations de Monte Carlo constituent un outil polyvalent pour l'étude d'un large éventail de systèmes physiques, allant des simples fluides aux matériaux complexes.

Par exemple, si l'on considère une quantité A , sa valeur moyenne peut être exprimée comme suit [120] :

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N A_i p_i = \sum_{i=1}^N \frac{A_i e^{\beta E_i}}{Z} \quad (2.37)$$

Lorsque A subit l'influence de l'excitation B , la variation de A causée par la présence de B peut être décrite comme la dérivée partielle : $\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial B}$

La réponse ou la susceptibilité de la quantité A face au stimulus B peut être considérée

comme son degré de sensibilité. La fluctuation, représentée par l'écart-type, offre une manière simple d'exprimer la sensibilité de la quantité A [120] :

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.38)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{Z'}{Z} \Big|_B \quad (2.39)$$

$$\langle A \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{Z''}{Z} \Big|_B \quad (2.40)$$

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{Z'}{Z} - \frac{Z'^2}{Z^2} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial B} \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial B} = \beta \left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right) \quad (2.42)$$

Lors des simulations, il est essentiel de calculer des quantités clés telles que l'énergie interne du système, l'aimantation, la susceptibilité magnétique et la capacité calorifique [123]. Ces mesures fournissent des informations précieuses sur le comportement du système. L'énergie interne représente la somme totale de l'énergie à l'intérieur du système, tandis que l'aimantation indique sa force et son orientation magnétiques. La susceptibilité magnétique permet d'évaluer la réactivité du système aux champs magnétiques externes, et la capacité calorifique caractérise sa capacité à absorber l'énergie thermique. Ces calculs jouent un rôle crucial dans la compréhension des propriétés thermodynamiques du système et de sa réaction face à divers facteurs externes.

L'utilisation de la simulation de Monte Carlo implique la transition d'un état à un autre, offrant ainsi une solution aux problèmes susmentionnés en générant une dynamique stochastique entre les configurations successives. Ce processus est guidé par l'équation maîtresse équation (2.43), qui régit le cadre probabiliste des transitions d'état au sein de la simulation [124]. L'équation maîtresse constitue une représentation mathématique de l'évolution du système, prenant en compte les probabilités et les taux de transition à mesure qu'il passe d'une configuration à une autre. En utilisant les techniques de simulation de Monte Carlo et en exploitant les principes énoncés dans l'équation maîtresse, les chercheurs peuvent modéliser et analyser de manière efficace des systèmes complexes, améliorant ainsi leur compréhension du comportement et des propriétés de ces systèmes [124].

$$\frac{dP_a}{dt} = \sum_b (P_b \pi(b \rightarrow a) - P_a \pi(a \rightarrow b)) \quad (2.43)$$

Les probabilités P_a et P_b désignent respectivement les probabilités que le système se trouve dans l'état a ou b (les probabilités associées à l'occurrence de ces états).

Les notations $\pi(b \rightarrow a)$ et $\pi(a \rightarrow b)$ représentent respectivement les probabilités de transition du système de l'état b à l'état a ou de l'état (a) à l'état (b) , au cours d'une période de temps donnée t (les probabilités associées aux transitions d'état [124]).

Les probabilités π sont soigneusement déterminées afin de garantir que, à l'équilibre, la solution de l'équation principale correspond au poids de Boltzmann.

$$P_a = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z} \quad (2.44)$$

De plus, des méthodes théoriques telles que le groupe de renormalisation, les fonctions de Green et les matrices de transfert ont été développées pour fournir une compréhension approfondie et des perspectives analytiques des systèmes de matière condensée [125]. Ces méthodes offrent des outils puissants pour approximer et analyser le comportement de systèmes complexes, en évitant la nécessité d'énumérer exhaustivement tous les états microscopiques possibles. En combinant les principes de la physique statistique avec ces techniques d'approximation et de théorie, les chercheurs peuvent obtenir des informations précieuses sur les propriétés et les comportements des systèmes de matière condensée, ouvrant ainsi la voie à des avancées dans des domaines tels que la science des matériaux, la nanotechnologie et la physique de l'état solide [125].

Nous allons maintenant examiner les éléments fondamentaux de la simulation de Monte Carlo, en mettant l'accent sur trois concepts clés : "**l'échantillonnage d'importance**", "l'équilibre détaillé" et le "**taux d'acceptation**" [119, 121]. Une compréhension approfondie de ces termes nous fournira des informations précieuses sur l'application de la simulation de Monte Carlo pour atteindre l'équilibre thermique [119, 121].

2.3.1.1 l'échantillonnage d'importance

La méthode conventionnelle de calcul de la moyenne d'une quantité $\langle A \rangle$ en explorant de manière exhaustive tous les états possibles d'un système peut être exigeante sur le plan computationnel et chronophage, en particulier pour les systèmes complexes avec un grand nombre d'états. Par exemple, prenons un litre de gaz contenant 10^{22} molécules, ce qui donne un nombre astronomique d'états possibles $(10^{27})^{10^{22}}$. Afin de relever ce défi, une approche alternative appelée échantillonnage d'importance est utilisée. Au lieu de visiter chaque état, l'échantillonnage d'importance se concentre sur un sous-ensemble d'états jugés significatifs ou représentatifs [126]. En sélectionnant avec

soin ces états importants, les ressources de calcul peuvent être utilisées de manière plus efficace, permettant ainsi d'estimer la valeur souhaitée AM en moins de temps $M = \{a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots, a_M\}$. Cette technique améliore considérablement l'efficacité des simulations de Monte Carlo et permet aux chercheurs d'obtenir des informations précieuses sur le comportement du système sans avoir à explorer exhaustivement tous les états possibles [126].

$$A_M = \frac{\sum_{a_i} \frac{A_{a_i} e^{-\beta E_{a_i}}}{P_{a_i}}}{\sum_{a_i} \frac{e^{-\beta E_{a_i}}}{P_{a_i}}} \quad (2.45)$$

Étant donné que : $P_{a_i} = \frac{e^{-\beta E_{a_i}}}{Z}$ la probabilité d'atteindre l'état a_i .

En utilisant la probabilité obtenue, nous pouvons déduire la valeur $\frac{A_{a_i} e^{-\beta E_{a_i}}}{P_{a_i}} = Z$ et l'incorporer dans l'expression de A_M .

$$A_M = \frac{\sum_{a_i} A_{a_i} Z}{\sum_{a_i} Z} = \frac{\sum_{a_i} A_{a_i}}{\sum_{a_i} 1} = \frac{1}{M} \sum_{a_i} A_{a_i} \quad (2.46)$$

Veuillez noter que si tous les états ont des probabilités égales (c'est-à-dire $\forall i, j P_{a_i} = P_{a_j}$), cela serait considéré comme un choix sous-optimal.

2.3.1.2 Processus de Chaîne de Markov

La sélection initiale des états, basée sur une fonction de distribution de probabilité $e^{-\beta E_x}$, ne peut pas être effectuée de manière aléatoire sans un examen approfondi. Une approche aussi simpliste ne donnerait pas de meilleurs résultats que ceux obtenus par échantillonnage aléatoire et pourrait même conduire à des occurrences redondantes de certains états. Pour relever ce défi, les méthodes de Monte Carlo s'appuient sur l'utilisation du processus de Markov pour sélectionner les états à prendre en compte [124]. Le processus de Markov fonctionne comme un mécanisme de génération d'états du système, chaque état " b " étant dérivé d'un état connu [124]. Il est important de noter que l'état " b " généré n'est pas fixe, car le processus de Markov explore systématiquement le système à la recherche de nouveaux états. La transition d'un état (a) à un autre état (b) au sein de ce processus est régie par une probabilité de transition $\pi(b \rightarrow a)$, qui respecte deux conditions fondamentales : l'invariance temporelle et la dépendance uniquement des propriétés des états (a) et (b) au sein du système.

Le principe d'invariance temporelle signifie que la probabilité de transition $\pi(b \rightarrow a)$ reste constante dans le temps [124]. Cette constance assure la cohérence du processus

de Markov et contribue à la relation de fermeture (équation 2.47), qui garantit que la somme de toutes les probabilités de transition de l'état "a" à tous les états "b" possibles est égale à 1 [124].

$$\sum_b \pi(b \rightarrow a) = 1 \quad (2.47)$$

De plus, il est essentiel de reconnaître que le processus de Markov prévoit la possibilité de passer d'un état à lui-même ($a \rightarrow a$). Par conséquent, la probabilité de transition $\pi(a \rightarrow a)$ n'est pas nécessairement nulle, ce qui souligne la souplesse et la polyvalence du processus de Markov. Dans le contexte de la simulation de Monte Carlo, le processus de Markov est utilisé de manière répétitive pour générer une chaîne de Markov comprenant de nouveaux états. Cette approche s'avère particulièrement utile lorsqu'on lance la simulation à partir de n'importe quel état du système et que l'on cherche à générer une série de configurations qui convergent finalement vers des états finaux spécifiques souhaités [127]. Pour établir une description complète du processus de Markov, deux conditions supplémentaires doivent être imposées : **l'ergodicité** et **l'équilibre détaillé** [127].

- **L'ergodicité** : L'ergodicité est une condition essentielle dans l'étude des processus de Markov, garantissant la possibilité de passer d'un état à un autre au sein du système, à condition de disposer d'une période de temps suffisamment longue [128]. Cette condition revêt une importance capitale dans l'objectif de généraliser les états en se basant sur la distribution de probabilité de Boltzmann [129]. Chaque état "a" de la distribution de Boltzmann est associé à une probabilité non nulle, notée P_a . Lorsqu'un état "a" ne peut pas être atteint depuis un autre état, cela ne pose pas de problème, car le processus peut se poursuivre et le diagramme peut être repris à partir de ce nouvel état. Il est primordial de développer des algorithmes qui respectent la condition d'ergodicité, garantissant ainsi l'intégrité de l'analyse.
- **L'équilibre détaillé** : Cette condition, inhérente aux processus de Markov, joue un rôle crucial dans la maximisation de la probabilité de la distribution de Boltzmann à l'équilibre, surpassant toutes les autres distributions potentielles [129]. Dans ce contexte, l'équilibre désigne un état dans lequel l'entrée et la sortie des transitions sont équilibrées pour un état donné. Mathématiquement, cette condition d'équilibre peut être exprimée comme suit [130] :

$$\sum_b P_a \pi(a \rightarrow b) = \sum_b P_b \pi(b \rightarrow a) \quad (2.48)$$

Dans l'équation ci-dessus, P_a représente la probabilité de passer de l'état (a) à l'état (b), tandis que P_b représente la probabilité de passer de l'état (b) à l'état (a). En satisfaisant cette condition, la probabilité de la distribution de Boltzmann résultante peut être maximisée, ce qui indique que le système a atteint l'équilibre. Grâce à l'introduction de l'équation de fermeture, nous obtenons la relation suivante [130] :

$$P_a = \sum_b P_b \pi(b \rightarrow a) \quad (2.49)$$

Lorsque cette équation est satisfaite, la probabilité P_a atteint un état d'équilibre dans le processus dynamique de Markov. Toutefois, il convient de noter que le respect de cette équation ne garantit pas nécessairement, à lui seul, l'efficacité totale de la distribution de probabilité pour atteindre P_a pour tous les états du système sur des périodes prolongées de fonctionnement du système [130].

Si l'équation donnée est satisfaite, la probabilité P_a atteint l'équilibre dans le processus dynamique de Markov [131]. Toutefois, il est important de souligner que le respect de cette équation ne garantit pas, à lui seul, l'efficacité absolue de l'atteinte de P_a pour tous les états du système sur des périodes de fonctionnement prolongées.

En pratique, la probabilité de transition $\pi(a \rightarrow b)$ peut être déterminée comme un élément de la matrice de Markov. En mesurant le temps passé dans chaque état au cours de la chaîne de Markov, nous pouvons calculer la probabilité P_b ($t + 1$) au pas de temps suivant ($t+1$), où le système sera dans l'état "a", en utilisant la formule suivante :

$$P_b(t + 1) = \sum_a \pi(a \rightarrow b) P_a(t) \quad (2.50)$$

En notation matricielle, l'équation peut être formulée de la manière suivante :

$$P(t + 1) = \Pi P(t) \quad (2.51)$$

Où $P(t)$ représente un vecteur contenant les poids statistiques $P_a(t)$ associés aux différents états.

Afin de garantir la préservation de l'ergodicité du système, il est essentiel de prolonger le temps indéfiniment, permettant ainsi au processus de Markov d'atteindre l'équilibre [132]. Cet état d'équilibre est caractérisé par un point fixe,

exprimé par l'équation suivante :

$$P(\infty) = \Pi P(\infty) \quad (2.52)$$

Si le processus dynamique de Markov atteint un état d'équilibre caractérisé par un cycle limite de taille n , l'équation peut être ajustée de la manière suivante :

$$P(\infty) = \Pi^n P(\infty) \quad (2.53)$$

Cependant, il est crucial de reconnaître que l'atteinte de l'équilibre ne garantit pas automatiquement la distribution de probabilité souhaitée.

Pour remédier à cette préoccupation, une condition supplémentaire appelée la condition d'équilibre spécifique ou détaillée est introduite pour les probabilités de transition :

$$P_a \pi(a \rightarrow b) = P_b \pi(b \rightarrow a) \quad (2.54)$$

En satisfaisant à cette condition, nous nous assurons que les probabilités de transition concordent avec l'état d'équilibre recherché [121, 122], améliorant ainsi la précision et la fiabilité de la distribution de probabilité résultante.

Il est évident que tout état satisfaisant la condition d'équilibre détaillé satisfera également l'équation (2.48) [133], qui représente une sommation sur les états pertinents. En examinant la forme bidirectionnelle de l'équation (2.54), nous constatons que la condition d'équilibre spécifique élimine la notion de cycles impliquant la limite n . Le principe de l'équilibre détaillé nous informe qu'en moyenne, le système peut passer de l'état " a " à l'état " b " indépendamment du chemin choisi. À mesure que le temps tend vers l'infini, la distribution de probabilité $P(t)$ converge exponentiellement vers les vecteurs propres associés aux valeurs propres dominantes de Π [134]. Pour atteindre l'équilibre, il est souhaitable que la distribution suive la distribution de Boltzmann. Par conséquent, la condition d'équilibre détaillé nous permet d'exprimer [133] :

$$\frac{\pi(a \rightarrow b)}{\pi(b \rightarrow a)} = \frac{P_b}{P_a} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (2.55)$$

De plus, lors de l'analyse de l'équation (2.50) en conjonction avec notre étude, nous sommes confrontés à des contraintes spécifiques pour déterminer la probabilité de transition appropriée $\pi(a \rightarrow b)$. Il est impératif de faire preuve de prudence

et de discernement dans ce processus de sélection afin d'assurer la fidélité et la validité du modèle. Opter pour une probabilité de transition proportionnelle à $e^{-\beta(E_b - E_a)}$ peut ne pas donner des résultats *opti_{max}*. À la place, une approche plus adaptée et largement acceptée consiste à utiliser l'algorithme de Metropolis, renommé pour son efficacité dans la simulation des distributions d'équilibre [122].

- **Le taux d'acceptation** : À la lumière des facteurs susmentionnés, cruciaux pour atteindre un équilibre efficace du système, nous avons conçu un processus de Markov qui facilite la génération de nouveaux états avec leurs probabilités associées. Toutefois, le défi consiste à déterminer un processus de Markov optimal qui permette une prédiction précise des probabilités de transition lors du passage d'un état à un autre. Bien que divers processus puissent être proposés sur la base des conditions données, l'identification du processus de Markov précis qui garantit les probabilités souhaitées et satisfait aux équations (2.49) [135] et (2.55) [133] reste une opération complexe.

La sélection d'un algorithme pour générer de nouveaux états sans examen approfondi peut avoir des conséquences inattendues [136]. Il devient donc impératif d'introduire une condition d'acceptation pour les taux de transition afin de résoudre ces problèmes. En considérant le scénario où $a = b$, nous soulignons que la condition d'équilibre détaillée est vraie pour $\pi(a \rightarrow b)$, quelle que soit la probabilité spécifique qui lui est attribuée. Cela indique une grande flexibilité dans la détermination des probabilités de transition pour chaque état. Pour aller plus loin, nous décomposons la probabilité de transition en deux éléments distincts : la probabilité sélective $g(a \rightarrow b)$ et le taux d'acceptation $A(a \rightarrow b)$.

$$\pi(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b) \quad (2.56)$$

Le taux d'acceptation, $A(a \rightarrow b)$, est limité à l'intervalle $[0, 1]$ et nous laisse la liberté de choisir une valeur appropriée. Toutefois, il est essentiel d'éviter les situations où $A(a \rightarrow b)$ est égal à 0, car cela impliquerait une probabilité de transition de $\pi(a \rightarrow b) = 1$, ce qui va à l'encontre de l'objectif que nous nous sommes fixés. En outre, nous disposons d'une grande liberté dans le choix de la valeur de $g(a \rightarrow b)$, tout en respectant la contrainte imposée par l'équation (2.54) qui établit la relation entre les probabilités de transition.

Il est important de noter que l'inégalité $0 < \frac{\pi(a \rightarrow b)}{\pi(b \rightarrow a)} < \infty$ nous donne la flexibilité d'attribuer les valeurs souhaitées à $g(a \rightarrow b)$ et $g(b \rightarrow a)$, garantissant

la validité de la relation susmentionnée.

Notre algorithme de Monte Carlo satisfait efficacement la contrainte supplémentaire présentée par la relation de fermeture (2.53). Cette contrainte assure la convergence de la sommation vers l'état initial de la chaîne de Markov, qui joue le rôle de point de départ. Par conséquent, notre algorithme génère de manière efficiente les états suivants en exploitant les informations fournies par $g(a \rightarrow b)$ tout en sélectionnant méticuleusement les états qui répondent à nos critères prédéfinis grâce à la condition d'acceptation $A(a \rightarrow b)$. Le calibrage minutieux de $A(a \rightarrow b)$, garantit la conformité avec l'équation (2.55) et facilite la satisfaction complète de toutes les requêtes concernant les probabilités de transition. Une fois l'équilibre atteint, la véritable probabilité de Boltzmann peut être déterminée de manière fiable.

Néanmoins, il est crucial de prendre en compte les implications potentielles d'un faible taux d'acceptation au sein de notre algorithme, car cela peut entraver l'évolution du système et entraîner une stagnation. Par conséquent, notre objectif principal consiste à concevoir un algorithme qui intègre une capacité d'échantillonnage des états conséquente, favorisant des avancées progressives tout en minimisant la charge de calcul. Il est primordial d'atteindre un équilibre optimal entre la durée du processus d'échantillonnage et le nombre d'échantillons disponibles. Il est important de noter que l'équation (2.55) régit exclusivement le rapport d'acceptation $\left(\frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} \right)$ entre des états distincts, sous la contrainte cruciale que ce rapport reste compris dans l'intervalle de 0 à 1.

Afin d'assurer l'efficacité de l'algorithme, il est impératif de maintenir un taux d'acceptation élevé en sélectionnant délibérément $A(a \rightarrow b)$ à proximité de l'unité et en ajustant adéquatement la valeur de $g(a \rightarrow b)$. Cette approche méticuleuse constitue le fondement de la robustesse et de la fiabilité de l'algorithme pour atteindre les résultats souhaités.

2.3.2 L'algorithme de Metropolis et le modèle Ising

La sélection d'un processus markovien stationnaire satisfaisant à l'ensemble des équations (2.54) est considérée comme l'une des solutions viables dans ce domaine [124]. Diverses méthodologies alternatives seront explorées ultérieurement [119–121]. Afin d'obtenir des solutions pour les équations (2.54) et dériver la matrice de transition $\pi(a \rightarrow b)$, il est essentiel de prendre en compte le processus stochastique élémentaire

utilisé dans un algorithme de Monte Carlo, qui se décompose en deux étapes distinctes :

a- Tout d'abord, une configuration b est échantillonnée aléatoirement à partir d'une configuration a donnée, en tenant compte de la probabilité associée $g(a \rightarrow b)$.

b- Ensuite, cette nouvelle configuration générée est acceptée avec une probabilité $A(a \rightarrow b)$, ce qui conduit à la formulation de l'équation (2.55) [119, 120].

Dans l'algorithme original de Metropolis, ainsi que dans la plupart des algorithmes de Monte Carlo, la probabilité $g(a \rightarrow b)$ [119, 137] est choisie égale à $g(b \rightarrow a)$ [120]. Dans ce cas, l'équation (2.55) peut être exprimée de la manière suivante :

$$\frac{\pi(a \rightarrow b)}{\pi(b \rightarrow a)} = \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (2.57)$$

La solution proposée par Metropolis et al. peut être définie comme suit [124] :

$$A(a \rightarrow b) = \begin{cases} e^{-\beta(E_b - E_a)} & \text{si } E_b > E_a \\ 1 & \text{si } E_b < E_a \end{cases} \quad (2.58)$$

Selon cette méthode, l'acceptation d'une transition repose sur la différence d'énergie $\Delta E = E_b - E_a$ [124]. Lorsque ΔE est positif, la transition est acceptée sans condition. En revanche, lorsque ΔE est négatif, la probabilité d'acceptation $A(a \rightarrow b)$ est utilisée. Cette probabilité est déterminée en générant un nombre aléatoire ξ à partir d'une distribution uniforme dans l'intervalle $[0, 1]$ et en le comparant à la valeur de $A(a \rightarrow b)$ [124]. Si ξ est inférieur à $e^{-\beta(E_b - E_a)}$, la nouvelle configuration est acceptée. Si ξ est supérieur ou égal à $e^{-\beta(E_b - E_a)}$, la transition est rejetée et la configuration actuelle est conservée [124]. Une représentation visuelle illustrant cette procédure est présentée dans la figure 2.4.

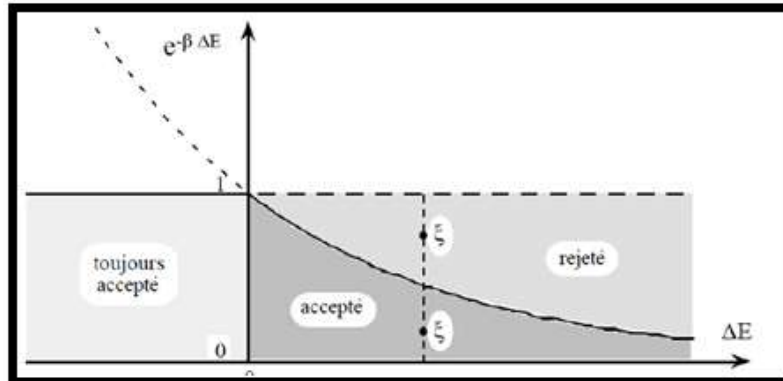


FIGURE 2.4 – Le Poids de Boltzmann : Discernement des États Acceptés et Rejetés par Différence d'Énergie.

L'algorithme de Metropolis présente de vastes possibilités d'application, ce qui le rend adapté à un large éventail de modèles impliquant la génération de nombres aléatoires et la caractérisation des variations d'énergie [124]. Dans notre cadre de calcul, nous établissons une structure cristalline et mettons en œuvre un modèle de spin S , tel que le modèle d'Ising [138], de Heisenberg [139] ou de XY [140], afin d'étudier ses propriétés fondamentales. Dans un souci de clarté, nous allons nous concentrer sur le modèle d'Ising [138], une construction largement utilisée en physique statistique pour analyser les systèmes anisotropes influencés par un champ cristallin prononcé, donnant lieu à une orientation préférentielle connue sous le nom de **direction de l'aimantation facile**.

Dans le cadre du modèle d'Ising, nous postulons l'occupation des sites du réseau cristallin par des dipôles magnétiques contraints à prendre des valeurs discrètes le long de l'axe z , à savoir $+1/2$ ou $-1/2$ (ou, alternativement, $+1$ ou -1). Les interactions entre les spins adjacents sont régies par des interactions d'échange ou des couplages. La force de ces couplages, notée J , est modélisée comme une fonction monotone décroissante dépendant de la séparation spatiale entre les spins voisins. Pour simplifier, nous nous limitons aux interactions entre les voisins les plus proches. Le signe de J régit la nature du magnétisme manifesté par le réseau. Un J positif favorise une configuration ferromagnétique, où l'énergie du réseau est minimisée, tandis qu'un J négatif entraîne l'établissement d'un état fondamental antiferromagnétique au sein du réseau.

L'hamiltonien pour le scénario de champ zéro ($B = 0$) est donné par [138] :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i \quad (2.59)$$

Dans le contexte des systèmes unidimensionnels, une solution analytique existe pour ce modèle, indiquant que la température critique correspond au zéro absolu [138].

Pour les systèmes bidimensionnels, Onsager (1944) a résolu avec succès le modèle sous la condition d'un champ externe nul ($H = 0$) et a établi la présence d'une transition de phase à température finie [141]. Plus précisément, dans le cas d'un réseau carré, la température critique est déterminée de la manière suivante [141] :

$$T_c = J \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \quad (2.60)$$

Ce qui donne une température critique de $T_c = 2,269J$

Dans le domaine des systèmes tridimensionnels, une solution analytique exacte reste

difficile à trouver. Néanmoins, des simulations numériques approfondies ont été menées [119], permettant une estimation précise de la température critique.

Le calcul de diverses quantités thermodynamiques, comprenant l'énergie moyenne, l'aimantation, la chaleur spécifique, la susceptibilité et d'autres propriétés pertinentes, peut être entrepris avec une relative facilité [124].

Le calcul des diverses quantités thermodynamiques, telles que l'énergie moyenne, l'aimantation, la chaleur spécifique, la susceptibilité et d'autres propriétés pertinentes, peut être réalisé de manière simple. À partir de l'expression donnée de l'hamiltonien, il est possible d'évaluer la différence d'énergie ΔE entre deux configurations de la manière suivante [119] :

$$\Delta E = E_b - E_a = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^b S_j^b + J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^a S_j^a \quad (2.61)$$

Dans cette équation, E_a représente l'énergie initiale, tandis que E_b désigne l'énergie de la nouvelle configuration résultant d'un Flip.

Nous désignons intentionnellement le spin k comme étant le spin perturbé dans le réseau, ce qui entraîne la modification de l'équation (2.28) [121].

$$\Delta E = -J \sum_{i\nu k} S_i^b S_k^b + J \sum_{i\nu k} S_i^a S_k^a \quad (2.62)$$

$$\Delta E = -J \sum_{i\nu k} S_i^a (S_k^b - S_k^a) \quad (2.63)$$

- Si le $S_k^a = +1$, alors $S_k^b = -1$, alors $S_k^b - S_k^a = -2$
- Si le $S_k^a = -1$, alors $S_k^b = +1$, alors $S_k^b - S_k^a = +2$

Par conséquent,

$$\Delta E = 2J \sum_{i\nu k} S_i^a S_k^a \quad (2.64)$$

- Si la différence d'énergie ΔE est non positive ($\Delta E \leq 0$), l'opération de retournement est acceptée, ce qui entraîne un changement de l'état de spin de $S_k^a - S_k^b = -S_k^a$.
- Si la différence d'énergie ΔE est non négative ($\Delta E \geq 0$), l'opération de retournement est acceptée avec une probabilité telle que discutée précédemment. Dans le cas contraire, la configuration initiale est conservée [119].

Chaleur Spécifique :

Comme démontré dans les équations (2.65) à (2.66) [142], la chaleur spécifique peut être déterminée en utilisant une méthodologie similaire. L'équation résultante est la

suivante équation (2.67) [142, 143] :

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.65)$$

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial B} = \beta (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \quad (2.66)$$

$$C_v = \frac{\beta^2}{N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (2.67)$$

Où β représente l'inverse de la température et N correspond au nombre total de particules.

Magnétisation :

L'aimantation totale du système dans la configuration initiale peut être obtenue en additionnant les aimantations de chaque spin individuel [123] :

$$M_a = \sum_i S_i^a \quad (2.68)$$

Ainsi, le changement d'aimantation ΔM est donné par la différence entre l'aimantation de la nouvelle configuration M_b et celle de la configuration initiale M_a [123] :

$$\Delta M = M_b - M_a = \sum_i S_i^b - \sum_i S_i^a = S_b^b - S_i^a = 2S_i^b = -2S_i^b \quad (2.69)$$

En conséquence,

L'aimantation de la nouvelle configuration M_b peut être calculée en ajoutant le changement d'aimantation (ΔM) à l'aimantation de la configuration initiale M_a [123] :

$$M_b = M_a + \Delta M = M_a + 2S_i^b = M_a - 2S_i^b \quad (2.70)$$

La Susceptibilité :

De manière cohérente avec la méthodologie employée pour le calcul de la chaleur spécifique, la susceptibilité peut être exprimée de la manière suivante [144] :

$$\chi = \frac{\beta}{N} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (2.71)$$

Où $\beta = 1/k_b T$, représente l'inverse du produit de la constante de Boltzmann K_b et de la température T , et N représente le nombre total de particules dans le système. Dans le cadre de cette étude, la valeur de la constante de Boltzmann est supposée être égale à l'unité $K_b = 1$.

l'entropie magnétique :

La variation de l'entropie magnétique ΔS_m équation (2.72) [145] est déterminée en intégrant la dérivée partielle de l'aimantation par rapport à la température $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ sur la plage des valeurs du champ magnétique, de la valeur initiale h_i à la valeur finale h_f . Le terme $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ représente l'aimantation thermique sous un champ magnétique constant h_i [145].

$$\Delta S_m = \int_{h_i}^{h_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dh \quad (2.72)$$

Étude des propriétés électroniques, magnétiques et magnétocaloriques des composés Mn_3AC ($A = In, Ge$) de type Anti-pérovskite

3.1	Introduction	94
3.2	Méthodologie Rigoureuse pour les Calculs Théoriques	96
3.2.1	Détail de calcul : Premiers calculs de principe	96
3.2.2	Détail de calcul : Simulation de Monte Carlo (MCs)	97
3.3	La structure cristalline des composés Mn_3AC ($A = In, Ge$)	99
3.3.1	Structures cristalline des composés Mn_3InC et Mn_3GeC	99
3.3.2	Optimisation de la géométrie	100
3.3.2.1	Intersection des k -points	100
3.3.2.2	Corrélation entre l'énergie totale et le volume	101
3.4	Résultats et explications	102
3.4.1	Étude des Propriétés Électroniques des Carbures Anti-pérovskites à base de Mn : Mn_3InC	102
3.4.1.1	Structure Énergétique de la Bande	102
3.4.1.2	La densité d'états (DOS)	103
3.4.1.3	Propriétés magnétiques et magnétocaloriques	105
3.4.2	Étude des Propriétés Électroniques des Carbures Anti-pérovskites à base de Mn : Mn_3GeC	111
3.4.2.1	Structure Énergétique de la Bande de composé Mn_3GeC	111

3.4.2.2	Densité des États Électroniques (DOS) de composé Mn_3GeC	113
3.4.2.3	Propriétés magnétiques et magnétocaloriques	115

3.1 Introduction

La réfrigération magnétique s'impose comme une avancée prometteuse dans le domaine de la technologie de refroidissement, offrant une efficacité énergétique supérieure et une approche plus respectueuse de l'environnement par rapport aux méthodes conventionnelles de refroidissement à cycle de vapeur. Cette percée a été rendue possible grâce au développement de matériaux et de dispositifs magnétocaloriques avancés, qui ont montré un potentiel significatif pour révolutionner les applications de refroidissement dans divers secteurs industriels [146, 147].

