ROYAUME DU MAROC
Université Mohammed V - RABAT -
جامعة محمد الخامس – الرباط –
Faculté des sciences
كلية العلوم
CENTRE D'ÉTUDES DOCTORALES - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 4057

THESE

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

Structure de Recherche : Physique des Hautes Énergies-Modélisation et Simulation
Discipline : Physique
Spécialité : Énergétique et Physique des Matériaux

Présentée et soutenue le : 15 / 02 / 2025 par :

Abderrahmane EL GHAZRANI

Contribution à l'évaluation des performances de matériaux magnétiques de type cœur-coquille pour leur application en réfrigération magnétique

JURY

Sanaa EL FILALI	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'Sick - Casablanca	Présidente
Mohamed BENNAI	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'Sick - Casablanca	Rapporteur/Examinateur
Ahmed RTIBI	MCH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/Examinateur
El Mehdi SALMANI	MCH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Anouar ELIDRYSY	Dr, Université Hassan II, Ecole Normale Supérieure - Casablanca	Invité
Said HARIR	PES, CRMEF de Casablanca-Settat	Co-Directeur de thèse
Lalla Btissam DRISSI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Directrice de Thèse

Année Universitaire : 2024/2025

« The aim of simulations is not to provide better 'curve fitting' to experimental data than does analytic theory. The goal is to create an understanding of physical properties and processes which is as complete as possible, making use of the perfect control of 'experimental' conditions in the 'computer experiment' and of the possibility to examine every aspect of system configurations in detail.»

David P. Landau & Kurt Binder

Dédicace

Je dédie ce travail

- *À ma très chère maman*
- *À l'âme de mon père*
- *À mes quatre sœurs*
- *À ma grande famille*
- *À mes chers amis*
- *À tous ceux qui me sont chers*
- *À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin*

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été élaboré au sein du Laboratoire de la Physique des Hautes Énergies – Modélisation et Simulation (LPHE–MS) du département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, avec le concours de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Bien évidemment, cette thèse n'est pas issue d'un effort individuel, pourtant, c'est le fruit des contributions significatives de plusieurs personnes dont le moment opportun est arrivé pour leur rendre hommage.

Mes remerciements et ma profonde gratitude vont en premier lieu à ma directrice de thèse, Madame **Lalla Btissam DRISSI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat. Je voudrais la remercier de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et de m'avoir confié ce projet de recherche. Je la remercie chaleureusement pour son encadrement doté de la rigueur scientifique, de la motivation, de la compréhension, du suivi régulier, mais aussi d'une grande gentillesse et d'une patience inégalée. Je la remercie aussi pour son accompagnement tout au long de l'élaboration de ce travail de thèse, pour son soutien et pour ses conseils et directives avisés qui reflètent sa grande expérience en recherche scientifique, sa sagesse, sa perspective claire et sa vision clairvoyante.

Un énorme merci va également à mon co-directeur de thèse, Monsieur **Said HARIR**, Professeur de l'enseignement supérieur au Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation de Casablanca–Settat. Je lui serai toujours reconnaissant pour son temps précieux, son suivi continu et son dévouement à mon projet de recherche, ainsi que pour les énormes connaissances qu'il a généreusement partagées avec moi. Mais surtout, pour ses encouragements sincères, ses remarques pertinentes, ses critiques constructives et sa méthodologie de travail et de réflexion inspirante qui m'ont permis de m'épanouir dans le monde de la recherche scientifique.

Je tiens particulièrement à remercier beaucoup Madame **Sanaa EL FILALI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences Ben M'Sick à Casablanca, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

De même, je voudrais remercier Monsieur **Mohamed BENNAI**, Professeur de l'enseignement

supérieur à la Faculté des Sciences Ben M'Sick à Casablanca, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie très sincèrement Monsieur **Ahmed RTIBI**, Maître de conférence habilité au sein de la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail. Veuillez recevoir, Professeur, l'expression de ma profonde gratitude.

Un grand merci à Monsieur **El Mehdi SALMANI**, Maître de conférence habilité à la faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Veuillez recevoir, Professeur, l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie énormément Docteur **Anouar ELIDRYSY** à l'École Normale Supérieure de Casablanca d'accepter l'invitation de participer à ma soutenance de thèse et de m'avoir accordé de nombreux conseils le long de cette thèse. Un grand merci pour votre aide, votre gentillesse et votre disponibilité.

Résumé

La réfrigération magnétique présente une technologie compacte, silencieuse et efficiente pour la production du froid. Néanmoins, des défis majeurs restent à relever en la matière, notamment ceux liés à la disponibilité de matériaux ayant un effet magnétocalorique (EMC) géant, à la source du champ magnétique et à la conception du système de réfrigération. À cet égard, nous avons contribué, au cours de cette thèse, à l'investigation des propriétés magnétiques des systèmes cœur-coquille en nous appuyant sur les modèles de spin d'Ising et de Heisenberg en effectuant des simulations Monte Carlo. Nous avons abouti à ce que ces systèmes présentent des propriétés étonnantes, telles que le phénomène de compensation et l'existence de divers types de comportements dans la nomenclature de Néel. Nous avons également évalué les propriétés thermodynamiques et magnétocaloriques de ces systèmes. Après avoir tracé les diagrammes de l'état fondamental, nous avons procédé au calcul de la variation isotherme de l'entropie, qui présente la caractéristique principale pour évaluer l'EMC, là où on a trouvé que cette grandeur présente des valeurs maximales étalées sur de larges intervalles de températures. Nous avons évalué également l'influence de l'interaction d'échange à l'interface et du champ cristallin sur les grandeurs calculées. Ainsi, nos résultats ont contribué à l'investigation et à l'évaluation des performances des matériaux magnétiques de type cœur-coquille pour leur application en réfrigération magnétique.