Bien que la réfrigération magnétique ait réalisé des progrès remarquables, certaines difficultés et limitations ont été identifiées dans le déploiement des réfrigérants magnétiques. Le pilier de cette technologie réside dans l'effet magnétocalorique, un phénomène où un matériau magnétique subit des changements d'entropie et de température sous l'effet d'un champ magnétique appliqué. Pour une performance de refroidissement optimale, un réfrigérant magnétique idéal devrait présenter un MCE substantiel et une puissance de refroidissement relative élevée [148], caractérisée par une variation significative de l'entropie magnétique ΔS_m [149].

Les premières tentatives d'utilisation d'alliages à base de terres rares, en particulier ceux contenant du gadolinium Gd , ont montré des perspectives prometteuses en tant que réfrigérants magnétiques efficaces à température ambiante. Cependant, l'application pratique de ces matériaux a été entravée par leur sensibilité à l'oxydation et à la corrosion, limitant leur viabilité à long terme.

Pour surmonter ces limitations, d'importants efforts de recherche ont été consacrés à l'exploration de matériaux alternatifs présentant des propriétés magnétocaloriques supérieures. Initialement, l'accent était mis sur les matériaux subissant une transition de phase magnétique du premier ordre, qui présentaient un MCE substantiel. Des exemples notables incluent les alliages amorphes à base de Gd , $Gd_5Si_2Ge_2$, $La(Fe, Si)_{13}$, $MnAs_{1-x}Sb_x$, $MnFeP_{1-x}As_x$ et $Ni - Mn - In$. Malgré leur potentiel, ces matériaux étaient confrontés à des problèmes tels que la déformation volumique discontinue et l'hystérésis thermique, réduisant ainsi l'efficacité globale des systèmes de réfrigération magnétique [48, 150–152].

Des recherches récentes ont révélé que les matériaux présentant une transition de phase magnétique du second ordre offraient des perspectives prometteuses pour surmonter les limitations des matériaux à transition du premier ordre. Parmi ceux-ci, les composés

anti-pérovskites à base de manganèse, plus précisément Mn_3AX (où A représente le gallium, l'aluminium, l'étain, l'indium, le zinc, etc ; et X représente C ou N), ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs effets d'Magnétorésistances intrigants. L'effet MR fait référence à la variation de la résistance électrique d'un matériau en réponse à un champ magnétique appliqué, ce qui fait de ces matériaux des candidats encore plus attrayants pour les applications avancées de réfrigération magnétique [153–155].

Motivés par le potentiel émergent des matériaux à transition magnétique du second ordre, l'objectif principal de cette étude est de mener une analyse approfondie des propriétés électroniques, magnétiques et magnétocaloriques lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique du second ordre dans les matériaux anti-pérovskites de type Mn_3AC [156, 157]. Plus précisément, notre étude se concentrera sur les composés Mn_3InC et Mn_3GeC , où A représenté respectivement l'Indium (In) et le Germanium (Ge). Grâce à des analyses détaillées, notre étude vise à révéler des connaissances cruciales sur le comportement de ces matériaux lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique, contribuant ainsi au développement de réfrigérants magnétiques hautement efficaces et respectueux de l'environnement pour les futures technologies de refroidissement.

Dans le domaine des matériaux magnétiques, les composés Mn_3InC et Mn_3GeC sont des sujets intrigants, affichant des propriétés remarquables qui ont attiré l'attention des chercheurs du monde entier. Ces matériaux anti-pérovskites métalliques présentent des transitions magnétiques uniques et présentent le potentiel d'effets magnétocaloriques significatifs, ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications de refroidissement écoénergétiques.

Dans ce chapitre, nous nous lançons dans une exploration complète des caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3InC [8, 158] et Mn_3GeC [6, 159]. Au cœur de notre enquête se trouvent deux transitions magnétiques distinctives qui contribuent à l'attrait de ces composés.

Tout d'abord, Mn_3InC présente une transition captivante du premier ordre, passant d'un état a (AF) à un état (FM) à une température de transition d'environ $T_t \sim 140K$ [11]. Cette transformation intrigante s'accompagne d'une expansion interrompue du paramètre de réseau ' a ' lorsque la température diminue. De plus, une transition du second ordre de l'état (FM) à l'état (PM) a lieu à la température de Curie $T_c = 272K$ [10, 158, 159].

D'autre part, Mn_3GeC présente une transition de phase ferromagnétique à paramagnétique, se produisant à proximité de la température ambiante avec $T_c = 330K$ [12, 160]. Les prouesses magnétiques des deux composés brillent vraiment lors des transitions

du premier ordre sous un champ magnétique de 5,0T. Mn_3InC impressionne avec un changement d'entropie magnétique maximal (ΔS_{mag}^{max}) de 9,33J/kg.K [8], tandis que Mn_3GeC affiche un (ΔS_{mag}^{max}) encore plus étonnant de 10,93J/kg.K [6]. Ces effets magnétocaloriques substantiels recèlent un immense potentiel pour faire progresser les technologies de refroidissement écoénergétiques.

Grâce à l'utilisation de méthodes théoriques telles que les calculs de premier principe et les simulations de Monte Carlo, nous nous embarquons dans un voyage captivant pour démêler les subtilités de Mn_3InC et Mn_3GeC . Alors que nous approfondissons leur comportement magnétique et leurs fondements théoriques, cette exploration promet d'apporter de précieuses informations au domaine de la science des matériaux. Ce chapitre marque une étape importante pour percer les mystères de ces composés fascinants, fournissant une base solide pour de nouvelles recherches et des applications pratiques potentielles. Plongeons-nous dans cette quête passionnante, alors que nous cherchons à découvrir le magnétisme captivant de Mn_3InC et Mn_3GeC .

3.2 Méthodologie Rigoureuse pour les Calculs Théoriques

3.2.1 Détail de calcul : Premiers calculs de principe

Dans cette vaste étude, nous avons approfondi les propriétés des matériaux présentant une structure cubique avec une symétrie $Pm - 3m$ en utilisant la cellule élémentaire primitive comme base. Afin d'assurer des calculs précis, nous avons adopté l'approche de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans des conditions de frontière périodique, soigneusement mise en œuvre grâce au code WIEN2k [161, 162].

La clé de notre précision réside dans l'utilisation de la méthode linéarisée des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [163, 164], qui évite toute approximation dans la représentation des formes du potentiel et de la densité. De plus, pour améliorer la flexibilité de nos bases, nous avons introduit habilement des orbitales locales pour les états semi-centraux Mn , In , Ge et C .

Afin d'atteindre l'optimum dans la minimisation de l'énergie, nous avons stratégiquement employé des configurations de maillage de $10 \times 10 \times 10$ k -points pour le système Mn_3InC et de $12 \times 12 \times 12$ k -points pour Mn_3GeC , englobant tous deux la zone de Brillouin intégrée. À l'intérieur de sphères non chevauchantes définies par le rayon

RMT, les fonctions d'onde électroniques ont été étendues de manière Fourierienne, tandis que la région interstitielle a bénéficié d'une précise expansion en ondes planes. Pour les états d'énergie inférieure à 7eV , nous les avons considérés comme des états centraux, maintenant ainsi la taille de notre base à 7, un facteur essentiel pour obtenir des résultats précis.

Abordant les effets relativistes de manière approfondie, nous avons adopté un traitement relativiste scalaire pour les états de valence. En revanche, pour un traitement complet et précis, les états centraux ont été soumis à une approche entièrement relativiste.

Notre dévouement à atteindre la convergence nous a conduit à affiner le cycle auto-cohérent, garantissant ainsi que l'énergie totale et la charge du système atteignent un niveau de précision impressionnant de $1 \times 10^{-4} mRy$ par maille unitaire et $1 \times 10^{-3} e$, respectivement.

Au cœur de notre étude réside la détermination du volume d'équilibre et des constantes du réseau. À cette fin, nous avons réalisé des calculs pour plusieurs volumes distincts, tout en maintenant les paramètres du réseau a , b et c fixes. Ces paramètres, mesurés en Angström ($\text{\AA}$), jouent un rôle fondamental dans notre analyse approfondie.

Témoignant de notre rigueur, les structures de réseau optimisées et relaxées ont été utilisées dans toutes les calculs ultérieurs. Cette approche a jeté les bases de notre investigation minutieuse des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des matériaux étudiés.

Forte de notre engagement à examiner tous les aspects, nous avons adopté des calculs polarisés en spin en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation en Gradient Généralisé (GGA). Cette approche nous a permis de réaliser une analyse exhaustive des caractéristiques complexes présentées par ces matériaux, sans laisser de questions en suspens.

3.2.2 Détail de calcul : Simulation de Monte Carlo (MCs)

La simulation de Monte Carlo a été utilisée pour explorer et comprendre pleinement les caractéristiques magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3InC et Mn_3GeC . Afin de simuler efficacement ces deux composés, un hamiltonien a été utilisé (équation 3.1), fournissant le cadre nécessaire pour étudier leurs propriétés magnétiques. En exploitant la puissance de la simulation de Monte Carlo, une analyse complète du magnétisme et des effets magnétocaloriques présentés par Mn_3InC et Mn_3GeC a été réalisée, éclairant

leur comportement intrigant dans des conditions variables. Cette approche de pointe nous a permis d'approfondir nos connaissances des interactions complexes au sein de ces matériaux, révélant des informations précieuses sur leurs applications potentielles dans le domaine du magnétisme et de la thermodynamique.

Dans cette étude, nous considérons un système magnétique décrit par l'hamiltonien H [121] qui est donné par l'expression suivante en notation plus formelle :

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_2} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (3.1)$$

Où les termes $\langle i,j \rangle_1$ et $\langle i,j \rangle_2$ représentent respectivement les interactions entre les premiers voisins les plus proches et les deuxièmes voisins les plus proches. Les constantes J_1 et J_2 correspondent aux couplages d'échange magnétique entre les atomes Mn pour les premiers et les deuxièmes voisins, respectivement. Le paramètre h représente le champ magnétique externe appliqué à tous les sites du système.

Pour réaliser les simulations Monte Carlo (MCs), l'algorithme Metropolis a été employé. Les conditions aux limites cycliques ont été appliquées au réseau, et les configurations ont été générées en parcourant séquentiellement le réseau et en effectuant des tentatives de retournement d'un seul spin.

Le processus de retournement du spin est déterminé par la différence d'énergie entre le spin considéré et ses voisins. Si cette différence d'énergie est négative, le spin basculera directement. Sinon, le retournement aura lieu si le nombre aléatoire généré est inférieur à l'exponentielle négative de l'énergie divisée par le facteur de Boltzmann $e^{-\beta H}$, où β est l'inverse de la température.

Les données ont été générées en effectuant 10^5 pas de Monte Carlo par tour, en éliminant les 10^4 premiers pas de Monte Carlo pour atteindre l'équilibre thermique. Par la suite, des itérations supplémentaires ont été effectuées pour calculer certaines quantités physiques telles que l'énergie par site, la magnétisation et la susceptibilité magnétique. Les équations (3.2) à (3.4) fournissent les expressions de l'aimantation totale, de la chaleur spécifique et de la susceptibilité, respectivement.

$$m = \frac{1}{N} \sum_i S_i \quad (3.2)$$

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (3.3)$$

$$\chi_i = \frac{1}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \quad (3.4)$$

Nous définissons β comme $\beta = \frac{1}{k_B T}$, où k_B représente la constante de Boltzmann, dont la valeur est fixée à $k_B = 1$.

En recourant à des simulations de Monte Carlo, nous procédons au calcul de l'effet magnétocalorique grâce aux équations (3.5) et (3.6) suivantes :

L'entropie magnétique est définie par l'équation :

$$\Delta S_m = \int_{h_i}^{h_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dh \quad (3.5)$$

Dans cette expression, $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)$ représente l'aimantation thermique pour un champ magnétique h fixe.

La puissance relative de refroidissement (RCP) est exprimée par l'équation :

$$RCP = \delta_{FWHM} \Delta S_m \quad (3.6)$$

Où δ_{FWHM} désigne la largeur totale à mi-hauteur de la courbe $\Delta S_m(T)$. En complément, nous étudions les interactions de couplage d'échange J_1 et J_2 en utilisant des calculs de premier principe à $T = 0K$, en nous appuyant sur les équations (3.7) et (3.8) ci-dessous :

$$J_1 = \frac{E_{ant1} - E_{fer}}{S_i S_j Z_1} \quad (3.7)$$

$$J_2 = \frac{E_{ant2} - E_{fer}}{S_i S_j Z_2} \quad (3.8)$$

Dans le contexte de cette étude, les termes E_{fer} , E_{ant1} et E_{ant2} , et représentent respectivement les énergies des configurations ferromagnétiques, antiferromagnétiques de type 1 et antiferromagnétiques de type 2.

De plus, les valeurs $Z_1 = 8$ et $Z_2 = 6$ correspondent au nombre de premiers et seconds voisins les plus proches pour chaque sous-réseau, respectivement.

3.3 La structure cristalline des composés Mn_3AC

($A = In, Ge$)

3.3.1 Structures cristalline des composés Mn_3InC et Mn_3GeC

Les composés Mn_3AC ($A = In, Ge$) sont caractérisés par une structure métallique anti-pérovskite de symétrie $Pm-3m$. La figure 3.1 présente les cellules unitaires des compo-

sés Mn_3InC figure 3.1(a) et Mn_3GeC figure 3.1(b), générées à l'aide du logiciel Vesta. Dans ces structures, l'atome de carbone (C) est localisé à la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, occupant le centre d'un octaèdre d'atomes de Mn, tandis que les atomes de In/Ge se trouvent à la position $(0, 0, 0)$. Les constantes de réseau pour les cellules cubiques de Mn_3InC et Mn_3GeC sont respectivement de $3.992\text{\AA}$ [10, 11, 165] et $3.870\text{\AA}$ [68, 74].

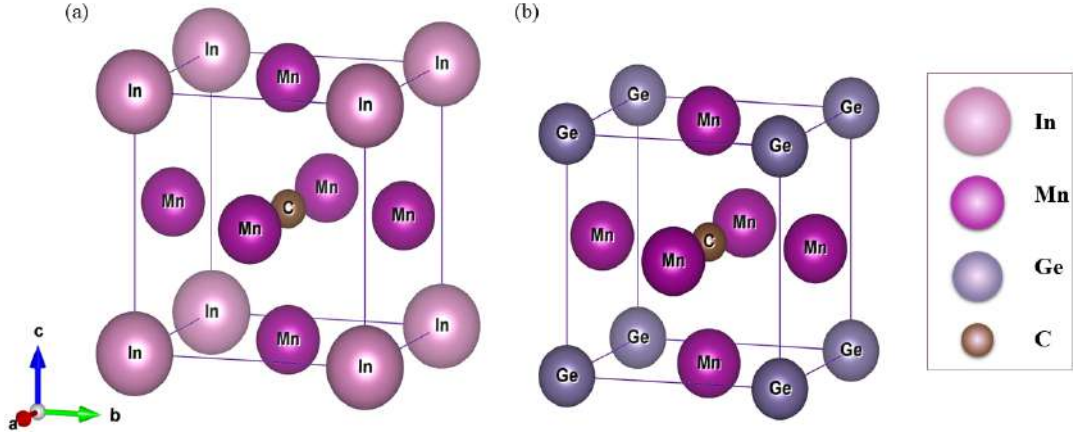


FIGURE 3.1 – La structure cubique anti-pérovskite est adoptée par le composé Mn_3AC , où A peut représenter soit In (a), et Ge (b).

3.3.2 Optimisation de la géométrie

3.3.2.1 Intersection des k -points

Afin de déterminer le nombre optimal de k -points qui minimise l'énergie totale du système, une analyse de convergence a été effectuée en utilisant le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin. L'objectif était d'étudier le nombre minimum de k -points dans la zone de Brillouin nécessaires pour garantir la convergence de l'énergie totale.

Pour cette étude, l'énergie totale a été calculée pour différentes valeurs du k -point pour deux composés, Mn_3AC ($A = In, Ge$). Les résultats ont montré que le k -point optimal pour minimiser l'énergie totale était de $10 \times 10 \times 10$ pour Mn_3InC et de $12 \times 12 \times 12$ pour Mn_3GeC .

Avant de spécifier le nombre minimum de k -points, une étape préliminaire a été réalisée en déterminant Rk_{max} , défini comme le produit du rayon de la plus petite sphère de rayon moule à muffins (RMT) par l'énergie de coupure de la base d'onde plane k_{max} . Un paramètre $R \times k_{max}$ de 7 a été utilisé pour garantir des calculs précis pour les deux composés.

Cette étude a permis de déterminer les valeurs optimales des K-points pour les com-

posés Mn_3InC et Mn_3GeC , qui minimisent l'énergie totale du système. Ces résultats fournissent des informations essentielles pour comprendre et optimiser la géométrie de ces matériaux.

3.3.2.2 Corrélation entre l'énergie totale et le volume

Dans le but d'élucidation la structure d'équilibre des composés Mn_3AC ($A = In, Ge$), une approche minutieuse d'optimisation géométrique a été entreprise sur leurs structures expérimentales. Cette optimisation a été étudiée en utilisant l'approximation GGA, une méthode couramment employée pour les calculs de structures électroniques avancés.

Pour trouver le volume d'équilibre, l'énergie totale minimale a été calculée pour différentes valeurs de volume, en maintenant les paramètres du réseau a , b et c constants, exprimés en Å. L'objectif était de chercher la configuration qui minimise l'énergie totale en fonction du volume V (voir figure 3.2). Ce processus itératif d'optimisation structurale a été répété jusqu'à atteindre une convergence fiable des résultats. Cette approche méthodique et rigoureuse a permis de caractériser de manière précise la configuration la plus stable des composés Mn_3AC ($A = In, Ge$), fournissant ainsi des informations essentielles sur leur comportement structural à l'état d'équilibre. En somme, l'optimisation géométrique des structures a été menée avec soin afin d'obtenir des conclusions significatives et fiables pour ces composés particuliers.

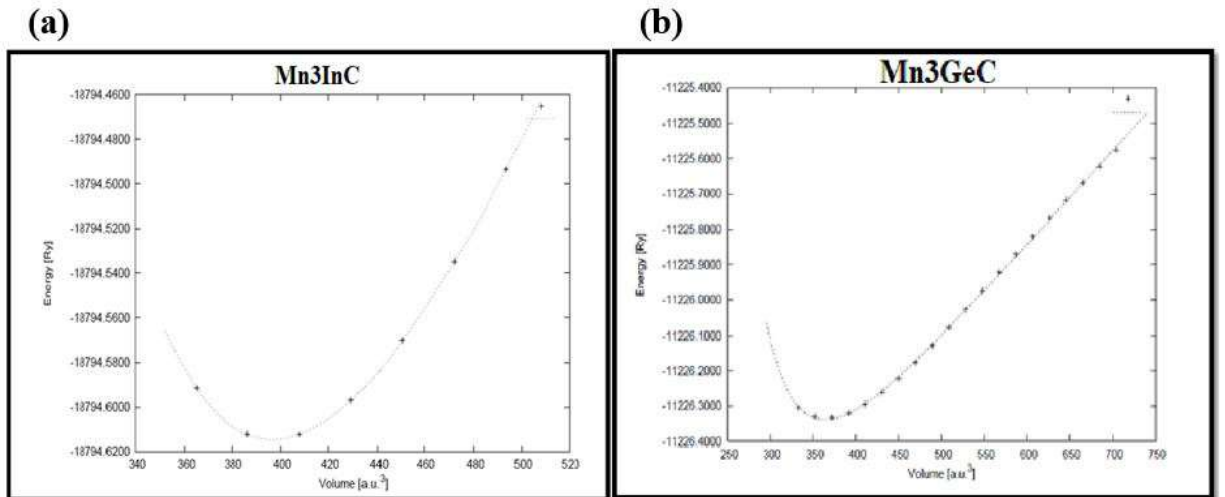


FIGURE 3.2 – Variation de l'Énergie Totale concernant le Volume pour les composés Mn_3InC (a) et Mn_3GeC (b) basée sur l'Approximation GGA.

Le tableau 3.1 suivant présente une analyse comparative des paramètres expérimentaux et calculés, à savoir la constante de réseau (a) et le volume, pour les composés Mn_3InC

et Mn_3GeC en utilisant l'approximation GGA. Les paramètres de réseau optimisés obtenus par des simulations informatiques présentent un niveau remarquable d'accord avec les résultats expérimentaux, validant la précision et la fiabilité de l'approche GGA dans ce contexte.

De plus, la congruence entre les résultats calculés et expérimentaux confirme la robustesse de la méthode GGA pour décrire avec précision les propriétés structurales des matériaux Mn_3InC et Mn_3GeC . Cet accord souligne en outre la capacité de l'approximation GGA à fournir des informations précieuses sur le comportement de ces composés au niveau atomique. L'alignement étroit entre les paramètres calculés et expérimentaux renforce notre confiance dans l'utilisation de la méthode GGA pour étudier les caractéristiques structurales et les propriétés de ces composés dans divers domaines de recherche et d'application.

TABLE 3.1 – Représentation tabulaire des paramètres de réseau Expérimentaux et Optimisés pour le GGA.

		Volume $V(\text{\AA}^3)$	Paramètre $a(\text{\AA})$
DFT	Mn_3InC	58,77	3,888
	Mn_3GeC	53,83	3,776
Expérimental	Mn_3InC [10, 11],	63,61	3,992
	Mn_3GeC [74]	57,96	3,870

3.4 Résultats et explications

3.4.1 Étude des Propriétés Électroniques des Carbures Anti-pérovskites à base de Mn : Mn_3InC

3.4.1.1 Structure Énergétique de la Bande

Le composé Mn_3InC figure 3.1(a), de nature anti-pérovskite, a été soumis à une analyse approfondie de sa structure de bande électronique. Pour cela, nous avons utilisé l'approximation GGA et effectué des calculs dans la zone de Brillouin en utilisant des directions de symétrie élevées. Les résultats de cette étude ont été obtenus pour les canaux de spins Majoritaire "up" et Minoritaire "Down" respectivement, et sont présentés dans la figure 3.3(a) et 3.3(b).

Notre investigation a révélé un caractère métallique clair pour le composé Mn_3InC . Plus particulièrement, nous avons observé un croisement de bandes autour du niveau

de Fermi 3.3(a') et 3.3(b'), résultant des électrons de valence provenant des atomes de Mn . L'étude de la bande de valence a également révélé des informations intéressantes : dans la région d'énergie inférieure à $-6.8eV$, les électrons s et p des atomes de In et C jouent un rôle prépondérant, aussi bien pour les spins "Down" que "up". En revanche, dans la plage d'énergie entre $-6.8eV$ et $2.8eV$, ce sont principalement les électrons d de l'atome Mn qui contribuent de manière significative à la structure de bande électronique.

Ces résultats approfondis sur la structure de bande électronique du composé Mn_3InC permettent de mieux comprendre ses caractéristiques électroniques métalliques. En outre, l'observation des interactions d'électrons entre les atomes constitutifs offre des perspectives prometteuses pour l'exploitation potentielle de ce matériau dans diverses applications scientifiques et technologiques avancées.

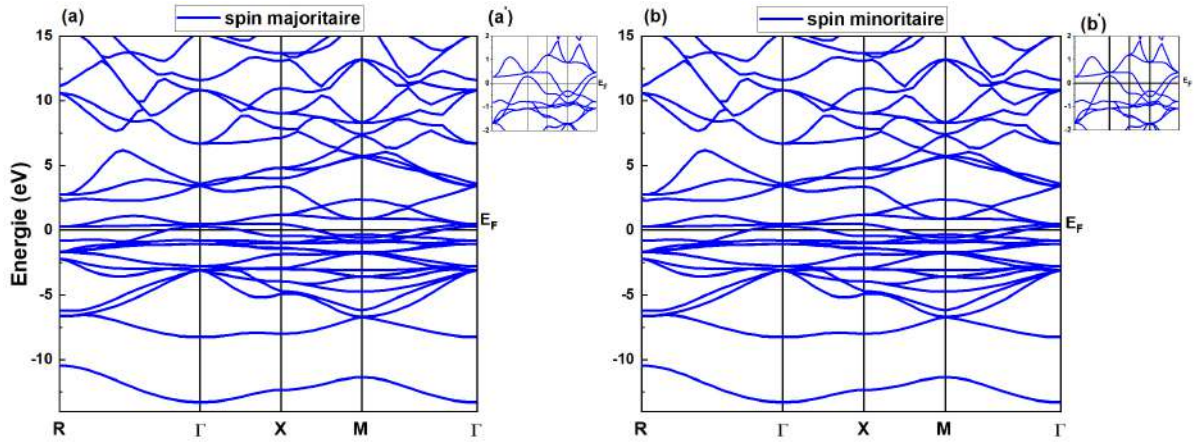


FIGURE 3.3 – Structure de Bande de Mn_3InC avec Approximation GGA : (a) Spin Majoritaire, (b) Spin Minoritaire et (a') et (b') Superposition à Fermi ($T = 0K$).

3.4.1.2 La densité d'états (DOS)

L'étude se focalise sur l'analyse approfondie de la densité totale d'états (DOS) d'un matériau renfermant des atomes de Mn , In et C . L'objectif fondamental est de scruter en détail les contributions spécifiques de chaque atome à la DOS totale, ainsi que de mettre en lumière le rôle crucial des électrons d de Mn dans la mise en place des propriétés électroniques du matériau. En parallèle, il s'agit de saisir pleinement l'impact de la DOS sur le comportement métallique du matériau.

La figure 3.4(a) met en évidence que l'atome de Mn occupe une place prépondérante dans la DOS totale, quels que soient les états de spin (up ou down). Cette constatation met en exergue le rôle dominant des atomes de Mn dans la détermination des propriétés électroniques du matériau, tandis que les atomes de In et C présentent des

contributions relativement mineures à la DOS globale. Ces derniers semblent donc avoir une influence moins significative sur le comportement électronique du matériau.

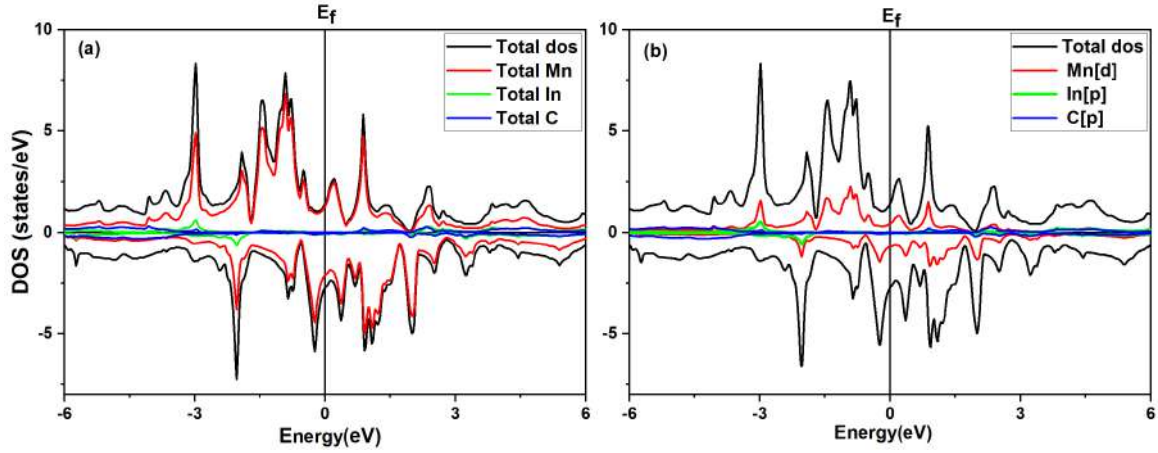


FIGURE 3.4 – Analyse électronique de la DOS totale du composé anti-pérovskite Mn_3InC à une température de $T = 0K$.

En creusant davantage dans l'analyse de la DOS de Mn , la figure 3.4(b) révèle que les électrons d de Mn situés dans les régions de valence et de conduction constituent la principale source de contribution. Ces électrons d de Mn jouent un rôle clé dans la compréhension du comportement électronique du matériau, étant directement impliqués dans les liaisons et les interactions avec les atomes voisins. L'importance des contributions substantielles des électrons d de Mn met ainsi en évidence l'influence capitale des états de métaux de transition dans la détermination des propriétés générales du matériau.

Il convient également de se pencher sur la DOS partielle des atomes Mn , In et C avec leurs orbitales spécifiques, comme illustré dans la figure 3.5(a), (b) et (c). Ces données révèlent que l'orbital d de Mn contribue davantage que l'orbital de valence des atomes In et C . Cette découverte éclaire le rôle crucial des électrons d de Mn au niveau de Fermi, ce qui explique le comportement métallique du matériau. Les états d de Mn créent une bande d'énergie accessible qui facilite le transport efficace de charges et la conductivité électrique dans tout le matériau.