Mots clés : Simulation Monte Carlo, nanoparticules magnétiques cœur–coquille, modèle d'Ising, modèle de Heisenberg, diagrammes de phases magnétiques, effet magnétocalorique, réfrigération magnétique.

Abstract

Magnetic refrigeration offers a compact, quiet, and efficient technology for cold production. Nevertheless, major challenges remain in this field, including those related to the availability of materials with a giant magnetocaloric effect (MCE), the source of the magnetic field, and the design of the refrigeration system. In this respect, we have contributed during this thesis to the investigation of the magnetic properties of core-shell systems based on Ising and Heisenberg spin models by performing Monte Carlo simulations. We found that these systems exhibit surprising properties, such as the phenomenon of compensation and the existence of various types of behavior in the Néel nomenclature. We also evaluated the thermodynamic and magnetocaloric properties of these systems. After plotting the ground-state diagrams, we proceeded to calculate the isothermal variation of entropy, the main feature for evaluating the MCE, where this quantity was found to exhibit maximum values spread over wide temperature intervals. We have also evaluated the influence of the exchange interaction at the interface and the crystal field on the calculated quantities. Our results have thus contributed to the investigation and evaluation of the performances of core-shell magnetic materials for their application in magnetic refrigeration.

Keywords : Monte Carlo Simulation, Core–shell magnetic nanoparticles, Ising model, Heisenberg model, Magnetic phase diagrams, Magnetocaloric effect, Magnetic refrigeration.

Table des figures

I.1 Modèle atomique de Bohr 16
I.2 Quantification spatiale dans le cas de la sous-couche d, $l = 2, m = -2, \ldots, 2$ 18
I.3 Interaction dipôle-dipôle 19
I.4 (a) Aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H et (b) susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T pour un système diamagnétique. . . 26
I.5 Fonction de Langevin et son approximation linéaire au voisinage de zéro. 28
I.6 Loi de Curie 29
I.7 Variation de l'aimantation spontanée d'un système ferromagnétique typique. 31
I.8 Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux antiferromagnétiques. $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ correspondent respectivement à un champ magnétique appliqué parallèle et perpendiculaire aux spins atomiques. 34
I.9 Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux ferrimagnétiques. 36
I.10 Principaux types de variations thermiques de l'aimantation pour un matériau ferrimagnétique 36

II.1 Structure cubique à faces centrées avec trois directions cristallographiques importantes 39
II.2 Distribution des moments magnétiques au sein du cristal et près de la surface dans le plan XZ 43
II.3 Rotation des spins à travers la paroi de Bloch (a) et celle de Néel (b) 44
II.4 Énergie de mur de domaines en fonction de l'épaisseur du film pour la paroi de Néel (courbe a) et la paroi de Bloch (courbe b). 45
II.5 Cycle d'hystérésis avec les points notables 47
II.6 Variation de la coercivité H_C en fonction du diamètre des particules avec la répartition des tailles 48

II.7 Courbes $S = f(T)$ typiques d'un matériau ferromagnétique correspondantes à deux champs magnétiques différents H_1 et H_2 avec $(H_1 < H_2)$. 52
II.8 Cycle de Brayton idéal de réfrigération magnétique avec régénération tracé sur un diagramme $(S - T)$. 53
II.9 Schéma d'un système de réfrigération magnétique à régénérateur actif 54
II.10 Schémas montrant les quatre phases opérationnelles de base du processus AMR selon le cycle de Brayton 55
II.11 Différentes géométries des systèmes AMR ; (a) AMR à plaques perforées, (b) AMR à plaques parallèles, (c) AMR en forme de fils et (d) AMR à garnissage 56
II.12 (a) Photographie du dispositif AMR danois montrant les vannes du côté chaud et du côté froid et (b) le régénérateur installé dans l'espace magnétisé entre les deux cylindres 57
II.13 Deux cylindres concentriques quadripolaires de Halbach. 57
II.14 (a) Un quart de la conception de l'aimant et (b) la densité de flux en fonction de la position dans la direction z, au milieu de l'entrefer de l'aimant à deux angles ; l'un correspond à une valeur maximale et l'autre à une valeur minimale du champ. . . . 58
II.15 Données d'aimantation typiques obtenues par des mesures isothermes, la flèche indique le sens d'augmentation de la température 62
II.16 Variations typiques de l'aimantation M (a) et de l'EMC ΔT_{ad} (b) en fonction de la température selon le type de la transition de phase. 66

III.1 Diagramme de phase liquide-gaz dans le plan (P, ρ) 70
III.2 Courbes $M = f(H)$ pour (a) $T < T_C$, (b) $T = T_C$ et (c) $T > T_C$ 72
III.3 Diagramme de phase d'un système ferromagnétique dans le plan (H, T). 73
III.4 Diagramme de phase du modèle de Blume-Capel dans le plan (T, Δ) 83
III.5 Représentation graphique de la condition d'acceptation de la transition dans l'algorithme de Métropolis. 87
III.6 Illustration schématique des trois types distincts de mouvements : (a) renversement du spin, (b) rotation dans un cône et (c) rotation aléatoire 89

IV.1 Aimantation m en fonction de la température normalisée T/J obtenue par (a) FCA et (b) MCS pour différentes valeurs de h avec $a = 1$ et $b = 0$. 95
IV.2 Susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température normalisée T/J obtenue par (a) FCA et (b) MCS pour différentes valeurs de h avec $a = 1$ et $b = 0$. 95