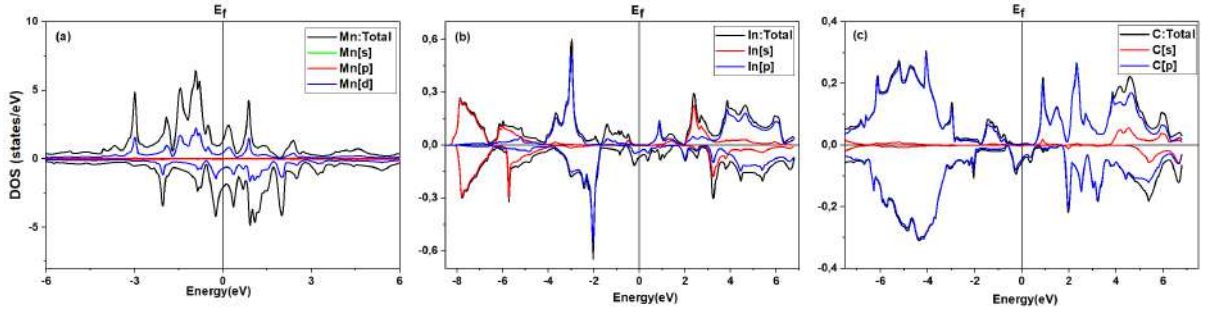


FIGURE 3.5 – Analyse électronique DOS Partiel de composé anti-pérovskites Mn_3InC a Température $T = 0K$.

Finalement, l'analyse de spin dans la région de DOS de Mn_3InC , comme illustrée de haut en bas, révèle que cette région coupe précisément le niveau de Fermi (E_F). Une telle observation confirme la nature métallique du matériau. En effet, la présence d'états électroniques au niveau de Fermi favorise la conductivité électrique et supporte la conduction électrique dans tout le matériau.

En conclusion, l'étude détaillée de la densité totale d'états et des contributions spécifiques des atomes Mn , In et C révèle des informations essentielles sur la structure électronique et le comportement du matériau. Les électrons d de Mn se révèlent être des acteurs clés dans la détermination des propriétés du matériau. La présence d'états d de Mn au niveau de Fermi confère au matériau son comportement métallique. Ces résultats fournissent une compréhension approfondie des propriétés électroniques du matériau et ouvrent la voie à des avancées technologiques spécifiques.

3.4.1.3 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques

Nous avons réalisé une étude approfondie des propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé anti-pérovskite métallique Mn_3InC en utilisant des simulations Monte Carlo à des températures non nulles. Pour garantir la précision de nos résultats, nous avons effectué des calculs de premiers principes pour étudier les données essentielles, telles que le moment magnétique et les interactions d'échange.

Les résultats ont été présentés dans la figure 3.6, où nous avons tracé les profils de magnétisation équation 3.2 et de susceptibilité équation 3.2 en fonction de la température. Il est important de noter que les simulations ont été réalisées en maintenant des valeurs fixes des interactions d'échange : $J_1 = 43.85 meV$ et $J_2 = 37.58 meV$, sans champ magnétique externe ($H = 0T$), ce qui nous a permis de nous concentrer uniquement sur les propriétés intrinsèques du matériau équation 3.7 et équation 3.8.

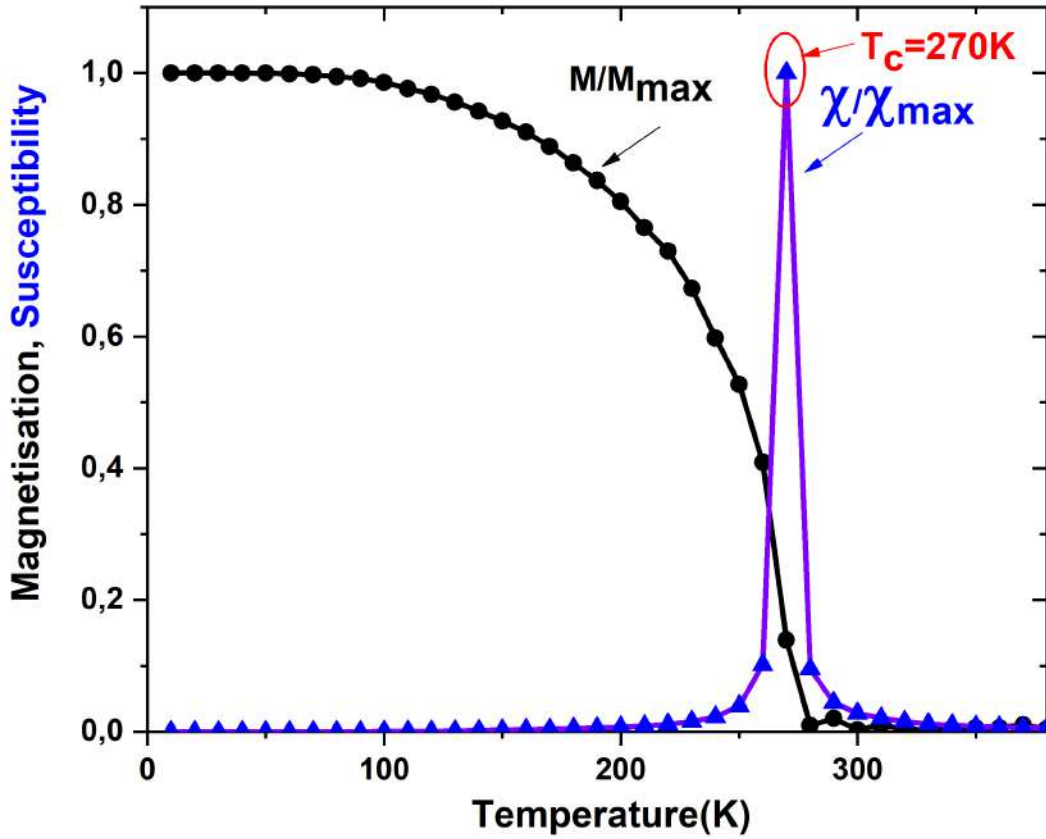


FIGURE 3.6 – Variation de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température pour le composé Mn_3InC à champ magnétique $H = 0T$.

À basse température, une correspondance intrigante entre la magnétisation et la valeur correspondante de l'état de spin à zéro absolu ($T = 0K$) est observée lorsque la valeur du spin (s) est égale à 1. Cette correspondance indique la robustesse du moment magnétique et la persistance des états magnétiques ordonnés dans les régimes à basse température.

L'aspect le plus frappant de nos résultats est l'apparition d'un pic significatif à la fois dans la susceptibilité et autour de la température de Curie T_c , à environ 270K. Ce pic caractéristique est révélateur d'une transition de phase magnétique, où le matériau subit un changement de son état ferromagnétique ordonné vers un état paramagnétique désordonné. En dessous de T_c , les moments magnétiques de Mn_3InC s'alignent de manière coopérative, entraînant une magnétisation macroscopique nette. Cette propriété montre que le matériau est magnétique et présente un fort alignement des moments magnétiques.

Cependant, lorsque la température dépasse T_c , les fluctuations thermiques deviennent prédominantes et le système perd progressivement son ordre magnétique à longue portée, aboutissant à un état paramagnétique. Dans cet état, les moments magnétiques

ont moins tendance à s'aligner et le matériau devient plus sensible aux fluctuations magnétiques externes. Cela se manifeste clairement par le pic dans la susceptibilité, qui traduit une réponse accrue du matériau à un champ magnétique externe. Plus précisément, le matériau devient plus facile à magnétiser et présente une plus grande réactivité à la présence d'un champ magnétique extérieur.

Ces résultats indiquent que la température joue un rôle crucial dans la transition magnétique de Mn_3InC . Lorsque la température augmente, l'énergie thermique perturbe les interactions magnétiques, ce qui entraîne une perte progressive de l'ordre magnétique. La compréhension de ce comportement revêt une importance cruciale pour exploiter pleinement les propriétés magnétiques du matériau Mn_3InC et pour explorer ses applications prometteuses dans des domaines tels que la spintronique, le stockage de données et la magnéto-calorimétrie. Une analyse approfondie de ces aspects énergétiques est donc essentielle pour évaluer pleinement le potentiel magnétocalorique de ce matériau et déterminer sa pertinence dans les technologies de refroidissement magnétique.

L'étude de la susceptibilité et de la magnétisation de Mn_3InC à différentes températures a révélé une transition de phase magnétique autour de la température de Curie T_c . En dessous de T_c , le matériau présente un fort alignement magnétique et une magnétisation nette, tandis qu'au-dessus de T_c , il devient plus sensible aux fluctuations magnétiques externes. Ces découvertes sont d'une importance cruciale pour comprendre et exploiter les propriétés magnétiques de ce matériau prometteur.

En conséquence de notre simulation de Monte Carlo, nous avons réussi à déterminer avec succès la température de Curie du composé anti-pérovskite Mn_3InC , et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3.2. Remarquablement, notre température de Curie calculée correspond étroitement aux données expérimentales, démontrant ainsi la fiabilité et la précision de la méthode de simulation.

TABLE 3.2 – Confrontation des températures critiques expérimentale et simulée de composé anti-pérovskite Mn_3InC

	Étude expérimentale	MC simulation
Température de Curie T_c du composé de Mn_3InC	272 [10, 11]	270 K

L'accord entre la simulation de Monte Carlo et les résultats expérimentaux signifie la robustesse de notre approche pour prédire la température de Curie de ce composé

anti-pérovskite spécifique. Ce résultat renforce notre confiance dans l'utilisation des simulations de Monte Carlo comme outil précieux pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux.

En utilisant la méthode de Monte Carlo, nous avons pu obtenir des informations sur le comportement thermique et magnétique de Mn_3InC éclairant ainsi ses applications potentielles dans divers domaines technologiques. De plus, l'accord entre nos calculs et les mesures expérimentales implique que l'ordre magnétique du composé peut être bien compris et prédit, offrant des orientations précieuses pour des études ultérieures et des applications technologiques potentielles.

Il convient de noter que la température de Curie est un paramètre essentiel qui caractérise la transition de phase magnétique des matériaux. La concordance entre nos simulations et les données expérimentales suggère que Mn_3InC peut présenter un comportement magnétique cohérent sur une plage de températures, en faisant un candidat intrigant pour les futures recherches dans le domaine des matériaux magnétiques et de la spintronique.

La figure 3.7 présente la dépendance en température de l'entropie magnétique $|\Delta S_m|$ du matériau Mn_3InC sous l'influence de différents champs magnétiques, $H = 1T, 3T$ et $5T$. L'entropie magnétique $-\Delta S_m$ est une propriété essentielle pour décrire l'effet magnétocalorique du matériau anti-pérovskite étudié équation 3.5.

Les résultats montrent que l'entropie magnétique $|\Delta S_m|$ reste négative sur l'ensemble de la plage de température étudiée, révélant ainsi un effet magnétocalorique remarquable dans ce matériau. Cet effet est prometteur pour les applications de réfrigération magnétique.

De plus, il est observé que l'amplitude de l'entropie magnétique $|\Delta S_m|$ augmente progressivement avec l'augmentation de l'intensité du champ magnétique (H). Cette augmentation suggère que les propriétés de refroidissement du matériau peuvent être améliorées en appliquant des champs magnétiques plus puissants. Ainsi, le matériau Mn_3InC présente un potentiel intéressant pour réaliser un refroidissement efficace à des températures supérieures à la température ambiante, ce qui est particulièrement bénéfique pour les systèmes de réfrigération avancés.

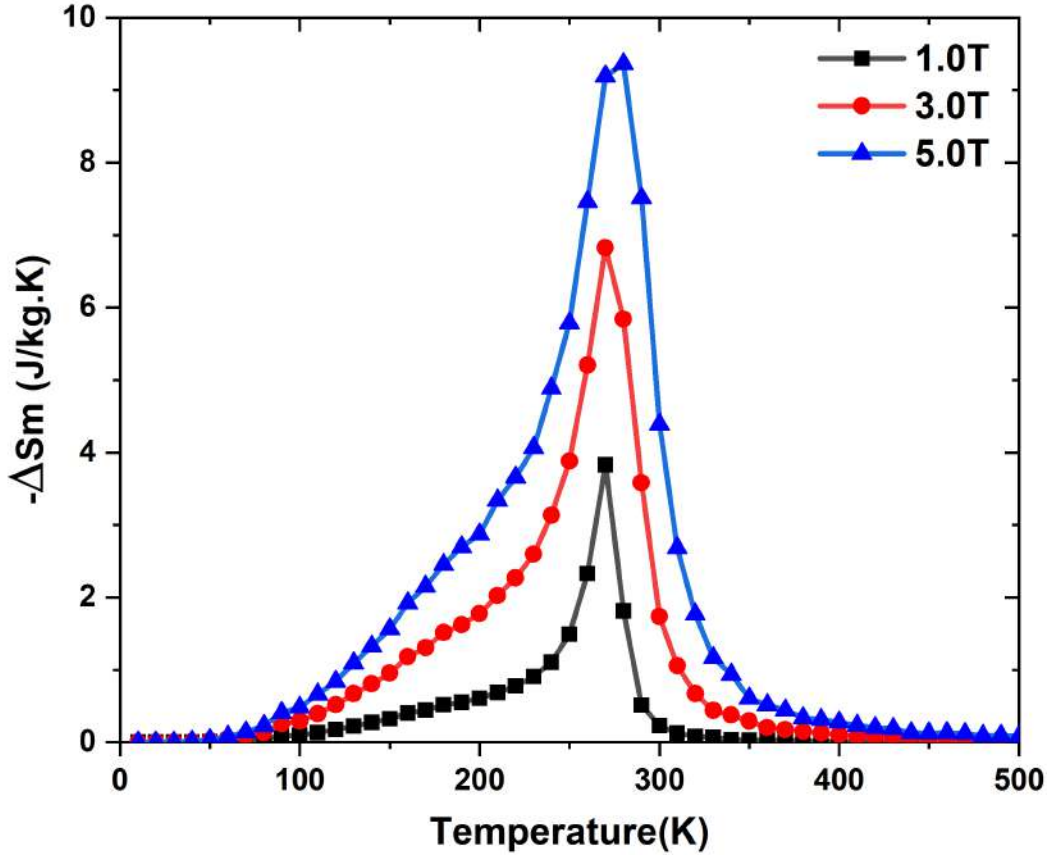


FIGURE 3.7 – Comportement d'entropie magnétique $|\Delta S_m|$ de Mn_3InC en fonction de la température pour différents champs magnétiques $H = 1.0T$; $3.0T$ et $5.0T$.

Notamment, à $H = 5T$, l'entropie magnétique $|\Delta S_m|$ atteint une valeur maximale impressionnante d'environ $9.33J/kg.K$. Ce résultat démontre la capacité du matériau à fournir une performance de refroidissement optimale à cette intensité spécifique de champ magnétique. Cette capacité de refroidissement élevée offre des perspectives prometteuses pour le développement de systèmes de réfrigération magnétique hautement performants.

En résumé, la figure 3.7 met en évidence l'importance de l'entropie magnétique $|\Delta S_m|$ dans le matériau Mn_3InC en lien avec son effet magnétocalorique. Les résultats démontrent clairement la pertinence de ce matériau pour des applications de refroidissement innovantes, ouvrant ainsi la voie à des avancées significatives dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Le pouvoir de refroidissement relatif (RCP) est un paramètre essentiel utilisé pour évaluer et sélectionner des réfrigérants magnétiques potentiels en fonction de leur capacité à transférer efficacement la chaleur dans un cycle de réfrigération idéal [149, 166–168]. Dans cette étude, nous avons examiné le RCP du composé Mn_3InC en fonction de différentes intensités de champ magnétique externe ($1T$, $3T$ et $5T$). Les résultats, comme

le montre la figure 3.8, ont révélé une dépendance significative du RCP en fonction de la force du champ magnétique externe H (voir équation 3.6).

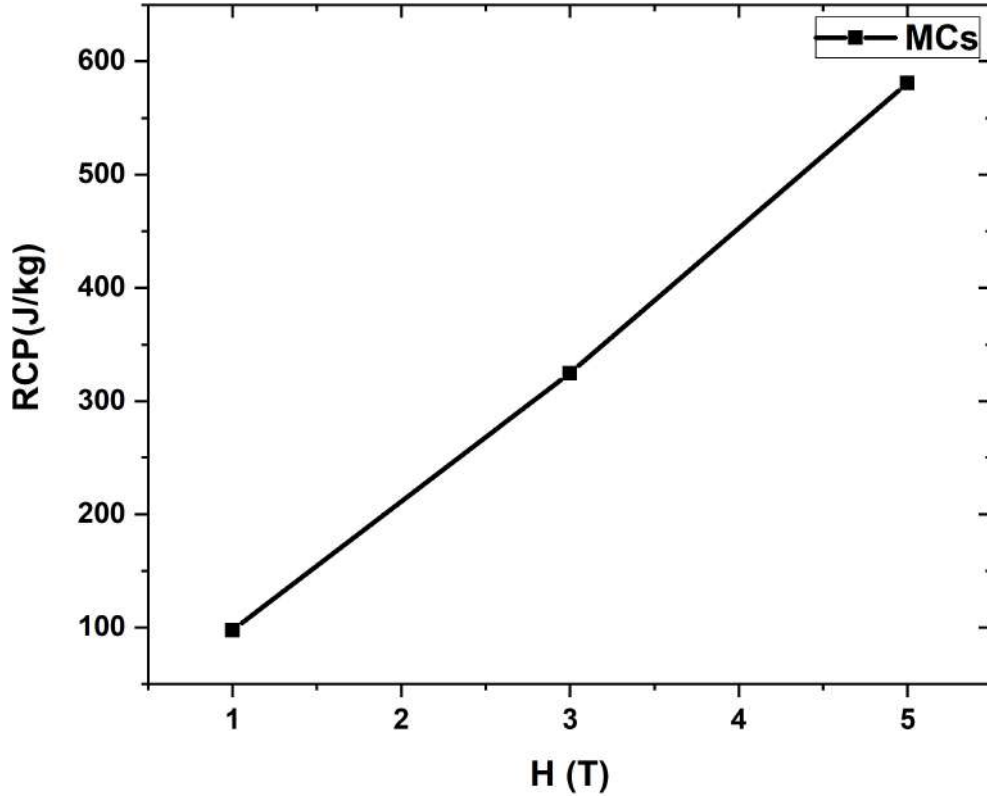


FIGURE 3.8 – Changements du pouvoir de refroidissement relatif (RCP) en fonction de la force du champ magnétique H pour le Matériau anti-pérovskite Mn_3InC .

Il est intéressant de noter une augmentation régulière et remarquable du RCP avec l'augmentation de la force du champ magnétique externe. À $1.0T$, le RCP présentait une certaine valeur, mais avec une augmentation du champ magnétique à $3.0T$ et $5.0T$, le RCP a montré une augmentation substantielle, atteignant une valeur impressionnante de $655J/kg$ à $H = 5T$. Ces résultats suggèrent que des forces de champ magnétique plus élevées peuvent considérablement améliorer la capacité de refroidissement du matériau, en faisant un candidat prometteur pour des applications de réfrigération magnétique efficaces.

En approfondissant les mécanismes sous-jacents, nous avons constaté que la dépendance du RCP par rapport au champ magnétique externe (H) est étroitement liée aux interactions d'échange entre les atomes de Mn dans le composé. Ces interactions jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés magnétocaloriques du matériau, qui, à leur tour, affectent le changement d'entropie magnétique équation 3.5. Par conséquent, les valeurs de RCP plus élevées observées à des forces de champ magnétique élevées peuvent être attribuées à un changement d'entropie magnétique plus

important causé par des interactions d'échange plus fortes.

Notre étude sur le comportement du RCP de Mn_3InC fournit des informations précieuses pour la sélection et la conception de matériaux réfrigérants magnétiques. La corrélation entre le RCP et le champ magnétique externe, ainsi que son lien sous-jacent avec les interactions d'échange, ouvrent des perspectives passionnantes pour les progrès futurs dans la technologie de réfrigération magnétique.

3.4.2 Étude des Propriétés Électroniques des Carbures Anti-pérovskites à base de Mn : Mn_3GeC

3.4.2.1 Structure Énergétique de la Bande de composé Mn_3GeC

Cette section est consacrée à l'étude des propriétés électroniques d'un composé anti-pérovskite à base de Mn , Mn_3GeC (représenté dans la figure 3.1(b)). La structure de bande a été déterminée à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant le code Wien2k, et les résultats sont présentés dans les figures 3.9. Ces figures révèlent que la structure de bande obtenue à partir des électrons de spin Majoritaire (Spin-up) figure 3.9(a) et de spin Minoritaire (Spin-down) 3.9(b) présente des caractéristiques métalliques. Cela suggère que le composé pourrait présenter des propriétés conductrices, ce qui le rend potentiellement intéressant pour diverses applications électroniques.

Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) le long des directions de symétrie élevées de la zone de Brillouin. Le GGA est une méthode d'approximation largement utilisée en DFT, offrant un bon équilibre entre précision et efficacité computationnelle.

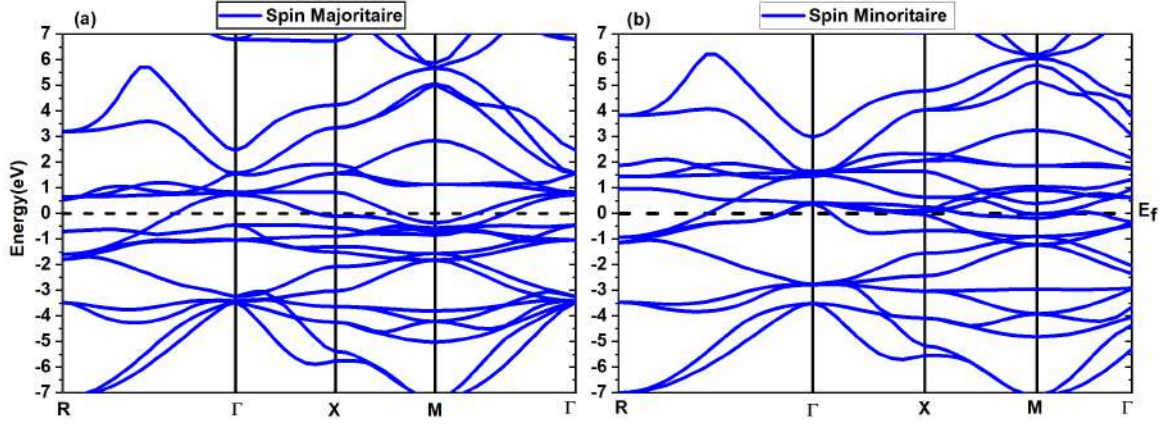


FIGURE 3.9 – Représentation de la structure de bande de Mn_3GeC avec l'approximation GGA, (a) Spin Majoritaire, (b) Spin Minoritaire Superposition au niveau de Fermi à $T = 0K$.

Autour du niveau de Fermi (E_f), des croisements de bande intrigants sont observés, provenant des électrons de valence des atomes de Mn . Ce phénomène peut influencer de manière significative le comportement électronique du composé et contribuer à ses propriétés uniques.

Remarquablement, en se concentrant sur la bande de valence, une distinction intéressante apparaît dans la plage d'énergie inférieure à $-4eV$. On constate que les états sont principalement composés d'orbitales s et p , provenant respectivement des atomes Germanium (Ge) et de carbone (C), pour les états spin-up et spin-down. Cela indique l'implication à la fois de l' Ge et du C dans la contribution à la structure électronique du composé.

Inversement, dans la plage d'énergie entre $-4eV$ et $4eV$, la bande est principalement composée d'orbitales d du manganèse (Mn). Cette découverte met en évidence le rôle important des orbitales de Mn dans la détermination du comportement électronique dans cette plage d'énergie.

Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent que Mn_3GeC présente des propriétés électroniques intrigantes avec des applications potentielles dans le domaine des dispositifs et matériaux électroniques. Comprendre l'interaction complexe entre les différentes contributions orbitales de Mn , Ge et C peut ouvrir la voie à l'exploitation de ces propriétés pour des avancées technologiques spécifiques. Des investigations expérimentales supplémentaires pourraient compléter ces résultats théoriques et offrir des perspectives plus approfondies sur le comportement électronique du composé, contribuant ainsi à son utilisation pratique dans diverses applications électroniques.

3.4.2.2 Densité des États Électroniques (DOS) de composé Mn_3GeC

Les graphiques de densité d'états (DOS) pour Mn_3GeC sont représentés dans la Figure 38. Les figures 3.10(a) et (b) montrent clairement que la contribution prédominante au DOS total provient de l'atome Mn dans les états de spin-up et de spin-down, tandis que les atomes Ge et C présentent des contributions plus faibles au DOS, également dans les deux états de spin, comme on peut le voir sur les figures 3.10(a) et (b).

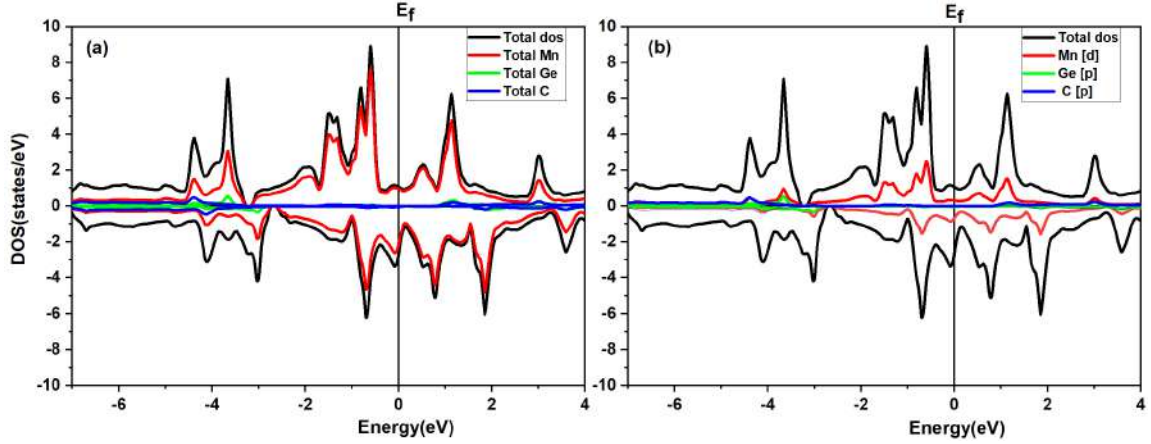


FIGURE 3.10 – Analyse électronique de la DOS totale du composé anti-pérovskite Mn_3GeC à une température de $T = 0K$.

Une observation intéressante issue de ces graphiques est que le DOS de Mn est principalement influencé par les orbitales $Mn-d$ dans les régions de valence et de conduction (voir 3.10(b)). Cela indique que les propriétés électroniques de Mn_3GeC sont significativement influencées par les atomes de Mn et leurs configurations électroniques.

En analysant les DOS partiels (voir figure 3.11) et totaux au niveau de Fermi, nous pouvons déduire que les états électroniques proches de E_f sont principalement déterminés par l'occupation des orbitales d du métal de transition Mn . Cela suggère que Mn joue un rôle crucial dans la structure électronique du composé et ses propriétés conductrices.

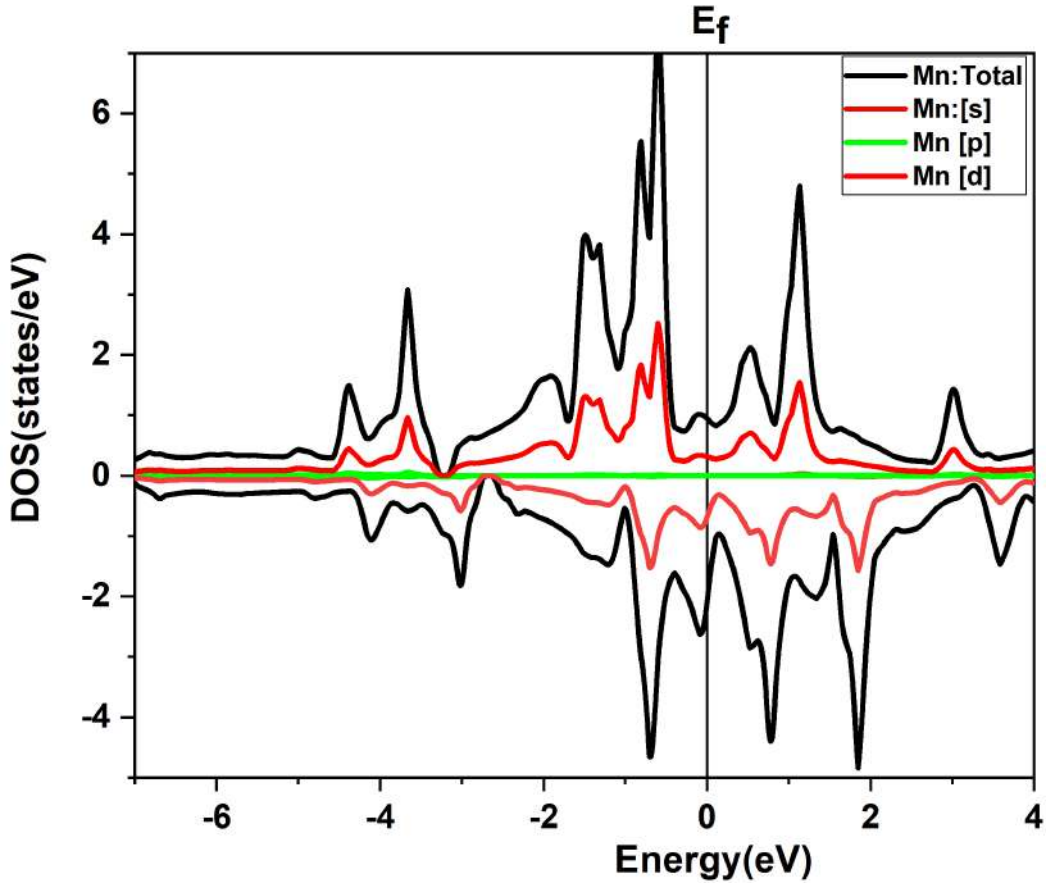


FIGURE 3.11 – Analyse électronique de la DOS partielle de l'atome Mn dans le composé anti-pérovskite Mn_3GeC à une température $T = 0K$.

Une autre observation cruciale provenant des valeurs du DOS à E_f comme le montrent les figures 3.10 et 3.11 est que Mn_3GeC possède des caractéristiques métalliques. La présence d'états à E_f implique la disponibilité de porteurs de charge mobiles, et combinée aux contributions du DOS observées des atomes de Mn, elle confirme la nature métallique du composé.

De plus, la nature asymétrique des graphiques DOS de spin-up et spin-down indique le comportement magnétique de Mn_3GeC . Cela pourrait être attribué aux électrons polarisés par spin dans les orbitales d de Mn , suggérant le potentiel d'ordre magnétique et de propriétés magnétiques dans ce composé.

Dans l'ensemble, les graphiques DOS fournissent des informations précieuses sur les propriétés électroniques et magnétiques de Mn_3GeC , mettant en évidence le rôle significatif des atomes de Mn dans la formation de sa structure électronique et confirmant sa nature métallique et magnétique. Ces découvertes contribuent à une meilleure compréhension des applications potentielles du matériau dans le domaine de la physique de la matière condensée et des sciences des matériaux.

3.4.2.3 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques

Les propriétés magnétiques du Mn_3GeC ont été minutieusement étudiées à l'aide de simulations de Monte Carlo sur une plage de températures.

La figure 3.12 présente l'aimantation (voir équation 3.2) et la susceptibilité (voir équation 3.4) en fonction de la température, avec des valeurs fixes des couplages d'échange magnétique ($J_1 = 63.25meV$) et ($J_2 = 39.72meV$) dérivées de calculs de la théorie DFT, en l'absence d'un champ magnétique externe. L'aimantation montre une excellente correspondance avec l'état de spin correspondant, en particulier à zéro absolu ($T = 0K$), où les spins s'alignent parfaitement avec une valeur de spin ($S = 1$). Cette découverte indique un ordonnancement magnétique robuste et confirme la stabilité magnétique du composé à des températures extrêmement basses (voir tableau 3.3).

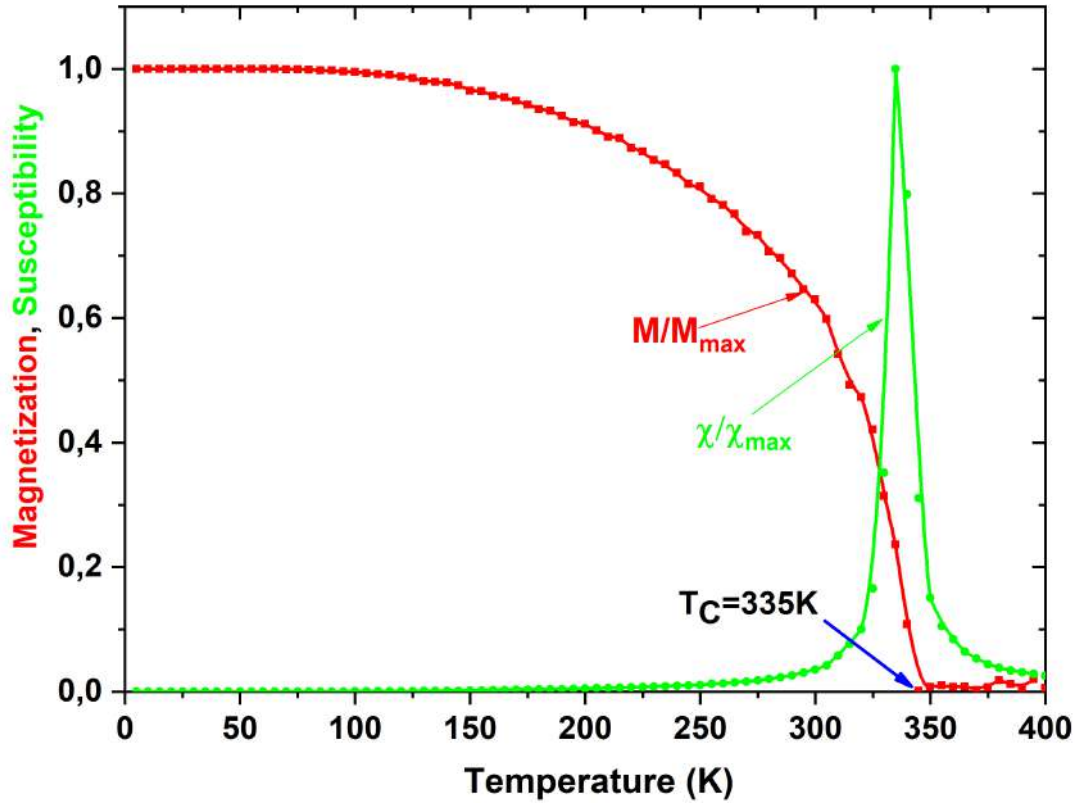


FIGURE 3.12 – Le comportement de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température de Mn_3GeC pour $h = 0T$.

De plus, la courbe de susceptibilité présente un pic proéminent autour de $T_c = 335K$, indiquant une transition de phase vers un état ferromagnétique (voir figure 3.12). À cette température critique, le système subit une transformation où les moments magnétiques s'alignent dans la même direction, entraînant une aimantation macroscopique. Ce comportement correspond au concept de température de Curie T_c , marquant la

température à laquelle un matériau ferromagnétique subit une transition vers un état paramagnétique en raison des fluctuations thermiques. L'accord entre la valeur simulée de T_c de $335K$ et la température de Curie observée expérimentalement, $T_c = 330K$ [12, 160] (voir tableau 3.3), confirme davantage la précision des simulations de Monte Carlo et conforte la validité de l'approche théorique utilisée dans cette étude.

TABLE 3.3 – Paramètres $a(\text{\AA})$ et température de Curie T_c à $H=0.0$ T) ainsi le moments magnétiques de composer Mn_3GeC calculer par DFT.

a(Å)		Température de Curie $T_c(K)$		Le moment magnétique (μB)			
Optimisé	Expérimental	(MCs)	Expérimentale	Mn	Ge	C	Total
3,776	3,870 [68, 74]	335	330 [12, 160]	1,039	-0,121	-0,096	3,012

En résumé, les simulations de Monte Carlo fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques magnétiques du Mn_3GeC . Les courbes d'aimantation et de susceptibilité en fonction de la température offrent une compréhension approfondie de la transition de phase magnétique du composé et établissent de manière indubitable sa nature ferromagnétique. Ces découvertes contribuent grandement à notre connaissance des matériaux magnétiques, ouvrant des perspectives pour des applications potentielles dans des domaines tels que la spintronique et le stockage de données magnétiques. Dans notre étude sur les propriétés magnétocaloriques, en particulier sur l'entropie magnétique, les résultats de la figure 3.13 indiquent que le changement maximal d'entropie magnétique, ΔS , est attendu autour de la température critique du système, T_c . Il est essentiel de noter que cette température critique est cruciale pour maximiser le changement d'entropie magnétique.

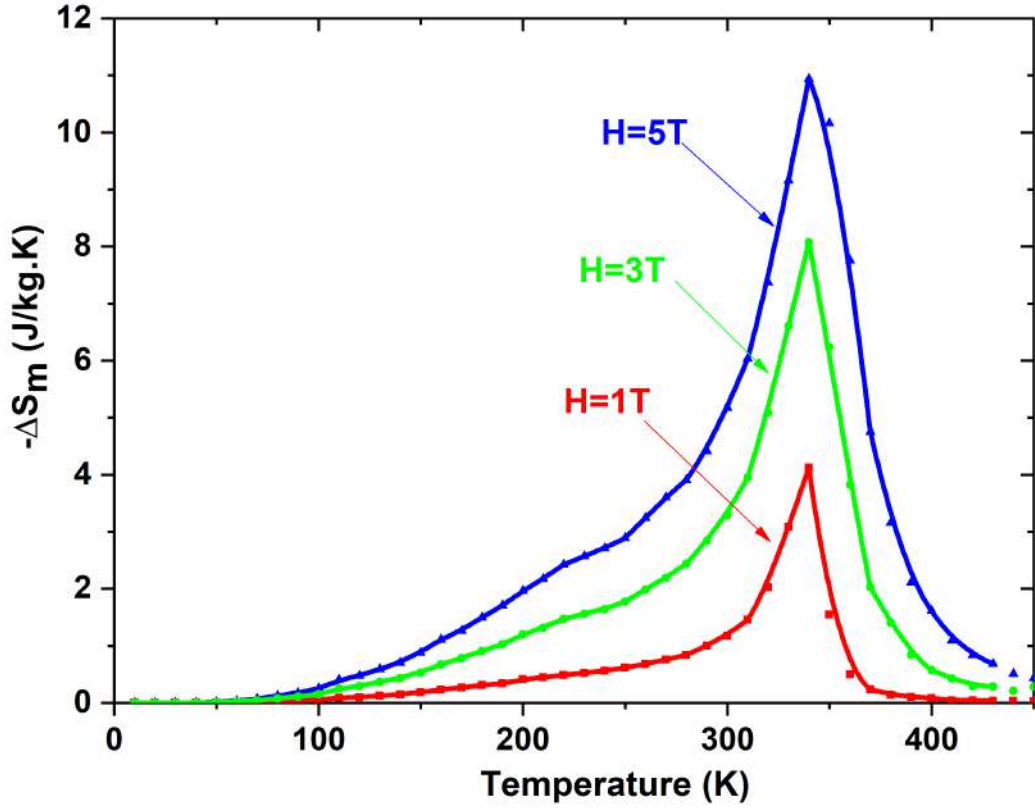


FIGURE 3.13 – Changement d'entropie magnétique du composé Mn_3GaC en fonction de la température sous différents champs magnétiques de 1.0T, 3.0T et 5.0T.

De plus, nous avons constaté que l'amplitude de $|\Delta S_m|$ augmente avec l'application d'un champ magnétique externe, H . Cette observation suggère que l'utilisation d'un champ magnétique peut améliorer de manière significative l'effet magnétocalorique dans le système.

En ce qui concerne le composé Mn_3GeC , nous avons observé que dans la plage de champ magnétique de 1.0T, 3.0T et 5.0T, le $|\Delta S_m|$ maximal atteint 10,937J/kg.K à 5.0T. Ce résultat met en évidence l'importance de la plage de champ magnétique pour obtenir l'effet magnétocalorique le plus élevé possible dans le composé.

Il est crucial de noter que la valeur de $|\Delta S|$ obtenue dans notre étude 10,937J/kg.K à 5.0T est inférieure à celle rapportée par Petcharski et Gschneidner [169, 170] ($\Delta S = 18,5J/kg.K$). Cette comparaison souligne l'importance de comprendre et de contrôler les paramètres expérimentaux pour obtenir des performances optimales dans les matériaux magnétocaloriques.

En outre, nous avons remarqué que le signe de $|\Delta S|$ est positif. Cette observation est essentielle car elle indique que l'application d'un champ magnétique étend l'entropie dans l'état ferromagnétique. Cette propriété est intéressante du point de vue des applications potentielles des matériaux magnétocaloriques.

En ce qui concerne le composé Mn_3GeC , sa composition à base d'éléments $3d$ offre un avantage significatif en termes de coûts de matières premières par rapport aux composés à base d'éléments des terres rares, tels que $Gd_5(Ge_2, Si_2)$ [169]. Cette remarque suggère que l'utilisation de composés d'éléments $3d$ peut être une voie prometteuse pour développer des matériaux magnétocaloriques plus économiques sans compromettre leurs performances.

En résumé, nos résultats indiquent que la température critique du système, la plage de champ magnétique, et la composition des matériaux sont des facteurs cruciaux à prendre en compte pour concevoir des matériaux magnétocaloriques efficaces et économiquement avantageux. Ces découvertes peuvent ouvrir de nouvelles perspectives pour le développement de technologies magnétocaloriques innovantes dans divers domaines. À la fin de notre étude, nous nous sommes penchés sur l'investigation d'une propriété essentielle pour les matériaux magnétocaloriques, à savoir le Coefficient de Puissance de Réfrigération (RCP). Cette propriété joue un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité du refroidissement magnétique de tels matériaux. Pour évaluer le RCP, nous avons mesuré la magnitude de ΔS_{Max} (comme indiqué dans l'équation (3.5) et 3.6) ainsi que sa largeur à mi-hauteur (δT_{FWHM}) [171, 172]. De plus, nous avons examiné la dépendance du (RCP) par rapport à champ magnétique H pour différentes valeurs de ΔH ($1.0T, 3.0T$ et $5.0T$), en particulier dans le composé magnétocalorique Mn_3GeC (voir figure 3.14).

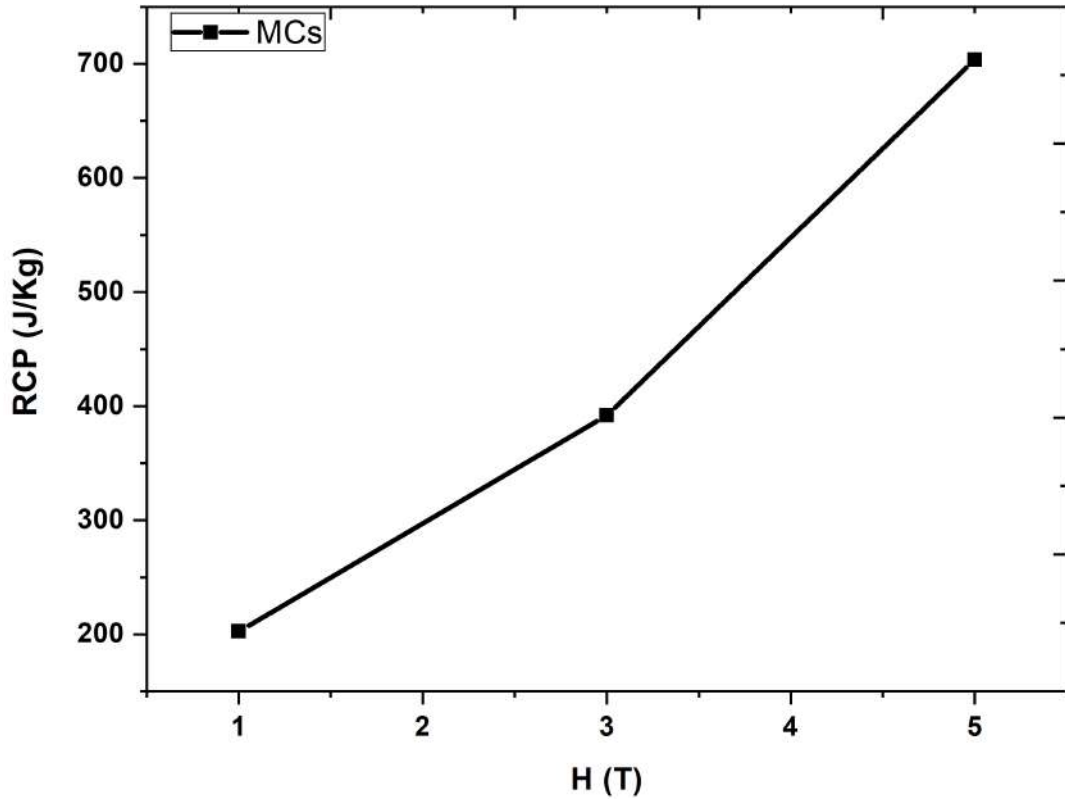


FIGURE 3.14 – Influence du champ magnétique sur le Coefficient de Puissance de Réfrigération (RCP) du composé Mn_3GeC .

Nos analyses ont révélé des résultats captivants, en particulier lors de la comparaison entre les composés Mn_3GeC , et Mn_3InC , à un champ magnétique de $5.0T$. Le RCP pour Mn_3GeC , a atteint une valeur impressionnante de $703,53J/kg$ (figure 3.14), surpassant nettement le RCP de Mn_3InC , qui s'établissait à $655J/kg$ (figure 3.8). Cette différence remarquable peut être attribuée à la présence d'un ΔS_{Max} relativement grand et d'une FWHM étendue dans Mn_3GeC .

De plus, notre étude a révélé que les valeurs de RCP augmentaient de manière cohérente et monotone avec l'amplitude croissante du champ magnétique, confirmant ainsi le comportement typique des réfrigérants magnétiques. Pour optimiser le RCP, nous avons exploré le potentiel d'utilisation d'éléments divalents ou trivalents appropriés, tels que le Ge , le Ga , le Zn et le Sn [173, 174], afin d'améliorer davantage les performances magnétocaloriques du matériau.

L'exceptionnel effet magnétocalorique étendu observé dans Mn_3GeC pour les faibles champs magnétiques en fait un candidat très prometteur pour des applications de réfrigération magnétique au-dessus de la température ambiante. Ces résultats revêtent une grande importance pour divers secteurs industriels, notamment l'aérospatiale, la métallurgie et la technologie automobile, ouvrant ainsi la voie à des technologies de

refroidissement plus efficaces et respectueuses de l'environnement pour l'avenir.

Étude des propriétés électroniques, magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques du composé anti-pérovskite de type Mn_3SnN .

4.1	Introduction	123
4.2	Application de la Modélisation (DFT) et de la simulation (MCs)	127
4.2.1	Méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	127
4.2.2	Simulation de Monte Carlo (MCs)	129
4.3	Étude du composé de nitrure anti-pérovskite à base de Mn : Mn_3SnN	131
4.3.1	La structure cristalline	131
4.3.2	Optimisation de la Géométrie	132
4.3.2.1	Convergence des K-points	132
4.3.2.2	Interdépendance entre l'énergie totale et le volume	133
4.4	Résultats et discussions	135
4.4.1	Étude des propriétés Électroniques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN	135
4.4.1.1	Structure des Bandes d'Énergies.	135
4.4.1.2	Densité des États Électroniques (DOS).	136
4.4.2	Étude des Propriétés Magnétiques et Magnétocaloriques de Ni- trure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN	138
4.4.2.1	Étude des Propriétés Magnétiques	138
4.4.2.2	Étude des Propriétés magnétocaloriques	141

4.4.3	Étude des Propriétés Thermoélectriques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN	144
-------	---	-----

4.1 Introduction

Dans le domaine de la science des matériaux, les composés anti-pérovskites ont émergé en tant que classe captivante, présentant une multitude de propriétés physiques uniques et intrigantes qui les distinguent de leurs homologues pérovskites. Ces matériaux ont suscité une attention considérable pour leurs applications potentielles, notamment en tant qu'électrolytes dans les batteries à l'état solide [175, 176]. Les composés anti-pérovskites sont désignés par la formule chimique M_3AX , où M représente un métal de transition, A symbolise soit un élément métallique soit un élément semi-conducteur, et X représente un élément léger interstitiel [176, 177]. Cette disposition distinctive conduit à une structure cristalline caractérisée par des atomes de M occupant les coins d'un cube, des atomes de X résidant aux centres des faces, et des atomes de A positionnés au centre du corps [176].

La formation d'une structure anti-pérovskite est influencée non seulement par la composition chimique du composé, mais également par les tailles relatives des rayons ioniques des constituants [176]. Cette contrainte intrigante trouve son expression dans le facteur de tolérance de Goldschmidt, un paramètre déterminé par les rayons des ions A , M et X [176]. Les anti-pérovskites se trouvent naturellement dans divers minéraux, notamment la (sulphohalite, galeite, schairerite, kogarkoite, nacaphite, arctite, polyphite, et hatrurite) [176].

À noter particulièrement parmi ces composés anti-pérovskites, les nitrures de manganèse Mn_3AN , qui présentent des effets de magnétovolume exceptionnels associés à des transitions de phase magnétique [178]. Ces matériaux affichent une réponse remarquable aux variations de température, subissant une séquence de transitions magnétiques de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique [178, 179]. La famille des composés anti-pérovskites Mn_3AN englobe toute une gamme d'éléments A , tels que Ge , Sn , Zn et Al , contribuant à la polyvalence de ces matériaux [178]. Des études récentes ont révélé le phénomène unique de polarisation de spin induite par octupôle magnétique en grappe dans les antiferromagnétiques anti-pérovskites, illustrée par Mn_3SnN [14, 175]. De plus, l'exploration de l'effet piézomagnétique, déclenché par des interactions d'échange frustrées, a conduit à des investigations sur l'induction d'une aimantation nette dans des états antiferromagnétiques, notamment dans les nitrures anti-pérovskites à base de manganèse [178, 180].

Les matériaux anti-pérovskites ont transcendé leurs origines pour s'établir en tant que

classe multifonctionnelle de composés aux propriétés diverses et captivantes, façonnées par leur composition chimique distincte et leur structure cristalline [181]. La manipulation des attributs physiques dans les composés anti-pérovskites peut être obtenue par des ajustements de la stoechiométrie, de la substitution d'éléments et d'autres facteurs influents [175]. Ces propriétés sont également scrutées grâce à des techniques de calcul avancées, telles que les calculs de premiers principes, offrant des aperçus des caractéristiques électroniques, magnétiques et magnétocaloriques des matériaux anti-pérovskites, notamment les remarquables composés Mn_3AN [70, 182]. De plus, les explorations expérimentales se sont étendues au domaine des films minces, avec la croissance et l'analyse de films de Mn_3AN contenant des éléments tels que Ni et Sn [182].

La recherche magnétique qui se déroule au sein du Mn_3SnN constitue le cœur de notre étude dans ce chapitre, car ce composé occupe une place centrale au sein de la fascinante famille Mn_3AN . Il présente quatre phases distinctes tant du point de vue magnétique que cristallographique. À basse température, il adopte un état fondamental ferromagnétique, tandis qu'à mesure que la température augmente, une séquence de transitions magnétiques se déploie, passant d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique.

La corrélation intime entre les phases magnétiques et cristallographiques du Mn_3SnN implique une interaction robuste entre le magnétisme et les structures cristallines, particulièrement évidente à températures finies. Ces interactions pourraient être influencées par des effets de température. De plus, le Mn_3SnN présente des comportements d'expansion thermique négative (NTE) lors d'un dopage partiel sur le site-A [183, 184]. Le coefficient d'expansion thermique du Mn_3SnN est remarquablement élevé. Par ailleurs, les coefficients d'expansion thermique des composés $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xN$ présentent une gamme diversifiée d'effets d'NTE [181, 185].

Mn_3SnN , un composé constitué d'atomes d'étain (Sn) et de manganèse (Mn), est devenu un sujet captivant dans le domaine de la science des matériaux et de la physique de l'état solide en raison de ses propriétés uniques et de son potentiel pour diverses applications. Fonctionnant en tant que matériau anti-pérovskite, le Mn_3SnN subit une série de phases magnétiques et de transitions à des températures variables [186]. Des études théoriques faisant appel à la théorie de (DFT) et à des simulations de MCs ont fourni des informations précieuses sur les propriétés structurales, électriques, thermiques, magnétiques et magnétocaloriques du Mn_3SnN , améliorant ainsi notre compréhension de son comportement et de ses applications potentielles [187].

La détermination expérimentale de la température de transition de phase ferromagnétique du Mn_3SnN est d'environ $475K$ [13, 188]. Des simulations de Monte Carlo ont en outre validé cette découverte, indiquant une température de transition d'environ $T = 480K$ pour le Mn_3SnN [13]. Ces résultats théoriques et expérimentaux combinés soulignent l'importance du matériau et servent de motivation pour des explorations ultérieures.

Les calculs DFT ont joué un rôle fondamental dans la prédiction précise d'une large gamme de propriétés du Mn_3SnN . Ces calculs offrent des caractérisations précises de la structure du réseau, de la bande interdite et des moments magnétiques du composé, contribuant ainsi à une meilleure compréhension de son comportement [189, 190]. De plus, des simulations de Monte Carlo ont été utilisées pour explorer l'effet magnétocalorique du Mn_3SnN , englobant sa capacité à subir des variations de température en réponse à des champs magnétiques fluctuants. Ces résultats de simulation ont enrichi notre compréhension de la variation maximale de l'entropie magnétique (ΔS_{max}) et du pouvoir de refroidissement, révélant les applications potentielles du Mn_3SnN dans les systèmes magnétocaloriques [190–192].

Les efforts expérimentaux se sont concentrés sur la synthèse et la caractérisation du Mn_3SnN pour valider les conclusions théoriques et explorer ses propriétés physiques. Des échantillons polycristallins de Mn_3SnN ont été synthétisés avec succès par le biais de réactions à l'état solide, en utilisant des poudres de Mn_2N et de Sn comme matériaux précurseurs [177].

La caractérisation structurale a été menée à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique en transmission (TEM) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ces méthodes ont confirmé la structure cristalline cubique du Mn_3SnN avec le groupe d'espace $Pm - 3m$ [193, 194].

Pour évaluer le comportement magnétique du Mn_3SnN , des mesures de magnétisation et des analyses des propriétés magnétiques dépendantes de la température ont été réalisées. Ces études expérimentales ont permis d'obtenir des informations sur la transition de phase ferromagnétique à paramagnétique du Mn_3SnN et ont démontré son potentiel pour les applications spintroniques, de stockage magnétique et de capteurs magnétiques [188, 195].

Les comparaisons entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux ont souligné la cohérence et la fiabilité des modèles théoriques utilisés [188]. Notamment, la configuration ferromagnétique avec polarisation de spin antiparallèle des atomes de

Mn a été observée, validant ainsi les attentes théoriques [188, 196]. Cependant, cette étude se concentre sur la transition de phase ferromagnétique à paramagnétique avec polarisation de spin parallèle [188].

L'étude du Mn_3SnN a progressé grâce aux calculs théoriques utilisant la théorie de (DFT) et de simulations (MCs). Ces méthodes de calcul ont fourni des informations précieuses sur les propriétés et le comportement du Mn_3SnN . Cependant, malgré ces avancées computationnelles, certaines difficultés et questions sans réponse persistent, alimentant la recherche continue dans ce domaine.

Un défi important réside dans la synthèse de monocristaux de haute qualité de Mn_3SnN , qui sont essentiels pour une caractérisation complète et des mesures précises des propriétés. La qualité des cristaux a un impact direct sur la fiabilité et la précision des données expérimentales. Les défauts, les impuretés et les imperfections structurelles dans les cristaux peuvent introduire des incertitudes dans les propriétés mesurées et entraver l'interprétation des résultats expérimentaux. Par conséquent, il est crucial d'optimiser les paramètres de synthèse et les techniques de croissance pour réduire les défauts cristallins et améliorer la qualité cristalline des échantillons de Mn_3SnN . En agissant ainsi, les chercheurs peuvent obtenir des données plus fiables et reproductibles, facilitant une compréhension plus approfondie des propriétés du matériau [197].

De plus, la détermination de la structure cristalline précise de Mn_3SnN revêt une importance capitale. Cela englobe l'arrangement des atomes de Sn et de Mn au sein de la maille unitaire, un facteur crucial pour dévoiler les propriétés fondamentales du matériau et faciliter les calculs théoriques avancés. Malheureusement, l'état actuel concernant la structure cristalline de Mn_3SnN demeure non résolue. Des résultats contradictoires ont été rapportés dans diverses études, créant un état d'ambiguïté. Il est impératif de résoudre cette disparité et d'établir la structure cristalline définitive, car cela contribue significativement à l'avancement de notre compréhension de Mn_3SnN [198]. Ces défis soulignent la nécessité de poursuivre les efforts de recherche pour exploiter pleinement le potentiel de Mn_3SnN dans diverses applications, notamment la spintronique, la réfrigération magnétique et les technologies émergentes.

Une compréhension globale de la structure cristalline de Mn_3SnN , conjuguée à des mesures expérimentales minutieuses et à des calculs théoriques précis, servira de catalyseur pour la conception et le développement de dispositifs et de systèmes innovants basés sur Mn_3SnN . Cette exploitation de ses propriétés distinctives revêt des implications pratiques dans diverses applications [197]. Les perspectives de Mn_3SnN s'étendent à des domaines tels que la spintronique, la réfrigération magnétique et au-delà. L'association

d'investigations théoriques utilisant des calculs de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et de simulations de Monte Carlo, conjointement avec la synthèse et la caractérisation expérimentales, a enrichi de manière significative notre connaissance des caractéristiques structurales, électriques, thermiques, magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3SnN .

Le chapitre se fixe pour objectif principal sur une exploration approfondie des caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques inhérentes à la structure anti-pérovskite du Mn_3SnN . Les sections qui suivent dissèquent en détail les diverses approches de calcul, à savoir les calculs ab-initio ainsi que la méthode de Monte Carlo. En fin de compte, la troisième section s'engage dans une analyse minutieuse des conclusions et des arguments, conduisant à une synthèse exhaustive des résultats issus de cette investigation.

4.2 Application de la Modélisation (DFT) et de la simulation (MCs)

4.2.1 Méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Dans cette étude approfondie, nous avons examiné en détail le matériau à base de Mn , Mn_3SnN , en utilisant une approche scientifique appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [92, 106]. Cette méthode nous permet de comprendre comment les électrons se comportent dans les matériaux et nous aide à calculer diverses propriétés. Pour mener à bien ces analyses, nous avons utilisé un outil informatique puissant appelé Wien2k [108], reconnu pour modéliser avec précision la structure électronique des matériaux.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est un cadre qui nous permet d'étudier différents aspects des matériaux, tels que leur structure, leur comportement électronique, leur magnétisme et leurs propriétés thermoélectriques, en examinant comment les électrons interagissent à l'intérieur d'eux.

Pour mener nos recherches, nous avons choisi le code Wien2k et utilisé une méthode appelée "full-potential linearized augmented plane wave" (FPLAPW) [198], qui nous aide à décrire en détail la structure électronique des cristaux. Cette méthode divise le cristal en parties distinctes des sphères atomiques et des ondes planes et veille à ce que le potentiel à l'intérieur de ces sphères soit traité avec précision. Cette représentation

précise de la structure électronique est cruciale pour notre analyse.