IV.3 Courbes d'aimantation en fonction de h obtenues par FCA et MCS. (a) cas ferromagnétique ; $T/J < T_C/J$ et (b) cas paramagnétique ; $T/J > T_C/J$ avec $a = 1$ et $b = 0$. . . . 96
IV.4 Aimantation m et susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température normalisée T/J obtenues par FCA et MCS pour différentes valeurs de a pour $h = 0$. . . . 97
IV.5 Variation de T_C en fonction de a pour $h = 0$ et $h = 2$ tracée selon FCA et MCS. 98
IV.6 Diagramme de phase dans le plan(T, h) pour différents J'' avec $a = 1$. 99
IV.7 Diagramme de phase dans le plan(T, J'') pour différents h avec $a = 1$. 100
IV.8 Diagramme de phase dans le plan(T, J'') pour différents a avec $h/J = 1$. 100
IV.9 Diagramme de phase dans le plan (T, h) pour différents a avec $J'' = J/2$. 101
IV.10 Schémas de différentes structures de nanoparticules cœur–coquille : (a) cœur–coquille simple, (b) cœur-multi-coquilles, (c) cœur–coquille polyédrique, (d) cœur–coquille poreuse, (e) cœur–coquille creuse, (f) cœur-double-coquille creuse, (g) cœur–coquille mobile, (h) nanoparticules à cœurs multiples, (i) cœur–coquille de forme irrégulière et (j) cœur–coquille en bâtonnet. 104
IV.11 Schéma de procédure de la fabrication de la nanoparticule cœur–coquille α-Fe_2O_3–Ag–SiO_2–SnO_2. 105
IV.12 Schéma de principe de la technique de pyrolyse par pulvérisation 108
IV.13 (a) Vue de face et (b) Vue de côté de la section transversale de la nanoparticule cœur–coquille sphérique avec un diamètre d = 10 nm. 110
IV.14 Aimantation en fonction de la température pour (a) $J_{int}/J_{sh} = -2,5$, (b) $J_{int}/J_{sh} = -0,1$ et (c) $J_{int}/J_{sh} = 2,5$ avec différentes valeurs de J_c/J_{sh}. 111
IV.15 Susceptibilité magnétique pour (a) $J_{int}/J_{sh} = -2,5$ et $J_c/J_{sh} = 5$, (b) $J_{int}/J_{sh} = 2,5$ et $J_c/J_{sh} = 1$ et (c) $J_{int}/J_{sh} = 2,5$ et $J_c/J_{sh} = 5$. 113
IV.16 Aimantations partielles de la nanoparticule cœur–coquille avec (a) $J_{int}/J_{sh} = -2.5$ et $J_c/J_{sh} = 5$, (b) $J_{int}/J_{sh} = 2.5$ et $J_c/J_{sh} = 1$, et (c) $J_{int}/J_{sh} = 2.5$ et $J_c/J_{sh} = 5$. 114
IV.17 Diagramme de phase dans le plan (T, J_c/J_{sh}) calculé pour une valeur fixe de l'interaction d'échange à l'interface $J_{int}/J_{sh} = -2.5$. 115
IV.18 Aimantation en fonction de la température pour le fer (a) et le nickel (b). 116
IV.19 (a) Aimantations totale et partielles et (b) susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la nanoparticule Fe–Ni avec $J_{int} = -5 \times 10^{-21}$ J/lien. 117
IV.20 (a) Aimantations totale et partielles et (b) susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la nanoparticule Fe–Ni avec $J_{int} = 5 \times 10^{-21}$ J/lien. 118

IV.21 Diagrammes de phase de l'état fondamental pour (a) le modèle J_{int} avec $h = \Delta = 0$, (b) le modèle $J_{int} - \Delta$ avec $h = 0$, (c) le modèle $h - J_{int}$ avec $\Delta = 0$, (d) le modèle $h - \Delta$ avec $J_{int} = 0$ et (e) le modèle $h - \Delta$ avec $J_{int}/J = -1,5$. 125

IV.22 (a) Aimantation totale M pour $J_{\text{int}} = -5;\ -1;\ -0,1;\ 0,1;\ 1$ et 5, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_{σ} pour $J_{\text{int}} = \pm 0,1$ et (c) susceptibilité magnétique χ pour $J_{\text{int}} = \pm 0,1$ en fonction de la température avec $h = \Delta = 0$. 130

IV.23 (a) Aimantation totale M, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_{σ} et (c) susceptibilité magnétique χ pour $h = 0;\ 0,2$ et 1, $J_{\text{int}} = 1$ et $\Delta = 0$ en fonction de la température. . . . 131

IV.24 (a) Aimantation totale M, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_{σ} et (c) susceptibilité magnétique χ pour $\Delta = -2,5;\ -1,85$ et 1, $J_{\text{int}} = 0,2$ et $h = 0$ en fonction de la température. 132

IV.25 (a) Aimantation totale M, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_{σ} et (c) susceptibilité magnétique χ pour $\Delta = -2,5;\ -1,85$ et 1, $J_{\text{int}} = -1$ et $h = 0$ en fonction de la température. 133

IV.26 Températures critiques et de compensation en fonction de (a) champ externe h avec $J_{int} = 1$ et $\Delta = 0$, (b) champ cristallin Δ avec $J_{int} = 0.2$ et $h = 0$ et (c) champ cristallin Δ avec $J_{int} = -1$ et $h = 0$. 134

IV.27 (a) Chaleur spécifique $C_m(T,h)$ et (b) entropie magnétique $S_m(T,h)$ en fonction de la température avec $h = 0;\ 0,5;\ 4$ et 8. 135

IV.28 Variation isotherme d'entropie $-\Delta S_m$ en fonction de la température pour différentes valeurs de Δh. 136