La méthode FPLAPW, intégrée à Wien2k, incorpore une technique appelée "approximation du gradient généralisé" (GGA) [86]. Cette technique prend en compte les effets d'échange-corrélation, qui sont importants pour comprendre comment les électrons interagissent les uns avec les autres. La GGA améliore les approximations précédentes et fournit une meilleure description de ces interactions.

Le matériau que nous avons étudié, le Mn_3SnN , a une structure cristalline cubique, comme illustré dans la figure 4.1(a). La taille du cristal, appelée constante de réseau, a été déterminée expérimentalement à $4,0598\text{\AA}$ [13, 178]. Cette structure cristalline appartient à un groupe spatial spécifique, désigné par $Pm3m$ [178], ce qui indique un agencement cubique régulier avec des angles mesurant tous 90 degrés.

En effectuant des calculs, nous avons déterminé avec précision les positions des atomes à l'intérieur du composé Mn_3SnN [72]. Les atomes de manganèse (Mn) sont situés aux coordonnées $(0, 0.5, 0.5)$, $(0.5, 0, 0.5)$ et $(0.5, 0.5, 0)$. L'atome d'étain (Sn) occupe la position $(0, 0, 0)$, tandis que l'atome d'azote (N) est situé à $(0.5, 0.5, 0.5)$. Ces positions atomiques précises sont essentielles pour nos calculs précis des propriétés électroniques et magnétiques du composé.

Nous avons également examiné les caractéristiques électroniques et magnétiques du Mn_3SnN en calculant les moments magnétiques des atomes individuels de Mn , Sn et N [199], comme illustré dans le tableau 4.1. L'analyse de la distribution et de l'intensité de ces moments magnétiques nous fournit des informations précieuses sur le comportement du composé et ses applications potentielles.

Nous avons mené une étude sur les interactions de couplage d'échange (J_{ij}) au sein du composé anti-pérovskite à base de Mn . Les calculs ont révélé les valeurs des constantes de couplage d'échange : $J_1 = 98,28\text{meV}$ et $J_2 = 53,01\text{meV}$ (voir la figure 4.1(b)). Ces interactions jouent un rôle crucial dans la compréhension du comportement magnétique du composé et de ses applications potentielles [199].

Pour assurer la précision et la fiabilité de nos calculs, nous avons utilisé une grille de k -points dense de $10 \times 10 \times 10$, couvrant l'ensemble de la zone de Brillouin [200]. La zone de Brillouin, une représentation mathématique de la périodicité du réseau cristallin, est essentielle pour décrire avec précision les propriétés électroniques des matériaux. Notre grille de k -points choisie a permis un échantillonnage complet de la zone de Brillouin, confirmant la validité et la robustesse de nos résultats calculés.

Notre étude approfondie a utilisé l'approche de la théorie fonctionnelle de la densité et le code Wien2k pour étudier le composé Mn_3SnN . Notre objectif était de comprendre

ses caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques. En utilisant la méthode FPLAPW sous l'approximation GGA, nous avons modélisé avec précision la structure électronique du composé et pris en compte les effets d'échange-corrélation.

Nous avons déterminé des aspects clés tels que la structure cristalline, les paramètres de réseau $a(\text{\AA})$, les positions atomiques et les moments magnétiques (voir tableau 4.1), tout en calculant les interactions de couplage d'échange. En utilisant une grille de k -points dense, nous avons établi une base solide pour des calculs précis dans l'ensemble de la zone de Brillouin. Cette analyse complexe a fourni des perspectives précieuses sur le comportement et les applications potentielles du composé à base de Mn , Mn_3SnN .

4.2.2 Simulation de Monte Carlo (MCs)

La simulation de Monte Carlo représente une technique informatique puissante largement utilisée pour la modélisation et l'analyse de systèmes complexes, principalement dans le domaine de la physique de la matière condensée. Dans le contexte du modèle d'Ising, les simulations de Monte Carlo jouent un rôle essentiel dans l'exploration des comportements des systèmes magnétiques. Le modèle d'Ising, un cadre mathématique, est utile pour décrire les propriétés magnétiques des matériaux, en mettant particulièrement l'accent sur les systèmes ferromagnétiques. Ce modèle simplifie les interactions entre les spins magnétiques en considérant des états binaires, où chaque spin peut être soit "Up" soit "Down" [201, 202].

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons le modèle d'Ising pour explorer la disposition magnétique centrée autour du sous-réseau de manganèse. Nous prenons en compte les cations Mn_3^+ ayant des spins notés $S = 3/2$ [203, 203]. Ces cations présentent des valeurs de spin potentielles de $\pm 3/2$ et $\pm 1/2$. L'hamiltonien régissant le système, en supposant le modèle d'Ising, peut être succinctement exprimé comme suit :

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_2} S_i S_j - h \sum_i^k S_i \quad (4.1)$$

Dans ce contexte, le premier terme représente l'interaction entre les premiers voisins les plus proches, désignés par $\langle i,j \rangle_1$, tandis que le deuxième terme décrit l'interaction entre les seconds voisins les plus proches, notés $\langle i,j \rangle_2$. Le troisième terme prend en compte l'effet d'un champ magnétique externe (h) appliqué de manière uniforme à travers le système. S_i et S_j représentent les spins des cations Mn_3^+ aux sites i et j ,

respectivement.

Pour générer des configurations dans le cadre du modèle d'Ising, les simulations de Monte Carlo utilisent l'algorithme de Metropolis [204, 205]. Cet algorithme garantit que le système obéit à la distribution de Boltzmann en traversant séquentiellement le réseau et en essayant des retournements de spin individuels. À chaque tentative de retournement, la décision d'accepter ou de rejeter le retournement du spin repose sur la différence d'énergie entre le spin en question et ses spins voisins. Si la différence d'énergie est négative, le retournement du spin se produit instantanément. Si la valeur spécifiée est inférieure au facteur de Boltzmann $e^{-\beta H}$, où β représente l'inverse de la température, le retournement du spin est accepté. Le réseau est soumis à des contraintes périodiques de frontière cyclique pour tenir compte de la périodicité.

Diverses caractéristiques physiques, notamment la magnétisation et la susceptibilité magnétique, peuvent être calculées à l'aide des configurations générées par le modèle d'Ising. La magnétisation (m) du système est donnée par [6, 8] :

$$m = \frac{1}{N} \sum_i S_i \quad (4.2)$$

Dans ce cadre, N représente le nombre total de spins dans le système, tandis que S_i désigne la valeur du spin au site i .

Le calcul de la susceptibilité magnétique (χ) est réalisé à l'aide de [6, 8, 195] :

$$\chi = \frac{1}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \quad (4.3)$$

Propriétés magnétocaloriques et Puissance de Refroidissement Relative (RCP).

L'utilisation des simulations de Monte Carlo revêt une importance cruciale dans l'évaluation des propriétés magnétocaloriques des matériaux. La variation de l'entropie (ΔS_m) par rapport à la température est déterminée en intégrant la dérivée de la magnétisation par rapport à la température $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ sur une plage de champs magnétiques (h_i) :

$$\Delta S_m = \int_{h_i}^{h_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dh \quad (4.4)$$

Dans ce contexte, h_i représente un champ magnétique fixe, et $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ désigne le taux de magnétisation thermique.

La Puissance de Refroidissement Relative (RCP) constitue une mesure clé de l'efficacité de refroidissement des matériaux magnétocaloriques. Son calcul repose sur l'utilisation

de la largeur maximale de la courbe (ΔS_m) indiquée par (δ_{FWHM}) et sur la valeur maximale de (ΔS_m) désignée par ($\Delta S_m^{max}(T)$) [6, 8, 195] :

$$RCP = \delta_{FWHM} \Delta S_m^{max} \quad (4.5)$$

Interactions d'échange de couplage.

Les paramètres régissant les interactions de couplage d'échange (J_1, J_2) au sein du modèle d'Ising peuvent être déterminés par le biais de calculs de premiers principes à $T=0K$. Les équations pour J_1 et J_2 sont exposées comme suit [6, 8] :

$$J_1 = \frac{E_{ant1} - E_{fer}}{S_i S_j Z_1} \quad (4.6)$$

$$J_2 = \frac{E_{ant2} - E_{fer}}{S_i S_j Z_2} \quad (4.7)$$

Au sein de ces équations, E_{fer} , E_{ant1} et E_{ant2} représentent les énergies des configurations ferromagnétique, antiferromagnétique de type 1 et antiferromagnétique de type 2, respectivement. S_i et S_j désignent les spins des atomes de Mn , tandis que $Z_1 = 8$ et $Z_2 = 6$ indiquent les nombres de coordination pour les voisins les plus proches de premier et deuxième ordre, respectivement.

En utilisant les techniques de calcul et les équations susmentionnées, il devient possible d'analyser en profondeur le comportement de la structure magnétique dans le système de cations Mn_3^+ . Cela permet à son tour de déterminer des attributs clés tels que la magnétisation, la susceptibilité, les propriétés magnétocaloriques et la puissance de refroidissement relative (RCP).

4.3 Étude du composé de nitrure anti-pérovskite à base de Mn : Mn_3SnN .

4.3.1 La structure cristalline

Le composé Mn_3SnN présente une configuration métallique anti-pérovskite distinctive, caractérisée par la symétrie $Pm - 3m$ [199]. Remarquablement, la figure 4.1(a) met en avant la cellule unitaire de cet intrigant composé à base de Mn étudiée, soigneusement générée grâce à l'utilisation du logiciel Vesta. Au sein de cette structure complexe, l'atome d'azote (N) est positionné avec une précision remarquable aux coordonnées

$(1/2, 1/2, 1/2)$, occupant une position centrale au sein d'une assemblée octaédrique d'atomes de (Mn) environnants. En complément de cette disposition, les atomes de (Sn) résident élégamment aux coordonnées précises de $(0, 0, 0)$, contribuant ainsi à l'ensemble de la structure. Il est important de noter que la constante de réseau associées au cellule cubique de Mn_3SnN a été déterminée expérimentalement à $4,0598\text{\AA}$, comme en témoignent les références [13, 165, 178, 182]. Cette architecture remarquable renferme une promesse significative et un potentiel dans diverses applications scientifiques.

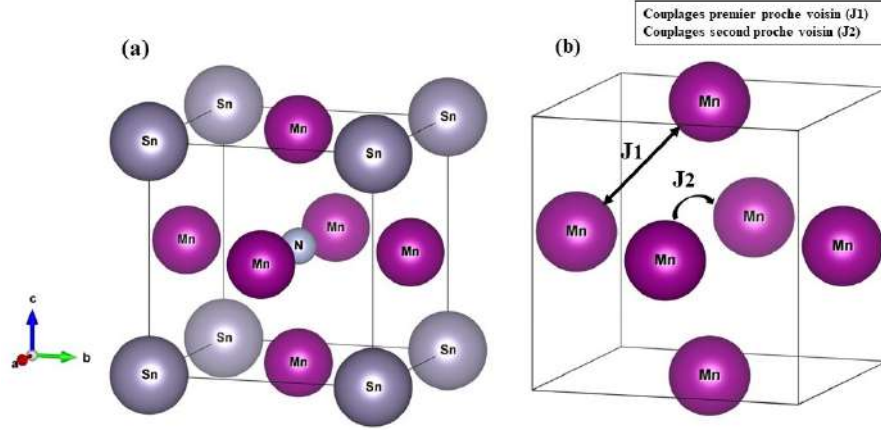


FIGURE 4.1 – (a) Structure cristalline et (b) Couplage des interactions de l'anti-pérovskite Mn_3SnN .

4.3.2 Optimisation de la Géométrie

4.3.2.1 Convergence des K-points

Trouver le nombre de K -points qui minimisent l'énergie totale du système. Effectuer un test de convergence approfondi en utilisant des points spéciaux dans la première zone de Brillouin. Cette analyse vise à explorer les quantités de K -points nécessaires pour assurer une convergence sans équivoque de l'énergie totale du système.

Plongez-nous dans une exploration approfondie de la zone de Brillouin, en étudiant méticuleusement le nombre minimal de K -points requis pour garantir la convergence solide de l'énergie totale. Nos calculs englobent une gamme diversifiée de valeurs de K -points, leurs variations étant habilement capturées dans des graphiques perspicaces qui éclairent leur interaction complexe avec les fluctuations de l'énergie totale. De manière remarquable, c'est le k -point $= 10 \times 10 \times 10$ pour Mn_3SnN qui émerge comme le véritable messenger de la minimisation de l'énergie, se dressant comme l'incarnation quintessentielle de l'équilibre optimal du système.

Dans notre quête de précision, nous commençons par déterminer la valeur de $R_{k_{max}}$ une

mesure clé qui résulte du produit du rayon de la sphère de rayon muffin RMT le plus petit et de l'énergie de coupure des ondes planes de base (K_{max}). Notamment, pour atteindre une précision inégalée, nos calculs utilisent judicieusement $R \times K_{max} = 7$, un choix éclairé qui garantit la fidélité maximale de nos résultats.

4.3.2.2 Interdépendance entre l'énergie totale et le volume

Afin de comprendre la configuration d'équilibre de Mn_3SnN , nous avons examiné méticuleusement la géométrie de la structure expérimentale. Cette étape d'optimisation approfondie a été réalisée en utilisant à la fois les approximations LDA et GGA, permettant ainsi une analyse complète de la stabilité du système.

Le volume d'équilibre essentiel a été précisément déterminé grâce à un calcul itératif de l'énergie totale minimale sur différents volumes distincts. Cette démarche a été effectuée en maintenant constants les paramètres de réseau, désignés sous les noms a , b et c en $\text{\AA}$, garantissant ainsi une exploration solide de l'état énergétique préférentiel du système.

La recherche stratégique d'optimisation structurale dans les composés Mn_3SnN s'est traduite par une minimisation systématique de l'énergie totale par rapport au paramètre de volume, symbolisé par V (voir figure 4.2). Ce cycle d'optimisation itératif a été méticuleusement répété jusqu'à atteindre un point de convergence, garantissant ainsi l'obtention d'une configuration d'équilibre précise.

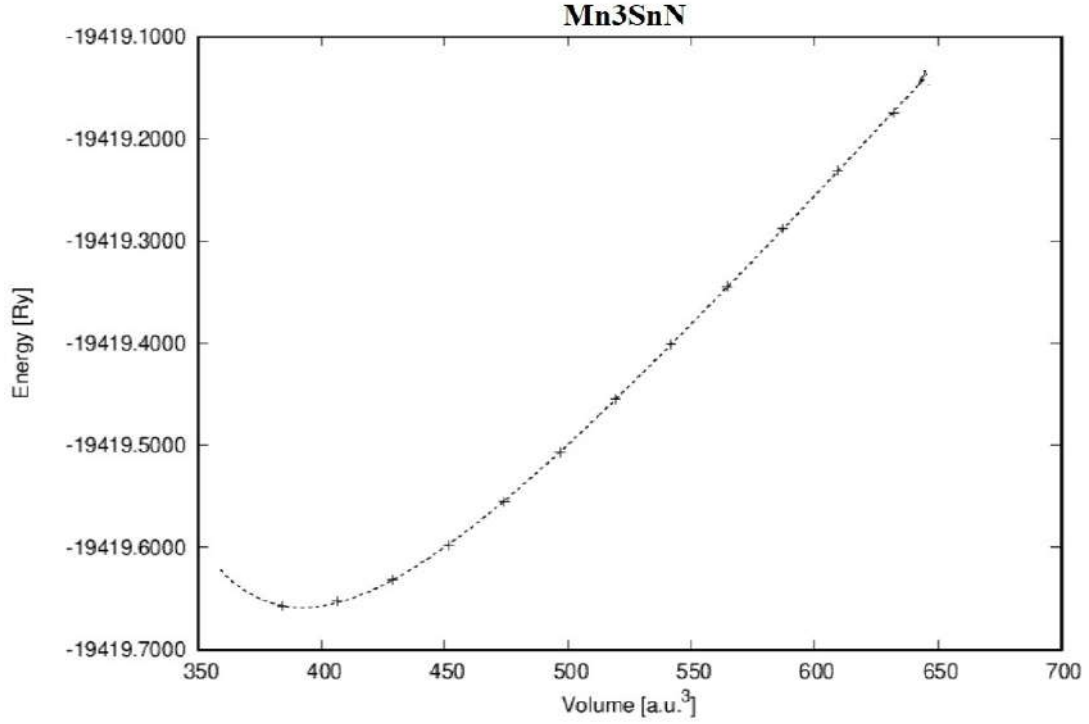


FIGURE 4.2 – Variation de l'Énergie Totale concernant le Volume pour le composé Mn_3SnN basée sur l'Approximation GGA.

Le tableau 4.1 qui suit présente une comparaison d'une importance primordiale, mettant en relation les paramètres expérimentaux et calculés en particulier la constante de réseau a (Å) et le volume du système (V) de Mn_3SnN . Remarquablement, l'approximation GGA a permis ces calculs, et les résultats démontrent une harmonie exemplaire entre les paramètres de réseau calculés de manière optimale et les mesures empiriques, témoignant d'une compréhension profonde des caractéristiques structurales du système.

TABLE 4.1 – Paramètres : a (Å), Volume (v), Température Curie (T_C) et Moment Magnétique (m) de composé Mn_3SnN .

Paramètre a (Å)		Volume V (Å ³)		Température de Curie T_C (K)		Le moment magnétique (μ_B) (DFT)			
Optimisé	Expérimental	Optimisé	Expérimental	(MCs)	Expérimentale	Mn	Sn	N	Total
4,059	3,873 [13]	16,481	15,004	480	475 [15]	2,682	-0,124	-0,062	8,336

4.4 Résultats et discussions

4.4.1 Étude des propriétés Électroniques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN .

4.4.1.1 Structure des Bandes d'Énergies.

La figure 4.3 dévoile une représentation captivante, illustrant les structures de bandes électroniques complexes pour les électrons de spin-up (voir figure 4.3(a)) et de spin-down (voir figure 4.3(b)) au sein du composé Mn_3SnN . Notre attention se porte sur les points de symétrie nichés au sein de la vaste étendue de la zone de Brillouin initiale. En fixant notre regard attentif sur le niveau d'énergie de Fermi, précisément établi à 0eV, nous nous lançons dans un périple visant à dévoiler l'interaction nuancée entre les bandes de valence et de conduction. Ce qui se déploie est une révélation éclairante, un chevauchement caractéristique à niveau E_f , une empreinte distinctive du comportement métallique.

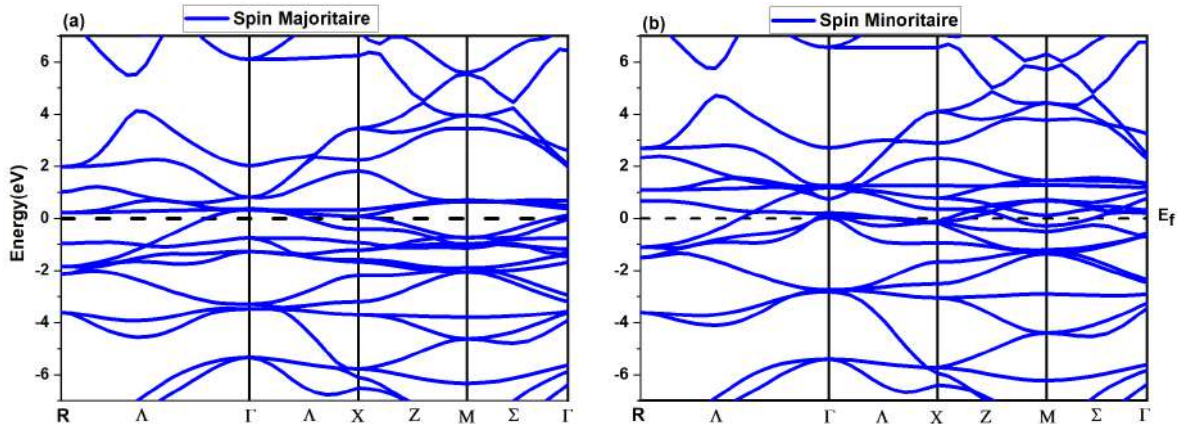


FIGURE 4.3 – Bandes électroniques : (a) spin-up et (b) spin-down dans le composé anti-pérovskite Mn_3SnN .

Dans la structure cristalline de Mn_3SnN , notre analyse approfondie confirme son caractère métallique, conformément aux prédictions de notre étude détaillée de la densité d'états (DOS). Cette convergence, le chevauchement entre les bandes de conduction occupées et les bandes de valence, est la clé du comportement métallique. Elle résulte de l'interaction entre les densités d'états du Mn et du N au niveau de Fermi. En poursuivant nos investigations, l'exploration de Mn_3SnN et d'autres nitrures anti-pérovskites à base de Mn révèle des informations précieuses sur leur structure unique et leurs propriétés électroniques captivantes. Cette synthèse de connaissances, obtenue

par la combinaison de l'analyse de la DOS et des structures de bandes, améliore notre compréhension du magnétisme et de la nature métallique de Mn_3SnN .

4.4.1.2 Densité des États Électroniques (DOS).

Mn_3SnN , un composé de nitrure anti-pérovskite captivant (voir figure 4.1(a)), a suscité un intérêt de recherche considérable en raison de ses propriétés structurales et électroniques captivantes. Des études magnétiques approfondies [182] ont révélé des informations précieuses sur son comportement magnétique complexe. De plus, les explorations de composés analogues, tels que $Mn_{3.1}Sn_{0.9}$ et $Mn_{3.1}Sn_{0.9}N$, ont grandement contribué à notre compréhension globale de leurs propriétés structurales, magnétiques et de transport divers.

Il est à noter que la démonstration réussie de la synthèse du composé anti-pérovskite cubique $Mn_{3.1}Sn_{0.9}N$ par la nitruration du composé hexagonal $Mn_{3.1}Sn_{0.9}$ constitue une réalisation révolutionnaire [206]. Cette avancée ajoute une nouvelle dimension à notre capacité d'ingénierie de matériaux dotés de structures et de propriétés spécifiques. Le domaine des nitrures anti-pérovskites a également été éclairé par des recherches perspicaces sur l'influence du nickel anionique $NiMn_3N$ et de l'azote. Cette exploration a fourni une compréhension plus approfondie des attributs structuraux et électroniques complexes des composés apparentés [207]. De plus, l'étude des effets magnétovolumétriques et la révélation d'une expansion thermique négative géante dans les nitrures de manganèse présentant des structures anti-pérovskites ont dévoilé un lien remarquable entre l'agencement cristallin et les phénomènes magnétiques au sein de cette fascinante famille de matériaux [195, 208].

Ces découvertes intrigantes élargissent non seulement nos horizons scientifiques, mais ouvrent également la voie à des applications potentielles dans des domaines tels que l'électronique avancée, la science des matériaux et les technologies basées sur le magnétisme.

Au sein de cette étude, nous entreprenons une analyse approfondie de la densité d'états (DOS) et de la structure des bandes de Mn_3SnN , dans le but principal de dévoiler les subtilités de son comportement magnétique et de ses caractéristiques métalliques. Illustrée dans la figure 4.4 se trouvent les profils de densité d'états, tant pour le système Total que pour les composants partielles (voir figure 4.4(a) de Mn_3SnN , mettant en lumière le niveau d'énergie de Fermi fixé à 0eV.

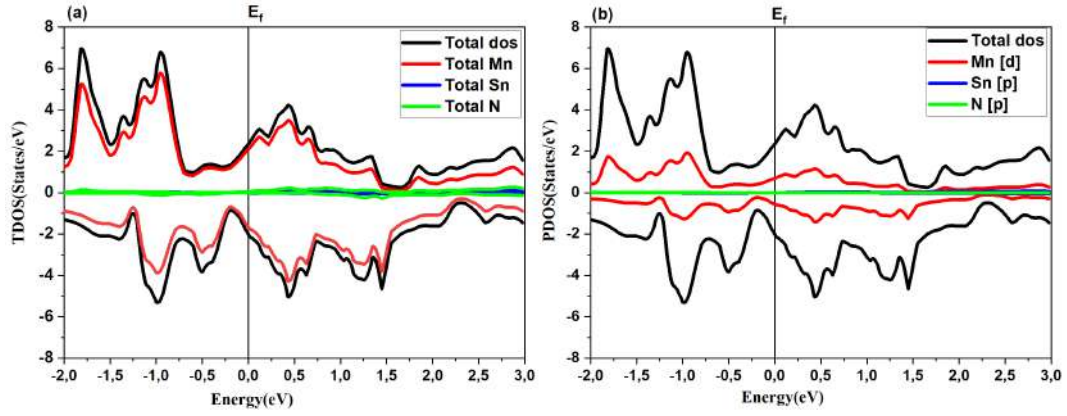


FIGURE 4.4 – (a) Densité électronique totale des états (TDOS) et (b) Densité partielle des états (PDOS) de l'Anti-pérovskite $S Mn_3SnN$.

La représentation de la densité d'états total (TDOS) du matériau étudié. Dans la figure 4.4(a) dévoile une asymétrie perceptible dans les distributions des électrons à spin-up et à spin-down, offrant des preuves convaincantes confirmant le caractère magnétique inhérent à Mn_3SnN . La polarisation distinctive présentée par la DOS des électrons à spin-up et à spin -down au niveau de Fermi renforce de manière incontestable sa classification en tant qu'entité métallique. Élargissant notre champ d'exploration, nous procédons à la dissection des contributions distinctes des divers constituants atomiques aux propriétés magnétiques globales.

Le but ici est de pointer des particularités dans la façon dont les atomes Sn , N et Mn contribuent à la structure électronique du matériau étudié. Si on regarde La figure 4.4(b) représente la densité d'états partielle (PDOS) du matériau étudié. On remarque que les orbitales p des atomes Sn et N ont des variations légères et ne s'alignent pas symétriquement avec la courbe de la DOS totale du matériau.

En revanche, l'orbitale d de l'atome Mn montre une ressemblance proche avec la courbe de la DOS totale du composé. Cela indique une connexion plus forte entre l'orbitale d de Mn et les propriétés électroniques globales du matériau.

Ces détails nous aident à mieux comprendre comment les différents atomes influencent la nature électronique du matériau Mn_3SnN . Ces connaissances sont importantes pour guider de futures recherches dans le domaine du électroniques, magnétisme et pour envisager des applications potentielles dans les nouvelles technologies.

4.4.2 Étude des Propriétés Magnétiques et Magnétocaloriques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN .

4.4.2.1 Étude des Propriétés Magnétiques

Une recherche approfondie a été menée pour explorer les propriétés magnétiques des composés à base de nitrure de manganèse. Un accent particulier a été mis sur Mn_3SnN (voir figure 4.4(b)), ainsi que sur une catégorie plus large de composés connus sous le nom de Mn_3XN . Tout au long de ces recherches, une analyse complète des caractéristiques magnétiques et des applications potentielles de ces composés a été effectuée.

Des connaissances notables ont été tirées des examens théoriques de $SnMn_3N$, révélant son comportement ferromagnétique distinctif [13]. Dans ce composé spécifique, les moments magnétiques des atomes de Sn et de N sont minimes, contrairement à l'atome de Mn qui affiche un moment magnétique substantiel de $2.683\mu_B$. Par conséquent, le moment magnétique cumulatif de $SnMn_3N$ s'élève à $8.33678\mu_B$. Ces découvertes soulignent de manière convaincante que le moment magnétique prédominant de ce composé émane du moment magnétique partiel affiché par Mn , tel qu'explicitement détaillé dans le tableau 4.1.

En utilisant la simulation de Monte Carlo, une technique numérique, nous explorons les propriétés de la magnétisation (M) (équation 4.2) et de la susceptibilité (χ) (équation 4.3) de $SnMn_3N$ (voir figure 4.1(b)). Cette exploration s'étend sur une gamme de températures sous l'effet d'un champ magnétique de $h = 0.0T$, guidée par l'hamiltonien décrit dans l'équation (4.1).

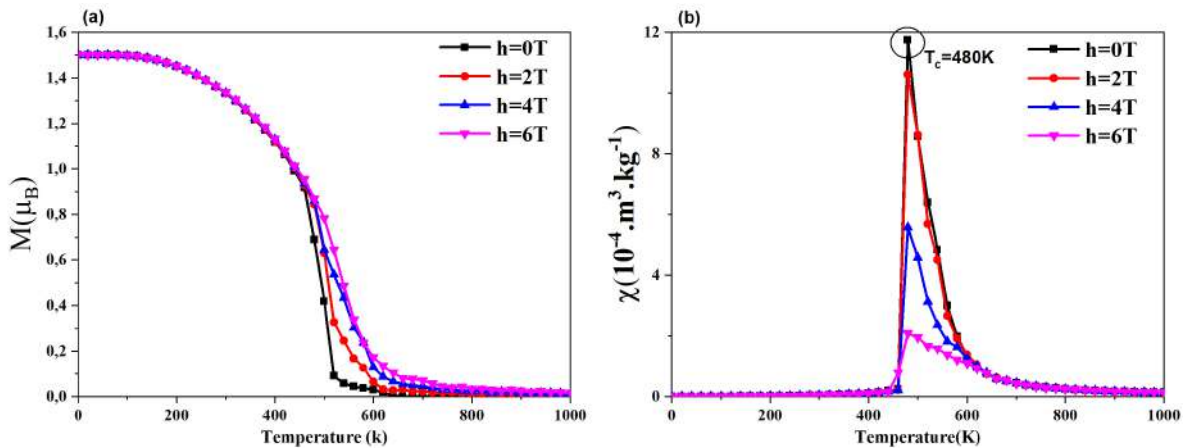


FIGURE 4.5 – (a) Magnétisation (M) et (b) Susceptibilité (χ) en Fonction de la Température $T(k)$ de $SnMn_3N$ pour Différentes Valeurs de Champ Magnétique Appliqué ($h = 0T; 2T; 4T; 6T$).

Démarrant au zéro absolu, la magnétisation atteint un sommet à une valeur de 1,5 ($spin = 3/2$), admirablement capturé dans la figure 4.5(a). Une diminution progressive de la magnétisation accompagne la montée en température. À noter, à la température critique de Curie $T_c = 480K$, un changement significatif se produit. La magnétisation tend gracieusement vers zéro à ce moment, marquant ainsi une remarquable transition de phase du second ordre, éclairant la transition d'un état ferromagnétique à un autre état.

Portant notre attention sur le tracé de la susceptibilité magnétique (χ), la figure 4.5(b) dévoile un sommet prononcé précisément aligné avec la température de Curie. Cette correspondance frappante avec les observations empiriques à $T_c = 475K$ [13, 177] souligne la fidélité de nos résultats de simulation.

Nous avons tracé les profils de magnétisation (M) et de susceptibilité (χ) en fonction de la température (figure 4.5), révélant des observations intéressantes. Lorsqu'un champ magnétique externe de $h = 0,0T$ est appliqué, des résultats cohérents émergent pour différentes interactions de couplage d'échange (J_1, J_2), comme détaillé dans le tableau 4.1.

En examinant l'état de spin ($S = 3/2$) à $T = 0,0K$, nous remarquons que la magnétisation s'aligne avec des températures kelvin plus basses. Notamment, la susceptibilité présente un pic distinct près de la température de Curie T_c . Plus précisément, à $h = 0,0T$, la susceptibilité enregistre $\chi = 11.10^{-4}.m^3.kg^{-1}$, tandis qu'à $h = 6,0T$, elle atteint $\chi = 2.18.10^{-4}.m^3.kg^{-1}$, en accord avec les prédictions théoriques.

Grâce à l'utilisation de la simulation de Monte Carlo (MCs), nous avons réussi à déterminer la température de Curie du composé métallique anti-pérovskite $SnMn_3N$. Il est important de souligner le solide accord observé entre la valeur expérimentale et la température de transition de phase dérivée de la simulation de Monte Carlo [194, 202]. Cette étude se penche aussi sur le cycle d'hystérésis magnétique au sein du $SnMn_3N$, éclairant la manière dont la température influence la magnétisation de la boucle d'hystérésis par rapport au champ magnétique ($M - H$), comme illustré dans la figure 4.6. À mesure que la température augmente, il y a une augmentation proportionnelle de l'énergie thermique et une diminution correspondante de l'énergie d'interaction. Par conséquent, tant la coercivité (H_c) que la rémanence (M_r) subissent une diminution. Ce phénomène entraîne la réduction de la surface de la boucle d'hystérésis. À noter, à la température de Curie (environ $480K$), une observation intrigante se produit : la boucle d'hystérésis a le potentiel de disparaître complètement ou de se refermer sur elle-même à $H_c = 0$. Ce comportement intrigant signifie que le matériau possède des

caractéristiques magnétiques douces.

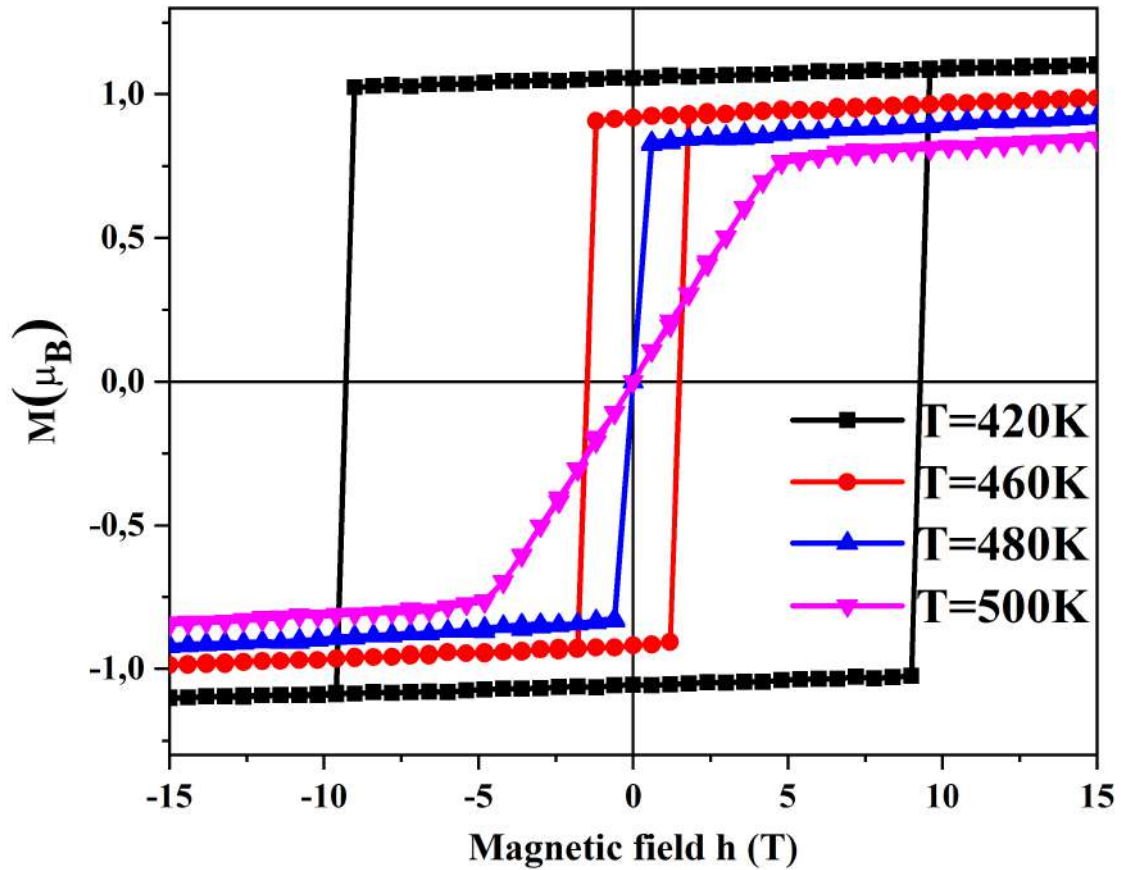


FIGURE 4.6 – (Cycle d’hystérésis du champ magnétique (M en μB) en fonction du champ magnétique externe (h en *Tesla*) pour différentes températures (T en *K*).

Une recherche approfondie a été menée sur les nitrures anti-pérovskites à base de manganèse, tels que SnMn_3N , révélant leurs propriétés magnétiques [70, 178, 182, 188]. Ces composés présentent un comportement antiferromagnétique de type G , où les moments magnétiques adjacents s’alignent en directions opposées. Les caractéristiques magnétiques sont étroitement liées à la structure cristalline, comme en témoignent les expériences et les simulations [70, 208, 209].

De plus, des études ont exploré comment la modification de la concentration de nanoparticules anti-pérovskites ZnMn_3N affecte leurs propriétés magnétiques [208]. En ajustant la concentration, des modifications significatives sont observées dans le comportement magnétique du composé, éclairant la relation entre la concentration et les propriétés magnétiques des nitrures anti-pérovskites à base de manganèse. Les études sur les nitrures de manganèse anti-pérovskites comme $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{AxN}$ ($A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) ont également été approfondies [208]. Ces études ont révélé l’impact considérable des paramètres de réseau sur les propriétés magnétiques, démontrant la pos-

sibilité de contrôler et de manipuler le comportement magnétique des nitrures anti-pérovskites à base de manganèse en modifiant la structure du réseau.

Les chercheurs se sont également penchés sur le transport électronique dépendant du spin dans les anti-pérovskites antiferromagnétiques non colinéaires tels que $SnMn_3N$ [178]. Ces investigations se concentrent sur l'anisotropie magnétique et l'effet Hall de spin présenté par ces matériaux, contribuant à une compréhension plus approfondie de la spintronique dans les nitrures anti-pérovskites. Les propriétés magnétiques et les structures magnétiques non colinéaires des films minces de la famille XMn_3N , en particulier ceux avec $X = Ni$ ou Sn , ont été largement étudiées [182]. Ces études fournissent des perspectives essentielles sur le comportement des nitrures anti-pérovskites à base de manganèse à dimensions réduites, offrant des applications potentielles dans les dispositifs magnétiques à l'échelle nanométrique.

De plus, les anti-pérovskites à base de manganèse cubiques, y compris $SnMn_3N$, ont suscité l'intérêt en raison de leur effet piézo-magnétique [70]. Ces matériaux subissent des modifications de leurs propriétés magnétiques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques, suggérant une utilisation potentielle dans des composites magnétoélectriques capables de convertir l'énergie mécanique en signaux magnétiques.

La recherche approfondie sur les composés de nitrures anti-pérovskites à base de manganèse, en particulier $SnMn_3N$, a éclairé leurs propriétés magnétiques. Ces découvertes mettent en évidence la nature ferromagnétique de $SnMn_3N$, l'influence de la structure cristalline et des paramètres de réseau, les effets de la dilution de la concentration, le transport électronique dépendant du spin, le comportement à dimensions réduites et l'effet piézo-magnétique. De telles perspectives ouvrent des possibilités d'applications dans les domaines de la spintronique, de la nano magnétisme et des composites magnétoélectriques.

4.4.2.2 Étude des Propriétés magnétocaloriques

Nous avons examiné les propriétés magnétocaloriques du métal anti-pérovskite $SnMn_3N$ dans la figure 4.7 en analysant comment l'entropie magnétique varie avec la température et le champ magnétique appliqué (h) allant de 1,0T à 5,0T selon l'équation 4.2. Les résultats montrent qu'à mesure que la température augmente, ΔS_m augmente également jusqu'à ce qu'elle atteigne la température de la phase de transition. Ensuite, elle diminue et devient nulle pour des températures supérieures à T_c .

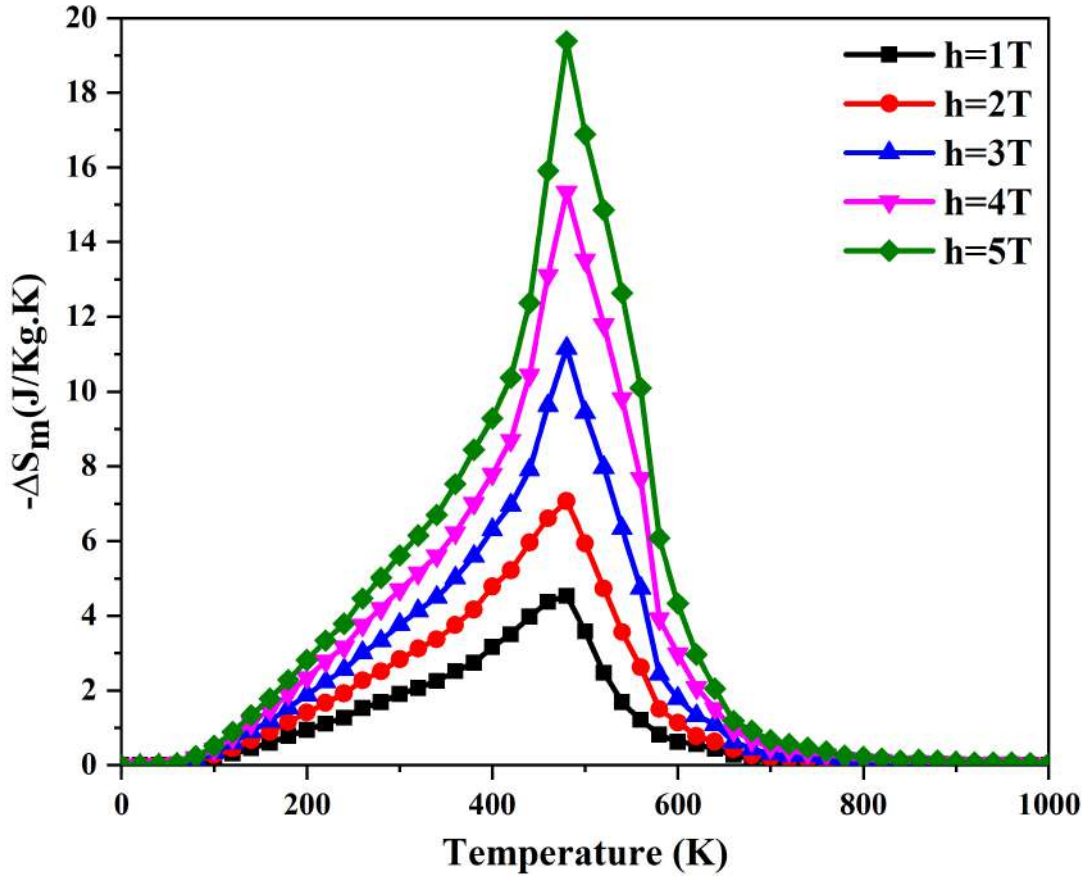


FIGURE 4.7 – Évolution de l'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) du $SnMn_3N$ anti-pérovskite en réponse à diverses intensités du champ magnétique h .

Dans ce contexte, il devient crucial d'évaluer la pertinence d'un matériau pour la réfrigération magnétique en se basant sur son potentiel de refroidissement relatif (RCP). La figure 4.8 présente le paramètre du RCP pour notre matériau d'étude, calculés à partir de l'équation (4.5) et liés au champ magnétique appliqué (h). On remarque que plus l'intensité du champ magnétique (h) augmente sur l'anti-pérovskite à base de Mn $SnMn_3N$, plus le RCP augmente de manière quasi linéaire. Cette tendance linéaire cohérente du RCP par rapport au champ magnétique appliqué est également observée dans d'autres études portant sur le même composé avec une activité ferromagnétique [6, 8, 210, 211]. À $h = 5T$, le RCP atteint la valeur de $203,466 J/kg$.

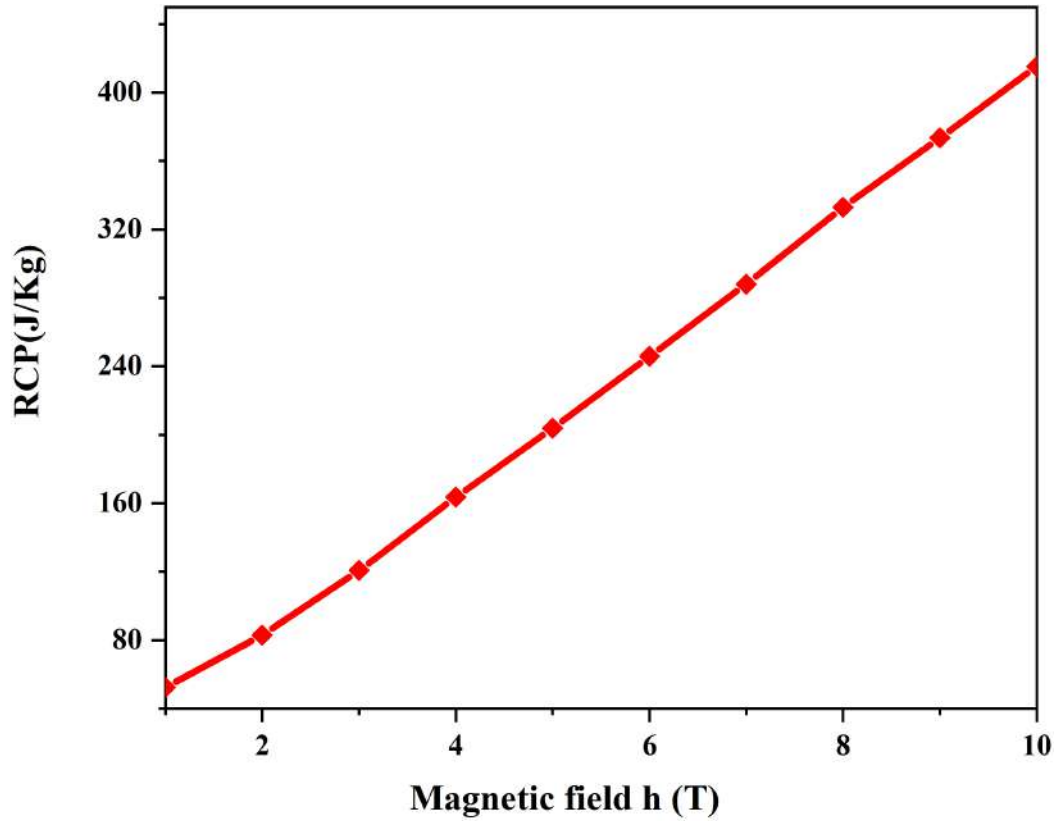


FIGURE 4.8 – Variations de potentiel de refroidissement relatif (RCP) en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué (h) associé de l'anti-pérovskite $SnMn_3N$.

Il est important de comprendre que les changements dans l'entropie magnétique peuvent être mesurés de deux manières : en observant comment la température change lorsque l'on applique un champ magnétique, ou en analysant l'aimantation à différentes forces de champ magnétique [211–213]. Une approche différente, utilisant une analyse MCE, met en évidence un changement maximal dans l'entropie magnétique d'environ $13 J/kg.K$ sous un champ magnétique allant de 0 à 7 T [214]. Un autre aspect de la recherche se penche sur la manière dont la concentration de dilution affecte les propriétés magnétiques de trois composés nano-Heusler (Ru_2MnX , où $X = Nb, Ta, V$) [215].

En ce qui concerne les métaux anti-pérovskites, les chercheurs ont examiné comment le changement dans l'entropie magnétique est lié à la température et au champ magnétique appliqué. Il est intéressant de noter que des champs magnétiques plus élevés conduisent à une augmentation de la valeur maximale de ΔS_m . Pour évaluer la pertinence d'un matériau pour le refroidissement magnétique, le potentiel de refroidissement relatif (RCP) est un facteur crucial, et il a tendance à augmenter presque linéairement avec une force de champ magnétique plus élevée.

4.4.3 Étude des Propriétés Thermoélectriques de Nitrure Anti-pérovskite à Base de Mn : Mn_3SnN .

Dans cette section, nous examinons le comportement des propriétés thermoélectriques d'un matériau à base de Mn appelé $SnMn_3N$, qui possède une structure anti-pérovskite (voir figure 4.1). Notre objectif est de comprendre comment ce matériau pourrait être utilisé dans des applications thermoélectriques. Nous avons utilisé un programme informatique appelé BoltzTraP [116] pour calculer certaines propriétés importantes qui nous renseignent sur la manière dont le matériau conduit l'électricité et la chaleur. Ces propriétés comprennent le coefficient de Seebeck (S), qui décrit comment le matériau génère une tension en présence d'une différence de température, la conductivité électrique (σ/τ), qui mesure la capacité du matériau à conduire l'électricité, la conductivité thermique (κ), qui mesure la capacité du matériau à conduire la chaleur, et le facteur de puissance (PF), qui combine ces propriétés. Nous avons effectué ces calculs pour une gamme de températures allant de $0K$ à $600K$.

Nous avons créé un graphique dans la figure 4.9 pour montrer comment le coefficient de Seebeck (S) évolue en fonction de la température, de $0K$ à $600K$, pour ce matériau anti-pérovskite. Le graphique présente des courbes pour différents types de porteurs, qui sont comme des groupes de particules chargées différentes dans le matériau. Nous avons une courbe pour les porteurs majoritaires avec spin vers le haut (S_{up}), une courbe pour les porteurs minoritaires avec spin vers le bas (S_{dn}), et une courbe pour le coefficient de Seebeck Total (S_{Total}), qui combine les effets des deux types de porteurs, comme expliqué dans l'équation (équation 4.8). Nos résultats montrent que lorsque la température augmente, le coefficient de Seebeck Total (S_{Total}) augmente également. Ce comportement est similaire à celui des courbes S_{up} et S_{dn} . Cette augmentation est particulièrement remarquable à des températures plus élevées (lorsque T est supérieur ou égal à $300K$). De manière intéressante, à ces températures plus élevées, le coefficient de Seebeck global (S_{Total}) reste assez constant, se comportant comme les courbes S_{up} et S_{dn} . Vous pouvez trouver les valeurs réelles du coefficient de Seebeck dans le tableau 4.2.

L'équation du coefficient de Seebeck total (S_{Total}) est donnée par l'équation [216] :

$$S_{Tot} = \frac{S_{up}\sigma_{up} + S_{dn}\sigma_{dn}}{\sigma_{up} + \sigma_{dn}} \quad (4.8)$$

Où : S_{Tot} : représente le coefficient de Seebeck total.

S_{up} : représente le coefficient de Seebeck pour le porteur majoritaire avec spin vers le haut.

S_{dn} : représente le coefficient de Seebeck pour le porteur minoritaire avec spin vers le bas.

σ_{up} et σ_{dn} représentent la conductivité électrique pour les porteurs avec spin vers le haut et spin vers le bas, respectivement.

TABLE 4.2 – Coefficient de Seebeck total (S_{Total}), Coefficient de Seebeck (S_{up}); Coefficient de Seebeck (S_{dn}) à la température ambiante (300 K) et à la température de la transition de phase (480 K) du composé Mn_3SnN .

Coefficient de Seebeck (S) ($\mu V K^{-1}$)	300K	480K
S_{up}	10,4824 ($\mu V K^{-1}$)	12,0090 ($\mu V K^{-1}$)
S_{dn}	23,1550 ($\mu V K^{-1}$)	26,1162($\mu V K^{-1}$)
S_{Tot}	15,5036 ($\mu V K^{-1}$)	17,7475($\mu V K^{-1}$)

Le coefficient Seebeck S est directement associé au coefficient de mérite ZT . Par conséquent, la valeur du coefficient Seebeck, S , présente un grand potentiel pour ce matériau dans les applications thermoélectriques. Il est à noter que le coefficient Seebeck, S , est positif pour les porteurs de spin "Up" et "Down" à des températures de 300K et 480K. Cette observation confirme la pertinence et l'intérêt du matériau pour les applications thermoélectriques.

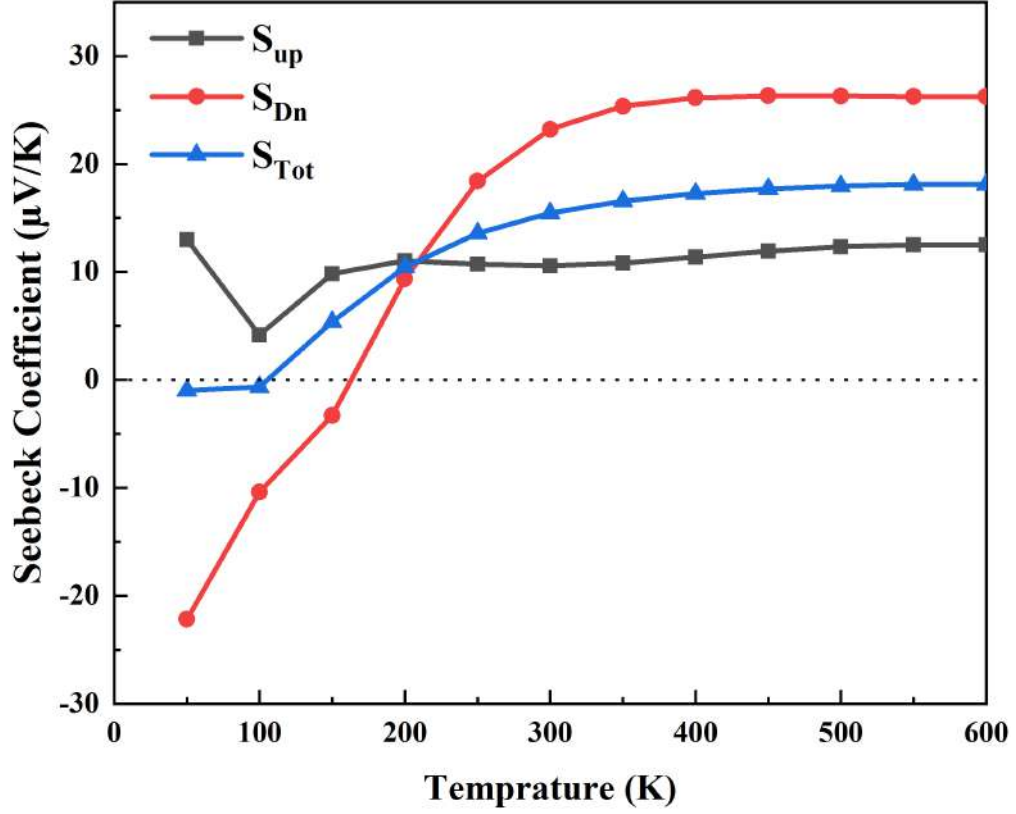


FIGURE 4.9 – Coefficient de Seebeck total (S_{Tot}), Seebeck pour le spin (S_{up}) et Seebeck pour le spin (S_{dn}) du composé anti-pérovskite Mn_3SnN .

La conductivité électrique (σ/τ), avec un temps de relaxation constant (τ) qui demeure indépendant de la température, est représentée dans la figure 4.10 en fonction de la température pour le matériau anti-pérovskite à base de Mn , en prenant en compte les spins dans les orientations vers le haut (up) et vers le bas (down). Tel qu'illustré dans le tableau 4.3, la conductivité électrique (σ/τ) présente une augmentation avec l'élévation de la température, débutant à $50K$ et atteignant son apogée à la température ambiante ($300K$). Par conséquent, il devient manifeste qu'avec l'accroissement de la température, engendrant une conductivité électrique accrue, l'importance de la mobilité électronique devient également prononcée. Ces observations établissent une conductivité électrique remarquable et une faible résistivité de ce matériau, suggérant un transport efficace des charges électriques avec des pertes minimales.

TABLE 4.3 – Les valeurs de conductivité électrique (σ/τ) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN en fonction de la température.

Conductivité électrique (σ/τ) ($10^{20}.\Omega^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$)	50K	300K	480K
σ/τ_{dn}	0,889	1,211	1,275
σ/τ_{up}	1,301	1,919	1,867
σ/τ_{Tot}	2,180	3,130	3,142

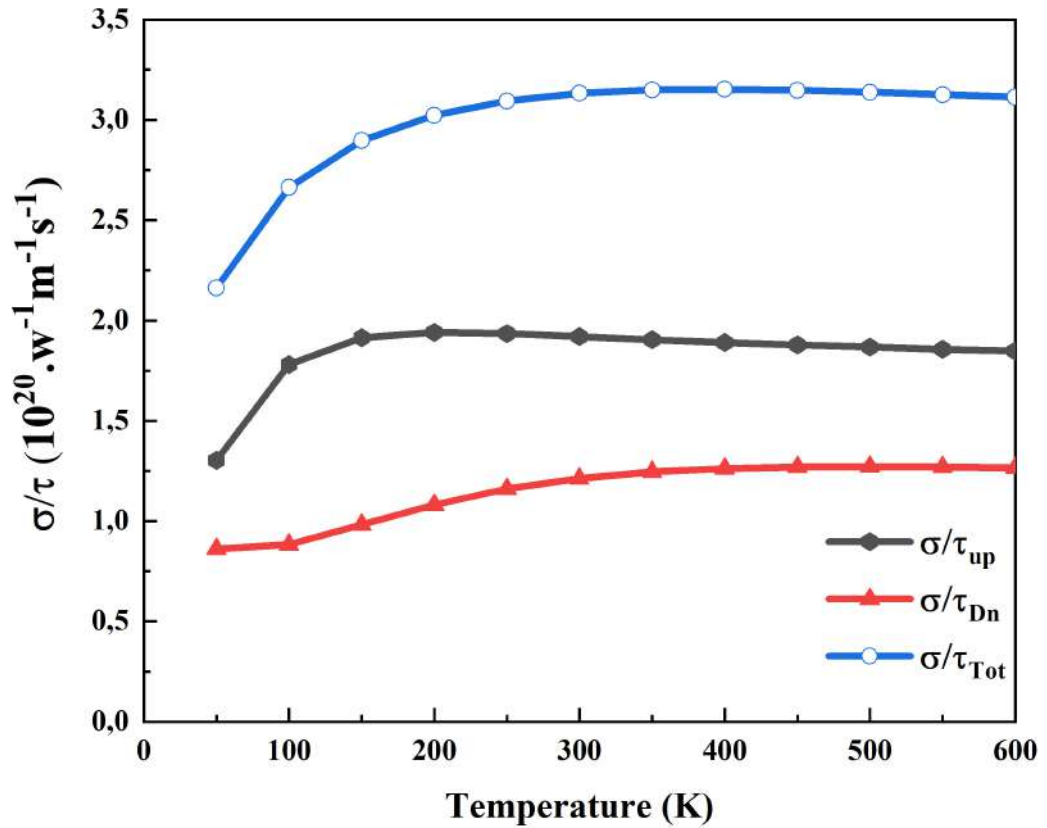


FIGURE 4.10 – Conductivité électrique totale (σ/τ), conductivité électrique (σ/τ) vers le haut (up) et conductivité électrique (σ/τ) vers le bas (Down) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN .

Nous effectuons une étude sur la conductivité thermique (κ), englobant sa composante électronique (κ_e) ainsi que sa composante de réseau de phonons (κ_L). À l'aide du code BoltzTraP [6, 8, 116], nous procédons à des calculs distincts pour la composante électronique de la conductivité thermique (κ_e) concernant les porteurs de spin vers le haut et vers le bas ($\kappa_{e_{dn}}$), ainsi que pour la conductivité totale ($\kappa_{e_{Tot}}$), en fonction de la température pour le composé anti-pérovskite Mn_3SnN . Dans la figure 4.11, nous présentons la représentation graphique de la réponse de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) pour Mn_3SnN sur une plage de température allant de 50K à

600K. Il ressort clairement de la figure 4.11 que la conductivité thermique électronique augmente à mesure que la température s'élève, comme le montre le tableau 4.4. Ce comportement peut être attribué à l'agitation thermique subie par les électrons.

En ce qui concerne la composante de réseau de la conductivité thermique (κ_L), elle est influencée par les phonons présents dans le réseau, comme décrit par l'équation (4.9), qui provient des calculs fournis par Gibbs2 [217–219]. La détermination des valeurs de la température de Debye (θ_D) et du paramètre de Grüneisen (γ) revêt une importance cruciale dans ces calculs.

Le réseau de latice (κ_L) ainsi que l'équation du facteur de puissance PF (équation 4.10) sont présentés comme suit [220] :

$$\kappa_L = \frac{A\theta_D^3 V^{1/3} m}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (4.9)$$

$$PF = \sigma S^2 \quad (4.10)$$

Où : A est déterminé par l'équation suivante, comme détaillé dans la référence [220, 221] :

$$A = \frac{2.43 \times 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (4.11)$$

Dans le cadre de ces équations, le symbole θ_D représente la température de Debye, tandis que γ désigne le paramètre de Grüneisen. La variable V correspond au volume par atome, n représente le nombre d'atomes présents dans la maille unitaire primitive, et m signifie la masse atomique moyenne de tous les atomes constituant le cristal.