IV.29 Dépendance de $-\Delta S_m^{\text{Max}}$ en Δh. 137

IV.30 (a) Chaleur spécifique magnétique $C_m(T,h)$ et (b) entropie magnétique $S_m(T,h)$ en fonction de la température avec $h = 0$ et $\Delta = -2,5;\ -1,85;\ 1$ et 12. 138

IV.31 Variation isotherme de l'entropie $-\Delta S_m$ en fonction de la température pour différentes valeurs de Δ avec $\Delta h = 1$. 138

IV.32 Variations des $-\Delta S_m^{\text{Max}}$ et de leurs T^{Max} correspondantes en fonction du champ cristallin Δ pour $\Delta h = 1$. 139

Table des matières

Dédicace **i**

Remerciements **ii**

Résumé **iv**

Abstract **v**

Table des figures **vi**

Introduction générale **1**

I Phénomènes magnétiques et origines du magnétisme dans les matériaux **6**

I.1 Principes fondamentaux de l'électromagnétisme classique 7

I.1.1 Effet magnétostatique 7

I.1.2 Induction électromagnétique 9

I.1.3 Force de Lorentz 10

I.1.4 Équations de Maxwell 12

I.2 Origines quantiques du magnétisme et interactions magnétiques fondamentales . . 15

I.2.1 Magnétisme orbital 15

I.2.2 Moment magnétique de spin 16

I.2.3 Quantification du moment cinétique orbital 17

I.2.4 Interaction dipolaire 18

I.2.5 Interaction d'échange 19

I.3 Classification des matériaux magnétiques 25

I.3.1 Diamagnétisme 25

I.3.2 Paramagnétisme 27

I.3.3 Ferromagnétisme 30

I.3.4 Antiferromagnétisme . . . 32
I.3.5 Ferrimagnétisme . . . 34

II Propriétés magnétiques fondamentales et refroidissement magnétique 37

II.1 Anisotropie magnétique . . . 38
II.1.1 Anisotropie magnétocristalline dans les cristaux cubiques . . . 38
II.1.2 Anisotropie magnétocristalline dans les cristaux hexagonaux . . . 39
II.1.3 Autres types d'anisotropies . . . 40
II.2 Propriétés magnétiques dynamiques . . . 41
II.2.1 Structure des domaines magnétiques . . . 41
II.2.2 Types de parois de domaines . . . 44
II.2.3 Déplacement des parois de domaines et cycle d'hystérésis . . . 45
II.2.4 Effet de taille des particules fines sur la coercitivité magnétique . . . 47
II.3 Effet magnétocalorique (EMC) pour la réfrigération magnétique . . . 50
II.3.1 Généralités sur l'EMC . . . 50
II.3.2 Caractérisation de l'EMC pour la réfrigération magnétique . . . 51
II.3.3 Formalisme de l'EMC . . . 58
II.3.4 Méthodes de calcul . . . 61
II.3.5 EMC et transition de phase . . . 65

III Modélisation et simulation des transitions de phase magnétiques 68

III.1 Transitions de phase et phénomènes critiques . . . 69
III.1.1 Transitions de phase . . . 69
III.1.2 Grandeurs magnétiques et thermodynamiques . . . 74
III.1.3 Exposants critiques et universalité . . . 77
III.1.4 Théorie de Landau sur les transitions de phase . . . 78
III.2 Modèles théoriques des systèmes magnétiques . . . 80
III.2.1 Modèle d'Ising . . . 80
III.2.2 Modèle de Potts . . . 81
III.2.3 Modèle de Blume-Capel . . . 82
III.2.4 Modèle de Heisenberg . . . 83
III.3 Simulation Monte Carlo et algorithmes de calcul . . . 84
III.3.1 Aperçu sur la méthode Monte Carlo . . . 84
III.3.2 Formalisme de la méthode . . . 85
III.3.3 Algorithme de Metropolis . . . 87

III.3.4 Algorithme de Hinzke-Nowak 88

IV Contributions : Propriétés magnétiques, thermodynamiques et magnétocaloriques des matériaux cœur–coquille **90**

IV.1 Contribution I : Critical Properties of 2D Anisotropic Ising Model with More Than Nearest Neighbor Interaction, SPIN, 12(02) 2250010 (2022). 91

IV.1.1 Modèle d'Ising 2D anisotrope avec les seconds proches voisins 91

IV.1.2 Méthodes de calcul 92

IV.1.3 Propriétés critiques 94

IV.2 Contribution II : Compensation behavior in (Fe–Ni) core–shell nanostructures : Heisenberg Monte Carlo simulations, J. Stat. Mech. : Theory Exp., 2023(3), 033209 (2023). 101

IV.2.1 Généralités sur les nanostructures cœur–coquille 103

IV.2.2 Propriétés critiques et comportement de compensation de la nanoparticule cœur–coquille sphérique 109

IV.2.3 Application à la nanoparticule cœur–coquille (Fe–Ni) 115

IV.3 Contribution III : Magnetic and magnetocaloric properties of a 2D core–shell Ising system using Monte Carlo calculations, Solid State Commun., 390, 115579 (2024). . . 119

IV.3.1 Système cœur–coquille d'Ising bidimensionnel sur un réseau carré 121

IV.3.2 Diagrammes de phase de l'état fondamental 123

IV.3.3 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques 128

Conclusion générale **141**

Bibliographie **144**

Introduction générale

Le monde voit une augmentation accélérée de la consommation énergétique due à l'expansion démographique rapide, à l'amélioration des conditions de vie et à la croissance économique, entre autres. Et comme l'approvisionnement énergétique mondial est assuré actuellement en quasi-totalité par les énergies fossiles, il a été prévu que, dans quelques décennies, le monde atteindra une situation où l'utilisation de ces sources d'énergie ne pourra plus suivre le rythme de cette consommation croissante, et elle sera donc incapable de répondre à la demande mondiale en énergie. Cette menace est due au fait que ces énergies traditionnelles sont épuisables ; c'est-à-dire qu'après un certain nombre d'années, toute la réserve mondiale du charbon, du gaz naturel, du pétrole et de leurs dérivées va s'exténuer. D'autre part, une utilisation irrationnelle et mal guidée des ressources d'énergies fossiles est dommageable du point de vue écologique en raison des gaz à effet de serre qu'elles produisent et qui sont responsables en premier lieu de la déplétion de la couche d'ozone.