TABLE 4.4 – Les valeurs de conductivité thermique électronique (κ_e/τ) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN en fonction de la température.

Conductivité thermique électronique $((\kappa_e/\tau)) (W.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1})$	50K	300K	480K
$(\kappa_e/\tau)_{dn}$	7,498.10 ¹³	1,018.10 ¹⁵	1,448.10 ¹⁵
$(\kappa_e/\tau)_{up}$	2,589.10 ¹⁴	1,312.10 ¹⁵	2,055.10 ¹⁵

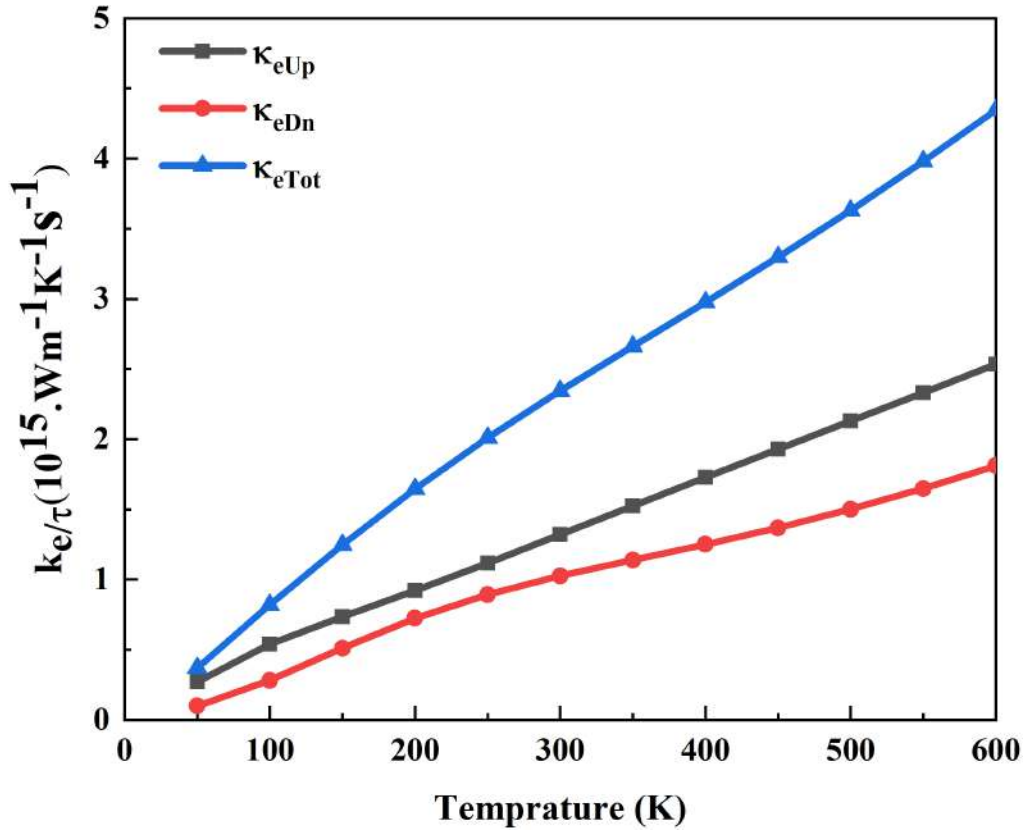


FIGURE 4.11 – La conductivité thermique électronique κ_e/τ : (spin-up et Spin-Down) du matériau anti-pérovskite Mn_3SnN .

La conductivité thermique du réseau (κ_L), telle qu'illustrée dans la figure 4.12(a), diminue à mesure que la température augmente. Les valeurs de (κ_L) aux températures de 50K, 300K et 600K sont respectivement de $22.142 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $3.593 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $1.810 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

L'interaction limitée des photons se manifeste par leur inactivité ou leur insignifiance dans les régimes de basse température, ce qui entraîne une contribution négligeable à la conductivité thermique.

La figure 4.12(b) représente la conductivité thermique totale, $\kappa \approx \kappa_e$, de l'anti-pérovskite Mn_3SnN en fonction de la température. On constate que le composant électronique exerce une influence prédominante sur la conductivité thermique totale, tandis que le composant phononique a un impact minimal.

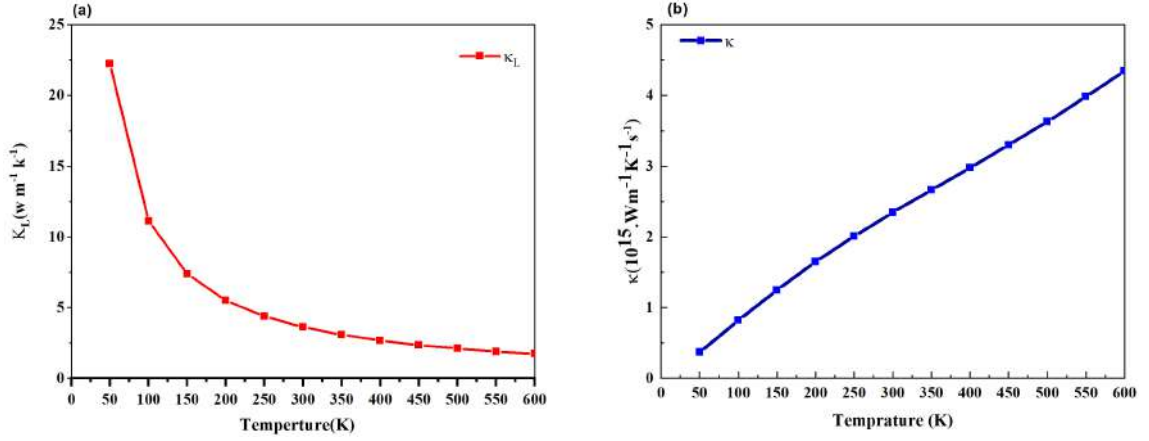


FIGURE 4.12 – Conductivité Thermique de l'Anti-pérovskite Mn_3SnN : (a) Conductivité thermique du réseau (κ_L) et (b) de la Conductivité thermique Totale (κ).

Le facteur de puissance (PF), tel que défini par l'équation (4.10), est illustré dans la figure 4.13, mettant en évidence sa plage de température de 50 à 600K. Le graphique révèle que le paramètre PF présente des variations tant pour les états de spin-up et spin-down, dans la plage de 50 à 222K. Cependant, il est important de noter qu'à 222K, le paramètre PF devient identique pour les deux états de spin, atteignant une valeur de $2.2985 \times 10^{10} (\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1})$.

Au-delà de 222K, le facteur de puissance connaît une augmentation rapide pour l'état de spin-down, atteignant un pic à $8.732 \times 10^{10} (\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1})$ à 600K. En revanche, le facteur de puissance pour l'état de spin-up présente un taux de croissance plus lent, atteignant une valeur maximale de $2,920 \times 10^{10} (\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1})$ à 600K.

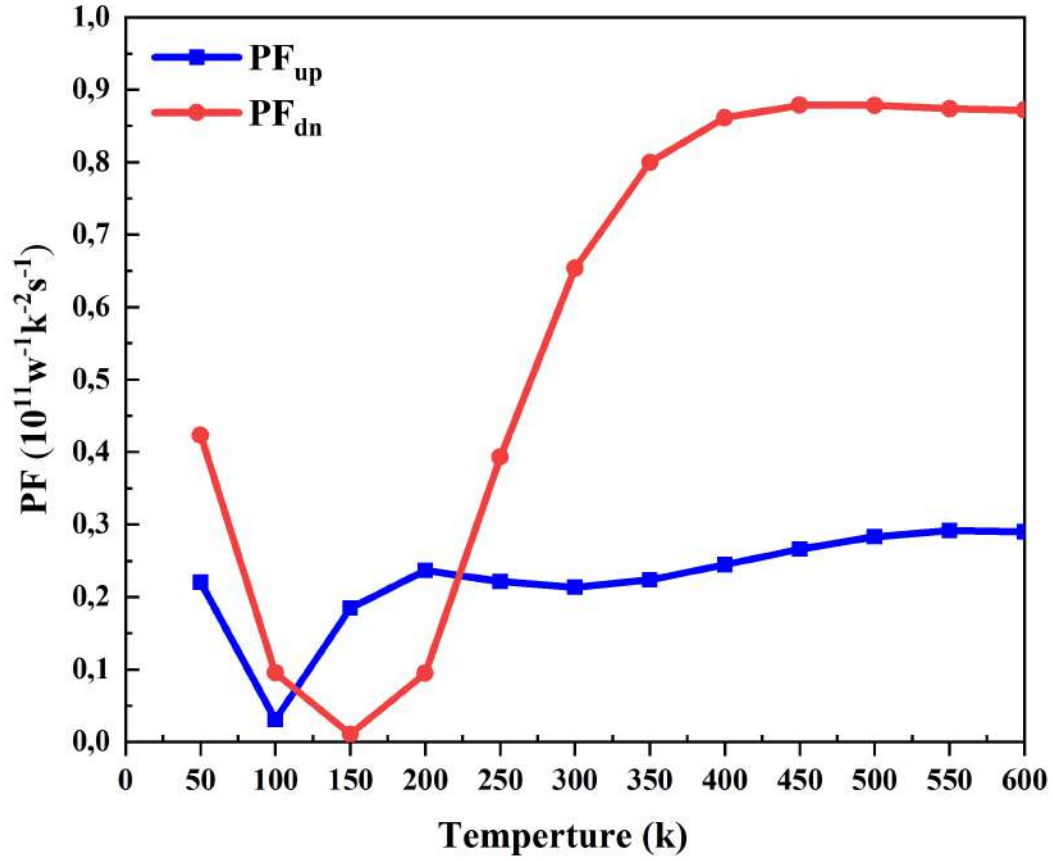


FIGURE 4.13 – Variation du facteur de puissance (PF) pour les états d'alignement (PF_{up}) et (PF_{dn}) dans les matériaux Mn_3SnN .

Les résultats obtenus mettent en évidence la sensibilité du facteur de puissance envers les variations de température et d'état de spin. Il est ainsi essentiel de comprendre ces influences afin d'optimiser les performances du matériau pour des applications spécifiques. En examinant en détail le comportement du facteur de puissance dans ce matériau métallique, de nouvelles perspectives prometteuses pour son utilisation dans divers domaines émergent. Les découvertes suggèrent la possibilité d'ajuster minutieusement la température et l'état de spin pour moduler les performances électriques en fonction des besoins particuliers de chaque application. Cela souligne l'importance d'une poursuite de la recherche dans ce domaine afin d'exploiter pleinement le potentiel de ce matériau métallique dans des technologies avancées. En somme, il est crucial de continuer à explorer ces aspects pour tirer le meilleur parti de ce matériau métallique dans diverses applications.

Conclusion générale

Cette thèse constitue une étude rigoureuse et approfondie des propriétés des matériaux anti-pérovskites à base de manganèse Mn , notamment les anti-pérovskites Mn_3AC ($A = In, Ge$), ainsi que du nitrure anti-pérovskite Mn_3SnN , dans les domaines interconnectés de la réfrigération magnétique et de la science des matériaux. La première partie de cette étude s'est concentrée sur l'analyse détaillée des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et magnéto calorique des anti-pérovskites Mn_3AC ($A = In, Ge$), ouvrant ainsi la voie à de nouvelles possibilités dans le domaine de la réfrigération magnétique. En examinant minutieusement ces matériaux, cette recherche a révélé leur potentiel à surmonter les défis inhérents aux alliages traditionnels à base de terres rares, proposant ainsi des alternatives durables et économiquement viables pour les technologies de refroidissement.

L'analyse des transitions magnétiques dans Mn_3InC et Mn_3GeC , ainsi que l'étude de l'effet magnéto calorique associé à ces transitions, a révélé des variations significatives de l'entropie magnétique maximale (ΔS_m) et de la puissance de refroidissement relative (RCP). Ces valeurs, qui dénotent un fort potentiel pour les applications de réfrigération magnétique, sont respectivement de $9,33J/kg.K$ et $655J/kg$ pour Mn_3InC , et de $10,93J/kg$ et $703,53J/kg$ pour Mn_3GeC . De plus, les températures de transition ont été identifiées : $T_t \sim 140K$ pour la transition du premier ordre et $T_c = 270K$ pour la transition de second ordre de Mn_3InC , tandis qu'elles sont d'environ $190K$ pour la transition du premier ordre et $T_c = 335K$ pour la transition de second ordre de Mn_3GeC . Ces données théoriques ouvrent des perspectives novatrices pour l'application pratique de ces matériaux dans le domaine de la réfrigération magnétique, offrant ainsi une voie vers des technologies de refroidissement efficaces et durables.

La deuxième partie de cette étude s'est concentrée sur le nitrure anti-pérovskite $SnMn_3N$,

examinant ses propriétés électroniques, magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques. Les résultats ont révélé une conductivité métallique ainsi que des propriétés ferromagnétiques, indiquant un fort potentiel pour la réfrigération magnétique. De plus, les simulations de Monte Carlo ont permis de déterminer une entropie magnétique maximale (ΔS_m) de $19,382 J/kg.K$ et une puissance de refroidissement relative (RCP) de $203,466 J/kg$, en réponse à un champ magnétique externe de $h = 5T$. De plus, les propriétés thermoélectriques ont été étudiées, montrant un pic de facteur de puissance (PF) à une température de $600K$, atteignant $2.920.1010 (Wm^{-1}K^{-2}s^{-1})$. Ces résultats théoriques soulignent le potentiel significatif de $SnMn_3N$ pour des applications de réfrigération magnétique avancées.

En somme, cette thèse constitue une avancée majeure dans la compréhension des matériaux anti-pérovskites à base de manganèse Mn et de leur potentiel pour la réfrigération magnétique. Les résultats théoriques obtenus pour Mn_3AC ($A = In, Ge$) et $SnMn_3N$ ouvrent de nouvelles voies de recherche pour une validation expérimentale approfondie, suggérant ainsi des perspectives innovantes dans le développement de technologies de refroidissement efficaces et durables. Cette étude offre ainsi une contribution précieuse à l'avancement scientifique et technologique dans un domaine essentiel pour notre société moderne.

Bibliographie

- [1] S. Mellari, “Introduction to magnetic refrigeration : magnetocaloric materials,” *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, vol. 31, no. 1, p. 5, 2023.
- [2] N. R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N. S. Kumar, T. S. Sarmash, T. Subbarao, R. J. Kumar, G. R. Kumar, and K. C. B. Naidu, “Review on magnetocaloric effect and materials,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 1971–1979, 2018.
- [3] X. Tang, H. Sepehri-Amin, N. Terada, A. Martin-Cid, I. Kurniawan, S. Kobayashi, Y. Kotani, H. Takeya, J. Lai, Y. Matsushita, *et al.*, “Magnetic refrigeration material operating at a full temperature range required for hydrogen liquefaction,” *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, p. 1817, 2022.
- [4] A. Kitanovski, “Energy applications of magnetocaloric materials,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 10, p. 1903741, 2020.
- [5] S. Saidi and M. El Alami, “A new approach for solving nonlinear constrained optimization problems,” *International Journal of Applied Engineering and Future Engineering Applications*, vol. 1, no. 7, p. 1–14, 2020.
- [6] Y. Charif Alaoui, N. Tahiri, O. El Bounagui, and H. Ez-Zahraouy, “Magnetic properties and large magnetocaloric effect in the perovskite mn_3gec compound : Ab initio and monte carlo calculations,” *Phase Transitions*, vol. 95, no. 1, pp. 10–18, 2022.
- [7] R. Chou, Y. Sun, H. Lu, and G.-H. Lu, “Structure, magnetic properties and thermal expansion of $\text{mn}_3\text{ptn x}$ compounds,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 32, no. 28, p. 1850314, 2018.
- [8] Y. C. Alaoui, N. Tahiri, O. El Bounagui, and H. Ez-Zahraouy, “Magnetocaloric

- effect in metallic antiperovskite mn_3inc compound : Ab-initio study and monte carlo simulations,” *Solid State Communications*, vol. 309, p. 113841, 2020.
- [9] E. Dias, K. Priolkar, Ö. Çakir, M. Acet, and A. Nigam, “Effect of composition on magnetocaloric properties of $\text{mn}_3\text{ga} (1-x)\text{sn}_x$,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 12, pp. 1–7, 2015.
 - [10] T. Kanomata, T. Kaneko, and Y. Nakagawa, “Magnetic properties of the inter-metallic compound mn_3inc ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 96, no. 2, pp. 451–454, 1992.
 - [11] E. Dias, A. Das, A. Hoser, S. Emura, A. Nigam, and K. Priolkar, “Absence of first order magnetic transition, a curious case of mn_3inc ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 6, 2019.
 - [12] M. Gajdzik, C. Sürgers, M. Kelemen, and H. Löhneysen, “Strongly enhanced curie temperature in carbon-doped mn_5ge_3 films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 221, no. 3, pp. 248–254, 2000.
 - [13] C. Wang, Y. Sun, Y. C. Wen, L. H. Chu, and M. Nie, “Investigation of lattice contraction in mn_3xn ($x = \text{zn}, \text{cu}, \text{sn}$),” *Materials Science Forum*, vol. 638, no. 0, pp. 2195–2200, 2010.
 - [14] Y. You, H. Bai, X. Chen, Y. Zhou, X. Zhou, F. Pan, and C. Song, “Room temperature anomalous hall effect in antiferromagnetic mn_3snn films,” *Applied Physics Letters*, vol. 117, no. 22, 2020.
 - [15] D. Fruchart, E. Bertaut, J. Senateur, and R. Fruchart, “Magnetic studies on the metallic perovskite-type compound mn_3snn ,” *Journal de Physique Lettres*, vol. 38, no. 1, pp. 21–23, 1977.
 - [16] K. Gschneidner Jr, “The magnetocaloric effect, magnetic refrigeration and ductile intermetallic compounds,” *Acta materialia*, vol. 57, no. 1, pp. 18–28, 2009.
 - [17] N. R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N. S. Kumar, T. S. Sarmash, T. Subbarao, R. J. Kumar, G. R. Kumar, and K. C. B. Naidu, “Review on magnetocaloric effect and materials,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 1971–1979, 2018.

- [18] G. Vaman, “The electromagnetic self-force of a uniformly charged spherical ball,” *physics.class-ph*, vol. 3, no. 0, pp. 1–7, 2019.
- [19] R. F. Evans, W. J. Fan, P. Chureemart, T. A. Ostler, M. O. Ellis, and R. W. Chantrell, “Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 26, no. 10, p. 103202, 2014.
- [20] A. T. Borges and J. K. Gilbert, “Models of magnetism,” *International journal of science education*, vol. 20, no. 3, pp. 361–378, 1998.
- [21] L. M. Brown, *Paul AM Dirac’s the principles of quantum mechanics*, vol. 8. Springer, 2006.
- [22] S. Mugiraneza and A. M. Hallas, “Tutorial : a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the curie-weiss law,” *Communications Physics*, vol. 5, no. 1, p. 95, 2022.
- [23] Y. Y. Fein, A. Shayeghi, L. Mairhofer, F. Kiałka, P. Rieser, P. Geyer, S. Gerlich, and M. Arndt, “Quantum-assisted measurement of atomic diamagnetism,” *Physical Review X*, vol. 10, no. 1, p. 011014, 2020.
- [24] R. Bjørk, C. R. H. Bahl, A. Smith, D. Christensen, and N. Pryds, “An optimized magnet for magnetic refrigeration,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 21, pp. 3324–3328, 2010.
- [25] V. A. Gubanov, A. I. Liechtenstein, and A. V. Postnikov, *Magnetism and the electronic structure of crystals*, vol. 98. Springer Science & Business Media, 2012.
- [26] L. Mañosa, A. Planes, and M. Acet, “Advanced materials for solid-state refrigeration,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 16, pp. 4925–4936, 2013.
- [27] A. H. El-Sayed and M. A. Hamad, “Simulated hysteretic loops for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, no. 10, pp. 3163–3166, 2018.
- [28] R. Bozorth, “Ferromagnetic domains,” *Physica*, vol. 15, no. 1-2, pp. 207–219, 1949.
- [29] P. Weiss, “L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique,” *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 6, no. 1, pp. 661–690, 1907.

- [30] H. P. Wijn, *Ferromagnetism/Ferromagnetismus*, vol. 4. Springer Science & Business Media, 2012.
- [31] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, vol. 4. John Wiley & Sons, 2011.
- [32] P. Hofmann, *Solid state physics : an introduction*, vol. 0. John Wiley & Sons, 2022.
- [33] C. L. Benavides-Riveros and C. Schilling, “Natural extension of hartree–fock through extremal 1-fermion information : Overview and application to the lithium atom,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 230, no. 5-7, pp. 703–717, 2016.
- [34] M. T. Batchelor, “The bethe ansatz after 75 years,” *Physics today*, vol. 60, no. 1, pp. 36–40, 2007.
- [35] P. Hautojärvi, A. Dupasquier, and M. Manninen, *Positrons in solids*.
- [36] T. Gerlitz and W. Walden, “An approach to an element of order number zero in the periodic system,” *International Journal of Physics*, vol. 8, no. 4, pp. 134–146, 2020.
- [37] S. V. Tiablikov, *Methods in the quantum theory of magnetism*, vol. 0.
- [38] J. Mathon, “Exchange interactions and giant magnetoresistance in magnetic multilayers,” *Contemporary Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 143–156, 1991.
- [39] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. Muñoz, and M. Baró, “Exchange bias in nanostructures,” *Physics reports*, vol. 422, no. 3, pp. 65–117, 2005.
- [40] T. Birol, N. A. Benedek, H. Das, A. L. Wysocki, A. T. Mulder, B. M. Abbett, E. H. Smith, S. Ghosh, and C. J. Fennie, “The magnetoelectric effect in transition metal oxides : Insights and the rational design of new materials from first principles,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 16, no. 5, pp. 227–242, 2012.
- [41] O. Rader, C. Pampuch, W. Gudat, A. D. C. Carbone, and W. Eberhardt, “Parallel, antiparallel and no magnetic coupling in submonolayer mn on fe (110),” *Europhysics Letters*, vol. 46, no. 2, p. 231, 1999.

- [42] P. W. Anderson, “Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction,” *Physical Review*, vol. 79, no. 2, p. 350, 1950.
- [43] J. B. Goodenough, “Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [la, m (ii)] m n o 3,” *Physical Review*, vol. 100, no. 2, p. 564, 1955.
- [44] G. Bergmann, “The anomalous hall effect,” *physics today*, vol. 32, no. 8, pp. 25–30, 1979.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [46] A. R. Biedermann, “Magnetic anisotropy in single crystals : A review,” *Geosciences*, vol. 8, no. 8, p. 302, 2018.
- [47] G. W. Fernando, “Magnetic anisotropy in transition metal systems,” *Handbook of Metal Physics*, vol. 4, pp. 89–110, 2008.
- [48] K. A. Gschneidner, V. Pecharsky, and A. Tsokol, “Recent developments in magnetocaloric materials,” *Reports on progress in physics*, vol. 68, no. 6, p. 1479, 2005.
- [49] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*. CRC Press, 2016.
- [50] H. Hou, S. Qian, and I. Takeuchi, “Materials, physics and systems for multicaloric cooling,” *Nature Reviews Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 633–652, 2022.
- [51] V. Franco, J. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, “The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature : materials and models,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 42, pp. 305–342, 2012.
- [52] E. Brück, “Developments in magnetocaloric refrigeration,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, no. 23, p. R381, 2005.
- [53] L. Shacklette, “Specific heat and resistivity of iron near its curie point,” *Physical Review B*, vol. 9, no. 9, p. 3789, 1974.
- [54] M. J. Klein, “Einstein, specific heats, and the early quantum theory : Einstein’s quantum theory of specific heat first showed the power of the new concept of energy quanta.,” *Science*, vol. 148, no. 3667, pp. 173–180, 1965.

- [55] J. R. Gómez, R. F. Garcia, A. D. M. Catoira, and M. R. Gómez, “Magnetocaloric effect : A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 17, no. 0, pp. 74–82, 2013.
- [56] S. Büttner and M. März, “Profitability of low-temperature power electronics and potential applications,” *Cryogenics*, vol. 121, no. 0, p. 103392, 2022.
- [57] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, “Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions,” *Nature materials*, vol. 11, no. 7, pp. 620–626, 2012.
- [58] V. Pecharsky and K. Gschneidner Jr, “Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 167, no. 3, pp. L179–L184, 1997.
- [59] O. Tegus, E. Brück, K. Buschow, and F. De Boer, “Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications,” *Nature*, vol. 415, no. 6868, pp. 150–152, 2002.
- [60] M. Yamada, J. Yoo, J. Jara-Almonte, W. Daughton, H. Ji, R. M. Kulsrud, and C. E. Myers, “Study of energy conversion and partitioning in the magnetic reconnection layer of a laboratory plasma,” *Physics of Plasmas*, vol. 22, no. 5, 2015.
- [61] H. Zeng, C. Kuang, J. Zhang, and M. Yue, “Magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ alloys in low magnetic field,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 34, no. 0, pp. 825–828, 2011.
- [62] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, “Large magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ itinerant-electron metamagnetic compounds,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 7, pp. 1276–1278, 2002.
- [63] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, and Y. Akishige, “Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 328, no. 1-2, pp. 114–116, 2003.
- [64] D. Cam Thanh, E. Brück, O. Tegus, J. Klaasse, T. Gortenmulder, and K. Buschow, “Magnetocaloric effect in $\text{MnFe}(\text{P}, \text{Si}, \text{Ge})$ compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, 2006.

- [65] V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, S. Taskaev, V. Khovaylo, A. Aliev, L. Khanov, A. Batdalov, P. Entel, H. Miki, and T. Takagi, “Monte carlo simulations of the magnetocaloric effect in magnetic Ni-Mn-X ($\text{X} = \text{Ga, In}$) Heusler alloys,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 44, no. 6, p. 064012, 2011.
- [66] A. Cherechukin, T. Takagi, M. Matsumoto, and V. Buchel’Nikov, “Magnetocaloric effect in $\text{Ni}_2\text{+xMn}_{1-x}\text{Ga}$ Heusler alloys,” *Physics Letters A*, vol. 326, no. 1-2, pp. 146–151, 2004.
- [67] V. Franco, J. Blázquez, J. Ipus, J. Law, L. Moreno-Ramírez, and A. Conde, “Magnetocaloric effect : From materials research to refrigeration devices,” *Progress in Materials Science*, vol. 93, no. 0, pp. 112–232, 2018.
- [68] F. Grandjean and A. Gerard, “Study by Mossbauer spectroscopy of the series of perovskite carbides $\text{M}_3\text{M}'\text{C}$ with $\text{M} = \text{Fe}$ or Mn , and $\text{M}' = \text{Al, Ga, Ge, Zn, Sn}$,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 6, no. 3, p. 451, 1976.
- [69] M. Gajdzik, C. Sürgers, M. Kelemen, and H. Löhneysen, “Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped Mn_5Ge_3 films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 221, no. 3, pp. 248–254, 2000.
- [70] H. K. Singh, I. Samathrakakis, N. M. Fortunato, J. Zemen, C. Shen, O. Gutfleisch, and H. Zhang, “Multifunctional antiperovskites driven by strong magnetostructural coupling,” *npj Computational Materials*, vol. 7, no. 1, p. 98, 2021.
- [71] M.-I. Malik, Y. Sun, S.-H. Deng, K.-W. Shi, P.-W. Hu, and C. Wang, “Nitrogen-induced change of magnetic properties in antiperovskite-type carbide : Mn_3InC ,” *Chinese Physics Letters*, vol. 32, no. 6, p. 067503, 2015.
- [72] Z.-y. Gao, W. Wang, L. Sun, and F. Wang, “Electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of antiperovskite metallic compounds Mn_3Xn ($\text{X} = \text{Ni, Pd, Pt}$) : A DFT study,” *Solid State Communications*, vol. 354, no. 0, p. 114913, 2022.
- [73] V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, and A. Shpak, “Electronic structure, non-collinear magnetism, and x-ray magnetic circular dichroism in the Mn_3ZnC perovskite,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 16, p. 165114, 2007.

- [74] Y. Medkour, A. Roumili, L. Louail, D. Maouche, and A. Saoudi, “Structural, elastic, electronic and magnetic properties of mn_3znc and mn_3gec ,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 991, no. 0, pp. 161–164, 2012.
- [75] D. Hoat, “Investigation on structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of antiperovskites mn_3xc ($\text{x} = \text{al}, \text{zn}$ and ga),” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 33, no. 28, p. 1950337, 2019.
- [76] B. Qu and B. Pan, “Nature of the negative thermal expansion in antiperovskite compound mn_3znn ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 11, 2010.
- [77] J. Lin, P. Tong, X. Zhou, H. Lin, Y. Ding, Y. Bai, L. Chen, X. Guo, C. Yang, B. Song, *et al.*, “Giant negative thermal expansion covering room temperature in nanocrystalline ganxmn_3 ,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 13, 2015.
- [78] D. Boldrin, A. P. Mihai, B. Zou, J. Zemen, R. Thompson, E. Ware, B. V. Neamtu, L. Ghivelder, B. Esser, D. W. McComb, *et al.*, “Giant piezomagnetism in mn_3nin ,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 22, pp. 18863–18868, 2018.
- [79] Y. Sun, Y.-F. Guo, Y. Tsujimoto, X. Wang, J. Li, C. I. Sathish, C. Wang, K. Yamaura, *et al.*, “Thermodynamic, electromagnetic, and lattice properties of antiperovskite mn_3sbn ,” *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2013, no. 0, 2013.
- [80] T. Van Mourik, M. Bühl, and M.-P. Gaigeot, “Density functional theory across chemistry, physics and biology,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 372, no. 2011, p. 20120488, 2014.
- [81] C. Lu-Gang, L. Fa-Min, and Z. Wen-Wu, “Structural, electronic and optical properties of orthorhombic distorted perovskite tbmno_3 ,” *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 9, p. 097101, 2010.
- [82] P. A. M. Dirac, *On the theory of quantum mechanics*, vol. 112. The Royal Society London, 1926.
- [83] S. Blinder, “Introduction to the hartree-fock method,” *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, vol. 0, no. 0, pp. 1–30, 2019.