La solution à cette problématique énergétique mondiale peut se résumer en deux axes majeurs : le renvoi de l'approvisionnement énergétique vers les ressources d'énergie renouvelables d'une part, et l'adoption de l'efficacité énergétique dans tous les secteurs économiques d'autre part. La première solution consiste au développement, à la promotion et à l'extension du rayon d'utilisation des technologies nouvelles de production de l'énergie qui permettent d'extraire de l'énergie à partir des ressources naturelles écologiques et abondantes telles que le soleil et le vent. Quant à la deuxième solution, elle s'articule sur l'utilisation rationalisée et le bon management de l'énergie, et elle implique également l'utilisation des systèmes énergétiques plus performants, plus économes, et plus innovants, que ce soit au niveau industriel, domestique ou tertiaire.

Dans ce contexte, la réfrigération magnétique présente une alternative aux systèmes de réfrigération conventionnels utilisant les pompes à chaleur fonctionnant à base des cycles thermodynamiques de compression/détente d'un fluide frigorigène afin de transférer l'énergie thermique d'un environnement de basse température (source froide) vers un autre de haute température (source chaude). À la différence de ces systèmes traditionnels, la réfrigération magnétique présente une

technologie compacte, silencieuse, respectueuse de l'environnement (exempte de fluides frigorigènes destructeurs de la couche d'ozone comme les chlorofluorocarbures (CFCs) ou ceux qui possèdent un potentiel global de réchauffement climatique (Global Warming Potential (GWP) en anglais) élevé tels que les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs)) et surtout moins énergivore [1–3]. Sa mise en œuvre se fait principalement selon le cycle thermodynamique de Brayton comportant deux isobares et deux isentropiques pour les gaz, et deux adiabatiques et deux iso-champs pour les matériaux magnétiques [1, 4]. Par ailleurs, son développement nécessite la collaboration et la synergie entre plusieurs disciplines de la physique, dont notamment le magnétisme, la thermodynamique, la thermique et la mécanique des fluides, afin de réaliser un système de réfrigération à l'état solide efficient et compétitif régissant à la fois une conception ingénieuse, un mécanisme approprié pour la source de champ magnétique, de préférence avec un réseau d'aimants permanents, et la disponibilité en grandes quantités de matériaux magnétocaloriques performants.

Les performances des matériaux magnétiques constituent un des facteurs majeurs sur lesquels s'articule cette technologie. Ainsi, pour qu'un matériau ferromagnétique puisse être utilisé en tant que réfrigérant à l'état slide, il doit avoir une faible capacité calorifique, un cycle d'hystérésis étroit (matériau ferromagnétique doux), mais essentiellement un effet magnétocalorique (EMC) important [3, 5]. L'EMC peut être défini comme une augmentation de la température du matériau ferromagnétique une fois soumis à un champ magnétique. Cet effet, découvert par Pierre Weiss et August Piccard en 1917, est maximal au voisinage de la température critique du matériau, i.e., la température où le matériau passe d'un état magnétique ordonné à un état désordonné [6, 7]. Une autre exigence découle de ce fait ; c'est que le matériau magnétique doit avoir une température critique proche de la température de fonctionnement du système de réfrigération (généralement la température ambiante). À titre d'exemple, le fer ayant une température de Curie d'environ 770 °C ne peut pas être utilisé dans un climatiseur domestique. En revanche, même le gadolinium pur ne peut pas être utilisé dans une telle installation, même si sa température critique est de 19 °C, et ceci est à cause de son coût assez élevé, car il est classé parmi les terres rares.

Physiquement, l'EMC est une manifestation de la variation d'entropie magnétique au sein du matériau. Partant, la meilleure grandeur permettant la caractérisation de l'EMC est la variation isotherme de l'entropie [5, 8]. Par conséquent, un matériau ayant un EMC important est celui qui subit une variation isotherme considérable de l'entropie pour un champ magnétique faible. Une telle caractéristique se présente dans des matériaux qui subissent des transitions de phase magnétiques du premier ordre ou des transitions magnéto-structurelles tels que les composés intermétalliques [3] et les alliages de Heusler [8]. Pourtant, ces catégories de matériaux présentent des difficultés opérationnelles dues à leur comportement spécial et à leur toxicité éventuelle, et

de plus, même pour les matériaux qui subissent une transition de phase aux alentours de la température ambiante, une fois mis en service, il y aura toujours une dérive de la température de fonctionnement, ce qui réduit par la suite leur performance, et par conséquent, le réfrigérant devrait avoir un EMC considérable sur une large plage de température autour de la température de fonctionnement [3, 5, 9].

Dès lors, le problème du choix de matériau à intégrer dans un dispositif de réfrigération magnétique prend plusieurs dimensions. La meilleure solution est donc de fabriquer des matériaux magnétiques composites ou des matériaux avec des structures hétérogènes telles que les empilements multicouches et les systèmes de type cœur-coquille, en tenant compte des autres critères que nous venons de mentionner, i.e., la non-toxicité et l'abondance. De telles combinaisons, constituées de nombreux matériaux, montrent, le plus souvent, des transitions de phases magnétiques qui sont réparties sur une large plage de température [5, 10].

En outre, pour développer une combinaison (de matériaux magnétiques) favorable en matière de l'EMC, on doit mettre ensemble trois éléments principaux :

Premièrement, une connaissance approfondie des lois fondamentales du magnétisme, notamment la loi de Biot et Savart, la force de Lorentz et, plus généralement, les équations de Maxwell. Ces lois nous permettent de comprendre le mécanisme selon lequel un champ magnétique peut être créé par le biais d'un courant électrique et de prédire le comportement d'un flux magnétique traversant une surface ou un volume. Il est à noter également qu'en plus du succès de telles lois dans la description du magnétisme à l'échelle macroscopique, leur application à l'échelle atomique permet de décrire, d'une façon satisfaisante, des phénomènes assez complexes tels que la susceptibilité magnétique négative dans les matériaux diamagnétiques et les domaines de fermeture qui apparaissent dans les substances ferromagnétiques.

Deuxièmement, la maîtrise des interactions magnétiques à l'échelle atomique, qu'elles soient d'origine électrostatique ou quantique, comme l'interaction dipolaire et l'interaction d'échange. Ce qui nous permet d'expliquer les différentes classes d'ordre magnétique dans les matériaux et d'avoir un aperçu en profondeur de leurs propriétés, telles que l'anisotropie, les domaines magnétiques et les effets liés à la température et à la taille. De plus, c'est sur la base de la compréhension de ces interactions que le comportement des structures nouvellement conçues peut être prédit.

Et troisièmement, d'être familier avec les théories relevant de la physique statistique, qui donnent des explications physiques et des formulations mathématiques aux phénomènes de transitions de phases d'une part, et les expressions des grandeurs magnétiques et thermodynamiques et les relations qui les lient d'autre part, ainsi que les modèles proposés en la matière et leurs méthodes de résolution.

Et compte tenu de leur diversité et de leur ingénuité, les techniques expérimentales permettent une investigation assez complète et exhaustive des propriétés magnétiques des matériaux au niveau microscopique aussi bien qu'au niveau macroscopique. Pourtant, les ressources financières et humaines qu'impliquent ces techniques les rendent très limitées. En contrepartie, les méthodes de calcul phénoménologiques et les simulations numériques présentent ainsi un outil moins onéreux, plus accessible et fiable pour la prévision des performances des systèmes magnétiques. À cet effet, le point de départ d'une simulation numérique est, avant tout, le modèle mathématique. Ainsi, plusieurs modèles ont été proposés pour étudier le magnétisme dans les matériaux, notamment les modèles d'Ising et de Heisenberg qui ont montré un grand succès dans ce domaine [11–14]. Ensuite, les méthodes de calcul sont divisées en deux catégories : analytiques, telles que l'approximation du champ moyen, l'approximation des amas finis et la théorie du champ effectif, entre autres [15,16], et stochastiques, notamment la simulation de Monte Carlo basée sur l'échantillonnage par importance, qui est considérée comme l'une des techniques les plus utilisées à cet égard [14,17,18].

À la lumière de cette discussion, la présente thèse de doctorat présente une contribution à l'étude des propriétés de matériaux magnétiques ayant une structure de type cœur-coquille dans une perspective d'évaluation de leurs performances afin d'être utilisés comme des réfrigérants magnétiques. Ce manuscrit est étalé sur quatre chapitres en plus d'une conclusion générale. Nous avons consacré le premier chapitre aux lois régissant les phénomènes magnétiques aussi bien que les interactions fondamentales permettant d'expliquer le caractère magnétique dans certains matériaux. Dans le deuxième chapitre, nous avons introduit quelques propriétés que possèdent les matériaux magnétiques et les formalismes associés, notamment en ce qui est de l'effet magnétocalorique. Dans le troisième, nous avons présenté l'essentiel des théories et des modèles proposés pour la description des transitions de phase avant de passer à une illustration brève de la méthode de Monte Carlo et des algorithmes qu'on a adoptés pour générer nos résultats. Quant à ces derniers, nous les avons rassemblés dans le quatrième chapitre. En ce qui est de la conclusion générale, elle comporte les conclusions principales que nous avons pu tirer de cette étude ainsi que quelques perspectives.

En ce qui suit, nous citons les publications et les communications scientifiques réalisées au cours de l'élaboration de cette thèse :

– Liste des publications :

• Critical Properties of 2D Anisotropic Ising Model with More Than Nearest Neighbor Interaction, SPIN, 12(02) 2250010 (2022).

• Compensation behavior in (Fe–Ni) core–shell nanostructures : Heisenberg Monte Carlo simulations, J. Stat. Mech. : Theory Exp., 2023(3), 033209 (2023).

• Magnetic and magnetocaloric properties of a 2D core-shell Ising system using Monte Carlo calculations, Solid State Commun., 390, 115579 (2024).

– Liste des communications :

• "Atomistic simulations for magnetic core-shell materials" (communication par affiche), présentée lors des Journées Nationales des Doctorants et Jeunes Chercheurs JNDJC 2021, organisées du 15 au 17 juillet 2021 à la Faculté des Sciences de Rabat.

• "Simulations Monte Carlo du modèle d'Ising 2D et 3D anisotrope", présentée lors des Journées Doctoriales de la Faculté des Sciences de Rabat, organisées du 19 au 21 juillet 2022 à la Faculté des Sciences de Rabat.