- [84] S. Noureen, “Anomalous skin effects and energy transfer of rl waves in relativistic partially degenerate plasma,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 77, no. 6, pp. 515–526, 2022.
- [85] V. Robert, M. Képénékian, J.-B. Rota, M.-L. Bonnet, and B. L. Guennic, “From hartree–fock to electron correlation : Application to magnetic systems,” *Computational Methods in Catalysis and Materials Science : An Introduction for Scientists and Engineers*, vol. 0, no. 0, pp. 1–21, 2009.
- [86] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [87] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [88] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction,” *The Journal of chemical physics*, vol. 96, no. 3, pp. 2155–2160, 1992.
- [89] M. Born and W. Heisenberg, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, vol. 0, no. 0, pp. 216–246, 1985.
- [90] T. D. Kühne, “Second generation car–parrinello molecular dynamics,” *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 4, no. 4, pp. 391–406, 2014.
- [91] J. C. Tully, “Molecular dynamics with electronic transitions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 2, pp. 1061–1071, 1990.
- [92] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. Marques, *A primer in density functional theory*, vol. 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [93] E. J. Baerends and O. V. Gritsenko, *A quantum chemical view of density functional theory*, vol. 101. ACS Publications, 1997.
- [94] R. J. Bartlett, *Ab initio DFT and its role in electronic structure theory*, vol. 108. Taylor & Francis, 2010.
- [95] J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, “Approximate self-consistent molecular orbital theory. i. invariant procedures,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 10, pp. S129–S135, 1965.

- [96] N. Gidopoulos and S. Wilson, *The fundamentals of electron density, density matrix and density functional theory in atoms, molecules and the solid state*, vol. 14. Springer Science & Business Media, 2003.
- [97] R. A. Friesner and V. Guallar, *Ab initio quantum chemical and mixed quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) methods for studying enzymatic catalysis*, vol. 56.
- [98] C. A. Daul, “Ligand field theory : An ever-modern theory,” vol. 428, no. 1, p. 012023, 2013.
- [99] D. Cremer, “Møller–plesset perturbation theory : From small molecule methods to methods for thousands of atoms,” *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 1, no. 4, pp. 509–530, 2011.
- [100] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [101] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, 1927.
- [102] E. Fermi, “E. fermi,” *Nuovo cimento*, vol. 11, no. 0.
- [103] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 3, p. 689, 1989.
- [104] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, *Density functional theory of electronic structure*, vol. 100. ACS Publications, 1996.
- [105] R. G. Parr, S. R. Gadre, and L. J. Bartolotti, “Local density functional theory of atoms and molecules,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 6, pp. 2522–2526, 1979.
- [106] R. G. Parr, *Density functional theory*, vol. 34. Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, 1983.
- [107] J. Toulouse, “Review of approximations for the exchange-correlation energy in density-functional theory,” *Density Functional Theory : Modeling, Mathematical Analysis, Computational Methods, and Applications*, vol. 0, no. 0, pp. 1–90, 2022.

- [108] K. Schwarz and P. Blaha, “Solid state calculations using wien2k,” *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 259–273, 2003.
- [109] K. Schwarz, “Dft calculations of solids with lapw and wien2k,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 176, no. 2, pp. 319–328, 2003.
- [110] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [111] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, “Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces : O₂ molecule,” *Physical Review B*, vol. 24, no. 2, p. 864, 1981.
- [112] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” *Physical Review B*, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.
- [113] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. Madsen, and L. D. Marks, “Wien2k : An apw+ lo program for calculating the properties of solids,” *The Journal of chemical physics*, vol. 152, no. 7, 2020.
- [114] M. O. Lynn, D. Ologunagba, B. B. Dangi, and S. Kattel, “Density functional theory study of bulk properties of transition metal nitrides,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 6, pp. 5156–5163, 2023.
- [115] G. Alvarez, J. Contreras, A. Conde-Gallardo, H. Montiel, and R. Zamorano, “Detection of para–antiferromagnetic transition in bi₂fe₄o₉ powders by means of microwave absorption measurements,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 348, no. 0, pp. 17–21, 2013.
- [116] G. K. Madsen and D. J. Singh, “Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities,” *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, 2006.
- [117] G. K. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete, “Boltztrap2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients,” *Computer Physics Communications*, vol. 231, pp. 140–145, 2018.
- [118] E. Lima, E. De Biasi, R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, M. L. Mojica-Pisciotti, T. E. Torres, M. P. Calatayud, C. Marquina, M. Ricardo Ibarra, and G. F. Goya,

- “Relaxation time diagram for identifying heat generation mechanisms in magnetic fluid hyperthermia,” *Journal of nanoparticle research*, vol. 16, no. 0, pp. 1–11, 2014.
- [119] W. Feng, D. Li, W. Ren, Y. Li, W. Li, J. Li, Y. Zhang, and Z. Zhang, “Structural, magnetic and transport properties of $\text{mn}_{3.1}\text{sn}_{0.9}$ and $\text{mn}_{3.1}\text{sn}_{0.9}\text{n}$ compounds,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 424, no. 1-2, pp. 315–319, 2006.
- [120] D. Frenkel, B. Smit, J. Tobochnik, S. R. McKay, and W. Christian, “Understanding molecular simulation,” *Computers in Physics*, vol. 11, no. 4, pp. 351–354, 1997.
- [121] D. P. Landau and F. Wang, *A new approach to Monte Carlo simulations in statistical physics*, vol. 34. SciELO Brasil, 2004.
- [122] D. Handscomb, *The Monte Carlo method in quantum statistical mechanics*, vol. 58. Cambridge University Press, 1962.
- [123] B. M. Schwarzschild, *Statistical mechanics algorithm for Monte Carlo optimization*, vol. 35. American Institute of Physics, 1982.
- [124] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *The journal of chemical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [125] S. Sachdev, “Quantum phase transitions,” *Physics world*, vol. 12, no. 4, p. 33, 1999.
- [126] G. Casella and E. I. George, “Explaining the gibbs sampler,” *The American Statistician*, vol. 46, no. 3, pp. 167–174, 1992.
- [127] W. K. Hastings, “Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications,” *Biometrika*, vol. 57, no. 1, pp. 99–109, 1970.
- [128] M. Betancourt, “The convergence of markov chain monte carlo methods : From the metropolis method to hamiltonian monte carlo,” *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, vol. 531, no. 0, pp. 1–6, 2018.
- [129] G. Gallavotti, “Ergodicity, ensembles, irreversibility in boltzmann and beyond,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 78, no. 0, pp. 1571–1589, 1995.

- [130] S. A. Pirogov and Y. G. Sinai, “Phase diagrams of classical lattice systems,” *Teoreticheskaya i Matematicheskaya Fizika*, vol. 25, no. 3, pp. 358–369, 1975.
- [131] M. Marowka, G. W. Peters, N. Kantas, and G. Bagnarosa, “Some recent developments in markov chain monte carlo for cointegrated time series,” *ESAIM : Proceedings and Surveys*, vol. 59, no. 0, pp. 76–103, 2017.
- [132] Š. Šujan, “Ergodic theory, entropy, and coding problems of information theory,” *Kybernetika*, vol. 19, no. 7, pp. 1–3, 1983.
- [133] Z. Wang, X. Guo, and P. Zhuang, “Equilibrium spin distribution from detailed balance,” *The European Physical Journal C*, vol. 81, no. 9, p. 799, 2021.
- [134] D. A. Lavis, *Equilibrium statistical mechanics of lattice models*, vol. 0. Springer Dordrechtr, 2015.
- [135] R. M. Esquivel, I. Gómez-Vargas, J. A. Vázquez, and R. G. Salcedo, “An introduction to markov chain monte carlo,” *Boletín de Estadística e Investigación Operativa*, vol. 1, no. 37, pp. 47–74, 2021.
- [136] S. Brooks, “Markov chain monte carlo method and its application,” *Journal of the royal statistical society : series D (the Statistician)*, vol. 47, no. 1, pp. 69–100, 1998.
- [137] A. Baumgärtner, A. Burkitt, D. Ceperley, H. De Raedt, A. Ferrenberg, D. Heermann, H. Herrmann, D. Landau, D. Levesque, W. von der Linden, *et al.*, *The Monte Carlo method in condensed matter physics*, vol. 71. Springer Science & Business Media, 2012.
- [138] J.-C. Walter and G. Barkema, “An introduction to monte carlo methods,” *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 418, no. 0, pp. 78–87, 2015.
- [139] E. Restrepo-Parra, C. Salazar-Enríquez, J. Londoño-Navarro, J. Jurado, and J. Restrepo, “Magnetic phase diagram simulation of La1-xCaxMnO3 system by using monte carlo, metropolis algorithm and heisenberg model,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 11, pp. 1477–1483, 2011.
- [140] A. Hulsebos, J. Smit, and J. C. Vink, “Multigrid simulation of the xy model,” *Nuclear Physics B*, vol. 356, no. 3, pp. 775–788, 1991.

- [141] L. Onsager, “Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition,” *Physical Review*, vol. 65, no. 3-4, p. 117, 1944.
- [142] D. Chandler, “Introduction to modern statistical,” *Mechanics. Oxford University Press, Oxford, UK*, vol. 5, p. 449, 1987.
- [143] D. P. Lara, H. C. Gallego, and D. S. Díaz, “Monte carlo simulation of specific heat of alume alloy,” *IEEE Magnetics Letters*, vol. 11, no. 0, pp. 1–4, 2020.
- [144] T. Hauf and H. Höller, “Entropy and potential temperature,” *Journal of Atmospheric Sciences*, vol. 44, no. 20, pp. 2887–2901, 1987.
- [145] E. T. Jaynes, “Information theory and statistical mechanics,” *Physical review*, vol. 106, no. 4, p. 620, 1957.
- [146] Z. Xie, Z. Zou, B. He, L. Liu, and Z. Mao, “Research progress of doped manganite materials in magnetic refrigeration,” *Frontiers in Materials*, vol. 8, p. 771941, 2021.
- [147] N. Mezaal, K. Osintsev, and T. Zhirgalova, “Review of magnetic refrigeration system as alternative to conventional refrigeration system,” *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, vol. 87, no. 3, p. 032024, 2017.
- [148] H. Ge, X.-Q. Zhang, Y.-J. Ke, J.-L. Jin, Z.-X. Liao, and Z.-H. Cheng, “Large reversible magnetocaloric effect in homn2o5,” *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 5, p. 057502, 2013.
- [149] D. Li, S. Nimori, and D. Aoki, “Magnetic entropy change and relative cooling power of gd3ni6al2 and tb3ni6al2 compounds,” *Solid state communications*, vol. 156, pp. 54–58, 2013.
- [150] J.-H. Li, A.-J. Liu, Y.-J. Ma, S.-D. Han, J.-X. Hu, and G.-M. Wang, “A large magnetocaloric effect in two hybrid gd-complexes : the synergy of inorganic and organic ligands towards excellent cryo-magnetic coolants,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, no. 21, pp. 6352–6358, 2019.
- [151] Z. Yang, H. Zhang, M. Bai, W. Li, S. Huang, S. Ruan, and Y.-J. Zeng, “Large magnetocaloric effect in gadolinium borotungstate gd 3 bwo 9,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 34, pp. 11866–11873, 2020.

- [152] R. Herchel, K. Kotrle, and Z. Trávníček, “Magnetorefrigeration capability of a gadolinium (iii) coordination polymer containing trimesic acid : a correlation between the isothermal magnetic entropy change and the gadolinium content,” *RSC advances*, vol. 7, no. 49, pp. 30763–30769, 2017.
- [153] L. Fu, B. Li, S. Li, and L. Yin, “Magnetic, electronic, and optical properties of perovskite materials,” *Revolution of Perovskite : Synthesis, Properties and Applications*, pp. 43–59, 2020.
- [154] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai, “Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 8, pp. 5288–5291, 1996.
- [155] P. Tong, B.-S. Wang, and Y.-P. Sun, “Mn-based antiperovskite functional materials : Review of research,” *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 6, p. 067501, 2013.
- [156] A. Kiecana, W. Schaefer, M. Thijs, R. Dankelman, H. Ojiyed, I. Batashev, F. Zhang, N. van Dijk, and E. Brück, “Competing magnetic interactions, structure and magnetocaloric effect in $\text{mn}_3\text{sn}_1\text{-xzn}_\text{x}$ antiperovskite carbides,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 577, p. 170782, 2023.
- [157] Y. Wang, H. Zhang, J. Zhu, X. Lü, S. Li, R. Zou, and Y. Zhao, “Antiperovskites with exceptional functionalities,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 7, p. 1905007, 2020.
- [158] E. Morgan, “Ferromagnetism of certain manganese-rich alloys,” *JOM*, vol. 6, pp. 983–988, 1954.
- [159] T. Kanomata, H. Yasui, and T. Kaneko, “Thermal expansion and pressure effect on the curie temperature of mn_3inc ,” *physica status solidi (a)*, vol. 126, no. 1, pp. K83–k86, 1991.
- [160] J. D. Bocarsly, E. E. Levin, C. A. Garcia, K. Schwennecke, S. D. Wilson, and R. Seshadri, “A simple computational proxy for screening magnetocaloric compounds,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 4, pp. 1613–1622, 2017.
- [161] K. Schwarz and P. Blaha, “Solid state calculations using wien2k,” *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 259–273, 2003.

- [162] K. Schwarz, *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k*, vol. 176. Elsevier, 2003.
- [163] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, and K. Schwarz, “Improving the efficiency of FP-LAPW calculations,” *Computer Physics Communications*, vol. 126, no. 3, pp. 294–309, 2000.
- [164] F. Gasmi, R. Chemam, R. Graine, B. Boubir, and H. Meradji, “Structural, electronic, and optical properties of the gallium nitride semiconductor by means of the fp-lapw method,” *Journal of Molecular Modeling*, vol. 26, no. 11, p. 356, 2020.
- [165] A. Mungale and K. Priolkar, “Packing fraction related distortion of mn 6 c octahedra and its effect on the first order magnetic transition in mn based antiperovskites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 126, no. 24, p. 243905, 2019.
- [166] L. A. Burrola Gándara, L. Vázquez Zubieta, D. M. Carrillo Flores, J. T. Elizalde Galindo, C. Ornelas, and M. Ramos, “Tuning magnetic entropy change and relative cooling power in la_{0.7}ca_{0.23}sr_{0.07}mno₃ electrospun nanofibers,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 3, p. 435, 2020.
- [167] M. Y. El Hafidi, A. Boubekri, and M. El Hafidi, “Calculation model on magnetocaloric effect (mce) and relative cooling power (rcp) in composite materials at room temperature,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 449, no. 3, pp. 500–504, 2018.
- [168] J. Ćwik, Y. Koshkid’ko, K. Nenkov, E. Tereshina-Chitrova, M. Małecka, B. Weise, and K. Kowalska, “Magnetocaloric performance of the three-component ho_{1-x}er_xni₂ (x= 0.25, 0.5, 0.75) laves phases as composite refrigerants,” *Scientific reports*, vol. 12, no. 1, p. 12332, 2022.
- [169] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, “Giant magnetocaloric effect in gd₅(si₂ge₂),” *Physical review letters*, vol. 78, no. 23, p. 4494, 1997.
- [170] N. Sun, Y. Li, F. Liu, and T. Ji, “Magnetism and magnetocaloric properties of mn₃zn_{1-x}sn_xc and mn₃-xcrxznc compounds,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 28, no. 10, pp. 941–945, 2012.
- [171] S. Baran, A. R. Hayyu, Y. Tyvanchuk, and A. Szytuła, “Magnetocaloric performance of re₁₁co₄ln₉ (re= tb, er),” *Phase Transitions*, vol. 96, no. 2, pp. 115–125, 2023.

- [172] P. A. Igoshev, I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, T. H. Chinyaev, and E. O. Yakupov, “Investigation of magnetocaloric effect : Stoner approximation vs dmft,” vol. 1389, no. 1, p. 012083, 2019.
- [173] D. Huang and J. Gao, “Effects of ge substitution for sn on the crystal structure, magnetization, and the magnetocaloric effect of mn₃snc,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 537, p. 168163, 2021.
- [174] F. Saadaoui, R. M’nassri, A. Mleiki, M. Koubaa, N. Chniba Boudjada, and A. Cheikhrouhou, “Studies on the structure, critical behavior and magnetocaloric effect in (labi) srcoo cobaltite,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 28, no. 0, pp. 15500–15511, 2017.
- [175] Y. You, H. Bai, X. Feng, X. Fan, L. Han, X. Zhou, Y. Zhou, R. Zhang, T. Chen, F. Pan, *et al.*, “Cluster magnetic octupole induced out-of-plane spin polarization in antiperovskite antiferromagnet,” *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 6524, 2021.
- [176] J. Zheng, B. Perry, and Y. Wu, “Antiperovskite superionic conductors : a critical review,” *ACS Materials Au*, vol. 1, no. 2, pp. 92–106, 2021.
- [177] D. Fruchart, “Magnetic properties of the metallic perovskite compounds mn₃mx,” *Physica B+ C*, vol. 86, no. 0, pp. 423–425, 1977.
- [178] V. T. N. Huyen, M.-T. Suzuki, K. Yamauchi, and T. Oguchi, “Topology analysis for anomalous hall effect in the noncollinear antiferromagnetic states of mn₃a_n (a= ni, cu, zn, ga, ge, pd, in, sn, ir, pt),” *Physical Review B*, vol. 100, no. 9, p. 094426, 2019.
- [179] J. Yan, Y. Sun, H. Wu, Q. Huang, C. Wang, Z. Shi, S. Deng, K. Shi, H. Lu, and L. Chu, “Phase transitions and magnetocaloric effect in mn₃cu_{0.89}ni_{0.96},” *Acta materialia*, vol. 74, no. 0.
- [180] J. Zemen, Z. Gercsi, and K. Sandeman, “Piezomagnetism as a counterpart of the magnetovolume effect in magnetically frustrated mn-based antiperovskite nitrides,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 2, p. 024451, 2017.
- [181] H. Han, Y. Sun, S. Deng, K. Shi, X. Yuan, J. Ren, S. An, J. Cui, D. Hu, Z. Ma, *et al.*, “Effect of thermal stress on non-collinear antiferromagnetic phase transi-

- tions in antiperovskite mn_3gan compounds with mn_3sbn inclusions,” *Ceramics International*, vol. 48, no. 11, pp. 15200–15206, 2022.
- [182] J. Zemen, E. Mendive-Tapia, Z. Gercsi, R. Banerjee, J. B. Staunton, and K. Sandeman, “Frustrated magnetism and caloric effects in mn-based antiperovskite nitrides : Ab initio theory,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 18, p. 184438, 2017.
 - [183] M. Ikhlas, K. R. Shirer, P.-Y. Yang, A. P. Mackenzie, S. Nakatsuji, and C. W. Hicks, “A tunable stress dilatometer and measurement of the thermal expansion under uniaxial stress of mn_3sn ,” *Applied Physics Letters*, vol. 117, no. 23.
 - [184] E. Liang, Q. Sun, H. Yuan, J. Wang, G. Zeng, and Q. Gao, “Negative thermal expansion : Mechanisms and materials,” *Frontiers of Physics*, vol. 16, no. 5, p. 53302, 2021.
 - [185] S. Tan, C. Gao, C. Wang, T. Zhou, G. Yin, M. Sun, F. Xing, R. Cao, and Y. Sun, “The tunable negative thermal expansion covering a wide temperature range around room temperature in sn, mn co-substituted mn_3znn ,” *Dalton Transactions*, vol. 49, no. 30, pp. 10407–10412, 2020.
 - [186] S. Deng, Y. Sun, L. Wang, Z. Shi, H. Wu, Q. Huang, J. Yan, K. Shi, P. Hu, A. Zaoui, *et al.*, “Frustrated triangular magnetic structures of mn_3znn : applications in thermal expansion,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 44, pp. 24983–24990, 2015.
 - [187] H. Zhao, Y. Sun, Z. Shi, Q. Zhang, Y. Yao, R. Yu, and C. Wang, “Surface activity of antiperovskite manganese nitrides,” *Journal of Materials Research*, vol. 28.
 - [188] M. Mehmood, M. N. Rasul, A. Hussain, M. A. Rafiq, F. Iqbal, A. Manzoor, and M. A. Khan, “Investigation of structural, electronic, elastic, magnetic and thermodynamic properties of antiperovskites xrh_3 ($\text{x} = \text{cd}, \text{ta}, \text{w}, \text{re}, \text{os}, \text{ir}, \text{pt}, \text{au}, \text{hg}, \text{ce}, \text{pr}, \text{nd}, \text{pm}, \text{sm}, \text{eu}, \text{tb}$),” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 649.
 - [189] X. Yan, J. Miao, J. Liu, X. Wu, H. Zou, D. Sha, and X. Cheng, “Negative thermal expansion, electrical and mechanical properties of antiperovskite $\text{mn}_3\text{zn}_{0.5}\text{a}_{0.5}\text{n}$ ($\text{a} = \text{sn}, \text{ag}, \text{ni}$),” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 115, no. 7, pp. 422–426, 2016.

- [190] Y. Toual, A. Azouaoui, S. Mouchou, A. Hourmatallah, N. Benzakour, and K. Bouslykhane, “First principle calculations and monte carlo simulations investigation of structural, electronic, magnetic, elastic and thermoelectric properties of antiperovskites mn_3znx ($x=\text{c}, \text{n}$),” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 35, no. 11, pp. 2453–2464, 2022.
- [191] R. Masrour, A. Jabar, E. Hlil, M. Hamedoun, A. Benyoussef, A. Hourmatallah, A. Rezzouk, N. Benzakour, and K. Bouslykhane, “Ab initio and monte carlo approaches for the magnetocaloric effect in bamno_3 oxide perovskite,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, no. 4, pp. 1083–1088, 2018.
- [192] A. Erchidi Elyacoubi, R. Masrour, A. Jabar, and E. Hlil, “Electronic, magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{la}_2\text{sr}_{\text{mn}_2\text{o}_7}$ bilayer manganite : An ab initio calculations and monte carlo study,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 203, no. 0.
- [193] Y. You, H. Lam, C. Wan, C. Wan, W. Zhu, L. Han, H. Bai, Y. Zhou, L. Qiao, T. Chen, *et al.*, “Anomalous nernst effect in an antiperovskite antiferromagnet,” *Physical Review Applied*, vol. 18, no. 2, p. 024007, 2022.
- [194] D. Fruchart and E. F. Bertaut, “Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese,” *Journal of the physical society of Japan*, vol. 44, no. 3, pp. 781–791, 1978.
- [195] N. Tahiri, S. Dahbi, I. Dani, O. El Bounagui, and H. Ez-Zahraouy, “Magnetocaloric and thermoelectric properties of the perovskite lamno_3 material : A dft study and monte carlo technique,” *Phase Transitions*, vol. 94, no. 11, pp. 826–834, 2021.
- [196] N. Tahiri, S. Dahbi, I. Dani, O. El Bounagui, and H. Ez-Zahraouy, “Magnetic, magnetocaloric and thermoelectric investigations of perovskite lafeo_3 compound : first principles and monte carlo calculations,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1204, no. 0.
- [197] V. Marchenkov, N. Kourov, and V. Y. Irkhin, “Half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors,” *Physics of Metals and Metallography*, vol. 119.
- [198] J. M. K. Al-zyadi, M. A. Nattiq, J. M. Al-Mukh, and K.-L. Yao, “Electronic structure and magnetic properties of the (001),(111) and (110) surfaces of scc with zinc blende structure,” *Solid State Communications*, vol. 314.

- [199] R. Khalladi, H. Labrim, S. Idrissi, S. Mtougui, I. El Housni, S. Ziti, N. El Mekkaoui, and L. Bahmad, “Magnetic properties study of the anti-perovskite mn_3cun compound by monte carlo simulations,” *Solid State Communications*, vol. 290.
- [200] M. Methfessel and A. Paxton, “High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals,” *physical review B*, vol. 40, no. 6, p. 3616, 1989.
- [201] N. Zounmenou, S. Hontinfinde, J. Kple, M. Karimou, and F. Hontinfinde, “Magnetic properties of a spin-7/2 and spin-5/2 core/shell nanowire : a monte carlo study,” *Applied Physics A*, vol. 126, no. 0.
- [202] Q. Zhang, J. Liu, and G. Wei, “Monte carlo simulation of the ising ferromagnetic iron nitride system,” *physica status solidi (b)*, vol. 242, no. 5, pp. 1093–1099, 2005.
- [203] D. Boldrin, F. Johnson, R. Thompson, A. P. Mihai, B. Zou, J. Zemen, J. Griffiths, P. Gubeljak, K. L. Ormandy, P. Manuel, *et al.*, “The biaxial strain dependence of magnetic order in spin frustrated mn_3nin thin films,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 40, p. 1902502, 2019.
- [204] P. Mathé and E. Novak, “Simple monte carlo and the metropolis algorithm,” *Journal of Complexity*, vol. 23, no. 4-6, pp. 673–696, 2007.
- [205] I. Beichl and F. Sullivan, “The metropolis algorithm,” *Computing in Science & Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 65–69, 2000.
- [206] W. Feng, D. Li, W. Ren, Y. Li, W. Li, J. Li, Y. Zhang, and Z. Zhang, “Structural, magnetic and transport properties of $\text{mn}_3.1\text{sn}0.9$ and $\text{mn}_3.1\text{sn}0.9\text{n}$ compounds,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 424, no. 1-2, pp. 315–319, 2006.
- [207] E. Triana-Ramírez, W. Ibarra-Hernandez, and A. Garcia-Castro, “Anionic nickel and nitrogen effects in the chiral antiferromagnetic antiperovskite mn_3nin ,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 21, pp. 14992–14999, 2023.
- [208] J. Zemen, E. Mendive-Tapia, Z. Gercsi, R. Banerjee, J. B. Staunton, and K. Sandeman, “Frustrated magnetism and caloric effects in mn -based antiperovskite nitrides : Ab initio theory,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 18, p. 184438, 2017.
- [209] L. Chu, L. Ding, C. Wang, M. Li, Y. Guo, and Z. Liu, “Unusual electrical transport driven by the competition between antiferromagnetism and ferromagnetism in antiperovskite $\text{mn}_3\text{zn}1-\text{xcoxn}$,” *Materials*, vol. 11, no. 2, p. 286, 2018.

- [210] N. Ennassiri, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, and A. Benyoussef, “Structural, electronic, magnetic, and magnetocaloric properties in metallic antiperovskite compound mn_3gac ,” *Materials Research Bulletin*, vol. 98, no. 0.
- [211] N. Duc, H. Shen, E. Clements, O. Thiabgoh, J. S. Llamazares, C. Sanchez-Valdes, N. Huong, J. Sun, H. Srikanth, and M. Phan, “Enhanced refrigerant capacity and curie temperature of amorphous $\text{gd}_{60}\text{fe}_{20}\text{al}_{20}$ microwires,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 807.
- [212] S. M. Borchani, W. C.-R. Koubaa, and M. Megdiche, “Structural, magnetic and electrical properties of a new double-perovskite lanamnmoo_6 material,” *Royal Society Open Science*, vol. 4, no. 11, p. 170920, 2017.
- [213] S. Ghorai, R. Skini, D. Hedlund, P. Ström, and P. Svedlindh, “Field induced crossover in critical behaviour and direct measurement of the magnetocaloric properties of $\text{la}_{0.4}\text{pr}_{0.3}\text{ca}_{0.1}\text{sr}_{0.2}\text{mno}_3$,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, p. 19485, 2020.
- [214] R. S. Silva Jr, J. Gainza, C. dos Santos, J. E. F. Rodrigues, C. Dejoie, Y. Huttel, N. Biskup, N. M. Nemes, J. L. Martinez, N. S. Ferreira, *et al.*, “Magnetoelastic coupling and cryogenic magnetocaloric effect in two-site disordered gdsrcofe_6 double perovskite,” *Chemistry of Materials*, vol. 35, no. 6, pp. 2439–2455, 2023.
- [215] R. Masrour, A. Jabar, L. Bahmad, E. Hlil, M. Hamedoun, A. Benyoussef, A. Hourmatallah, N. Benzakour, A. Rezzouk, and K. Bouslykhane, “Magnetic properties of mn_3znn anti-perovskite nanoparticles : A monte carlo simulations,” *Journal of Cluster Science*, vol. 32, no. 0.
- [216] M. Nabi and D. C. Gupta, “Study of the magneto-electronic, optical, thermal and thermoelectric applications of double perovskites $\text{ba}_{2-m}\text{tao}_6$ ($m = \text{er, tm}$),” *RSC advances*, vol. 9, no. 28, pp. 15852–15867, 2019.
- [217] A. Otero-de-la Roza and V. Luaña, “Gibbs2 : A new version of the quasi-harmonic model code. i. robust treatment of the static data,” *Computer Physics Communications*, vol. 182, no. 8, pp. 1708–1720, 2011.
- [218] M. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, “Gibbs : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic debye model,” *Computer Physics Communications*, vol. 158, no. 1, pp. 57–72, 2004.

- [219] A. Mentefa, F. Z. Boufadi, M. Ameri, F. Gaid, L. Bellagoun, A. A. Odeh, and Y. Al-Douri, “First-principles calculations to investigate structural, electronic, elastic, magnetic, and thermodynamic properties of full-heusler rh₂mnz (z= zr, hf),” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 34, no. 0.
- [220] J. E. Hamdaoui, M. Kria, K. Lakaal, M. El-Yadri, E. M. Feddi, L. P. Rejas, L. M. Pérez, P. Díaz, M. E. Mora-Ramos, and D. Laroze, “Ab initio study of carrier mobility, thermodynamic and thermoelectric properties of kesterite cu₂zn₄s₄,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 21, p. 12785, 2022.
- [221] J. Ranninger, “Lattice thermal conductivity,” *Physical Review*, vol. 140, no. 6A, p. A2031, 1965.