• "Propriétés magnétiques des nanoparticules de type cœur-coquille à l'aide du modèle de Heisenberg", présentée lors des Journées Nationales des Doctorants et Jeunes Chercheurs JNDJC 2022, organisées du 24 au 26 novembre 2022 à la Faculté des Sciences de Rabat.

• "Modèle d'Ising et modèle de Heisenberg pour l'extraction des propriétés magnétiques statiques : Simulations Monte Carlo", présentée lors de la conférence internationale NANOSMAT Mediterranean 2022, organisée du 15 au 17 décembre 2022 à la Faculté des Sciences Appliquées de Ait Melloul.

• "Propriétés magnétiques des nanostructures cœur-coquille (Fe–Ni) : Simulations Monte Carlo sur le modèle de Heisenberg", présentée lors des Journées Doctoriales de la Faculté des Sciences de Rabat, organisées du 15 au 20 mai 2023 à la Faculté des Sciences de Rabat.

• "Étude des propriétés magnétocaloriques d'un système d'Ising 2D cœur-coquille à l'aide de calculs de Monte Carlo", présentée lors des Journées Nationales des Doctorants et Jeunes Chercheurs JNDJC 2023, organisées les 21 et 22 juillet 2023 à la Faculté des Sciences de Rabat.

• "Compensation behavior in (Fe–Ni) core–shell nanostructures - Heisenberg Monte Carlo simulations" (communication par affiche), présentée lors du séminaire international International Workshop on Artificial Intelligence and Advanced Materials for Green Energy and Sustainable Environment, organisé les 11 et 12 juin 2024 à l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques et la Faculté des Sciences de Rabat.

• "Magnetic and magnetocaloric properties of a 2D core-shell Ising system using Monte Carlo calculations", présentée lors des Journées Doctoriales de la Faculté des Sciences de Rabat, organisées du 1 au 6 juillet 2024 à la Faculté des Sciences de Rabat.

Chapitre I

Phénomènes magnétiques et origines du magnétisme dans les matériaux

Depuis longtemps, les scientifiques avaient été préoccupés par les matériaux magnétiques et ils ont essayé d'investiguer leurs propriétés exceptionnelles, et notamment dans les deux derniers siècles, là où les investigations sont devenues plus intenses de par l'évolution des techniques expérimentales et des méthodes de recherche. En outre, l'exploration de telles propriétés a atteint sa pointe avec l'avènement de la mécanique quantique à l'aube du XX^{e} siècle. Cette discipline a apporté de nouvelles théories et des modèles inédits pour la description des phénomènes physiques, dont notamment celles portant sur l'origine du magnétisme.

Dans le présent chapitre, nous présentons l'état de l'art des théories décrivant le magnétisme, ses origines et les interactions associées. Dans la première section, nous aborderons le magnétisme selon une approche classique, en détaillant les équations régissant les phénomènes électromagnétiques dans les cas statique et dynamique à l'échelle macroscopique. Dans la seconde, une inspection des origines du magnétisme à l'échelle atomique sera présentée en faisant recours aux formalismes quantiques. Quant à la troisième, nous donnons une énumération englobant les classes de matériaux magnétiques les plus intéressants dans le cadre de la théorie du champ moléculaire.

I.1 Principes fondamentaux de l'électromagnétisme classique

I.1.1 Effet magnétostatique

Un dipôle magnétique a la faculté de produire un flux magnétique. Ce dernier représente, selon la description classique, le nombre de lignes de champ passant par une unité de surface normale à ces lignes. Ce flux magnétique est responsable des forces d'attraction et de répulsion observées entre les pôles des aimants ; si on considère deux pôles magnétiques ponctuels caractérisés par leurs forces magnétiques (moments magnétiques) de modules m_1 et m_2 (en weber Wb, avec $1Wb = 1Nm/A$), la force (en newton N) mutuelle entre les deux pôles (soit d'attraction ou de répulsion) est formulée par la relation suivante [19] :

$$F = \frac{m_1 m_2}{4\pi\mu_0 r^2} \tag{I.1}$$

Où $\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6}\, N\, A^{-2}$ est la perméabilité magnétique du vide et r est la distance (en mètre m) entre les deux pôles. Cette force est appelée « force de Coulomb » par analogie avec les forces de Coulomb entre les corps chargés électrostatiquement.

Ainsi, il est aussi évident que le déplacement d'une charge électrique (ou un ensemble de charges) produit un champ magnétique. En ce qui suit, nous présentons les lois régissant ce phénomène.

Champ magnétique créé par une charge en mouvement

Supposons une particule de charge q (en coulomb C), située en un point P et animée d'une vitesse $\overrightarrow{v}$, le champ magnétique $\overrightarrow{B}$ créé par l'effet du déplacement de cette charge se mesure en un point M de l'espace par :

$$\overrightarrow{B}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q\vec{v} \wedge \overrightarrow{PM}}{\left\|\overrightarrow{PM}\right\|^3} \tag{I.2}$$

L'unité du champ magnétique dans le système international est le tesla T.

Champ magnétique créé par un ensemble de charges en mouvement

Dans le cas du mouvement de plusieurs particules (N particules) de charges q_i, situées en des points P_i et animées par des vitesses $\overrightarrow{v_i}$, le champ magnétique induit par le mouvement de ces charges en un point M de l'espace peut être obtenu en appliquant le principe de la superposition

(comme en électrostatique). Ce champ est calculé par :

$$\overrightarrow{B}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i=1}^{N} \frac{q_i \vec{v_i} \wedge \overrightarrow{P_i M}}{\left\| \overrightarrow{P_i M} \right\|^3} \tag{I.3}$$

S'il s'agit d'une distribution spatiale de charges élémentaires en mouvement collectif et que les distances entre les particules sont négligeables par rapport aux échelles spatiales dont on s'intéresse, il s'avère avantageux d'utiliser une approche continue en se basant sur la notion de *distribution volumique de charges* ; $dq = nqdV$. On considère dans ce cas un point P' du volume considéré V entouré par un élément de volume dV et que cette distribution de charges est animée par une vitesse moyenne $\overrightarrow{v}$. Le champ magnétique créé en un point M de l'espace par l'ensemble des charges contenues dans le volume V est ainsi :

$$\overrightarrow{B}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{dq \vec{v} \wedge \overrightarrow{P'M}}{\left\| \overrightarrow{P'M} \right\|^3} \tag{I.4}$$

L'intégrale dans cette expression est effectuée sur tout le volume V considéré.

Ce résultat est général et valable quelle que soit la forme du matériau conducteur. On peut l'appliquer, par exemple, à l'intérieur d'un métal de volume V quelconque. Dans le cas où le matériau considéré est un fil conducteur de section constante, on parle de la loi de Biot et Savart.

Champ magnétique créé par un circuit électrique (formule de Biot et Savart)

Si on considère le cas particulier d'un circuit filiforme (C) dans lequel circule un courant électrique I, cette loi nous permet de mesurer le champ magnétique créé par tout le fil en un point M de l'espace par la formule suivante :

$$\overrightarrow{B}(M) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_C \frac{\overrightarrow{dl} \wedge \overrightarrow{P'M}}{\left\| \overrightarrow{P'M} \right\|^3} \tag{I.5}$$

Le vecteur $\overrightarrow{dl}$ représente l'élément de longueur du circuit C.

Cette loi peut être déduite de l'équation (I.4) simplement en considérant que la section d'un fil conducteur reste constante. Ainsi, elle est valable quelle que soit la forme du circuit (C). Pourtant, dans la majorité des cas, un circuit circulaire fermé ou un enroulement (c'est-à-dire une bobine) est utilisé pour créer un champ magnétique. Un tel dispositif est appelé *électroaimant*.

I.1.2 Induction électromagnétique

Dans la sous-section précédente, il a été montré qu'un champ magnétique peut être produit par la circulation d'un courant électrique dans un circuit. Dans la présente sous-section on discutera de l'effet inverse, c'est-à-dire de la production d'un courant électrique dans un circuit par l'entremise d'un champ magnétique externe.

Expériences de Faraday

Dans ce contexte, Michael Faraday a été parmi les premiers à réaliser des expériences pour investiguer ce phénomène. Faraday a pris dans son expérience un aimant permanent et un circuit fermé relié à un galvanomètre. Lorsque l'aimant est immobile, aucun courant n'est remarqué dans le circuit, mais dans le cas contraire, au cours du déplacement de l'aimant, une rotation de l'aiguille du galvanomètre est décelée. Ainsi, le sens de rotation de l'aiguille dépend du sens de déplacement de l'aimant. Autrement dit, en appliquant un champ magnétique stationnaire, Faraday n'a rien remarqué. Néanmoins, l'application d'un champ magnétique variable au cours du temps induit dans le circuit un courant électrique dont le signe dépend du sens de mouvement de l'aimant. Et de plus, la valeur absolue de ce courant dépend de la vitesse du déplacement de l'aimant.

À travers ses expériences, Faraday fut le premier à remarquer que le gradient du champ magnétique à travers un circuit fermé fait apparaître un courant dans ce dernier [20]. Ce phénomène, étant appelé *induction électromagnétique*, n'a pas été formulé par Faraday lui-même. Toutefois, c'est Emil Lenz qui l'a exprimé sous forme de ladite *Loi de Lenz-Faraday*.

Loi de Lenz-Faraday

Cette loi établit que la force électromotrice e (la force responsable de mettre en mouvement les porteurs de charge dans le circuit, mesurée en volts V) induite dans un circuit conducteur fermé est proportionnelle à la variation du flux magnétique traversant la surface délimitée par le circuit, avec un signe opposé. Cette loi est formulée comme suit :

$$e = -\frac{d\Phi_B}{dt} \tag{I.6}$$

Avec Φ_B est le flux magnétique.

À noter que le flux du champ magnétique $\overrightarrow{B}$ circulant à travers un élément de surface $\overrightarrow{dS}$ est égal au produit scalaire de ces deux derniers, i.e.,

$$d\Phi_B = \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{dS} \tag{I.7}$$

Pour cette considération, $\overrightarrow{B}$ est aussi appelé densité du flux magnétique. Le flux total qui franchit une surface S est donc obtenu par l'intégrale suivante :

$$\Phi_B = \iint_S \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{dS} \tag{I.8}$$

Cette loi de Lenz-Faraday, formulée par l'équation (I.6), est la base théorique de plusieurs applications, dont on cite notamment les générateurs électriques et les transformateurs où des champs magnétiques alternatifs sont mis en jeu.

I.1.3 Force de Lorentz

Bien que la présente section soit dédiée aux propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique, nous allons entamer ici un phénomène microscopique, à savoir, le comportement d'une particule élémentaire chargée dans un champ électromagnétique $(\overrightarrow{E}, \overrightarrow{B})$. L'inclusion d'un tel phénomène dans cette sous-section n'est pas non plus un choix arbitraire. Toutefois, cet effet porte une importance majeure dans le domaine de la magnétostatique, car il permet, d'une part, l'explication de la force de Laplace (décrite ci-dessous) et, d'autre part, la généralisation de cette loi considérée parmi les lois fondamentales de l'électrostatique.

Expression

Considérons une particule élémentaire de charge q animée d'une vitesse $\overrightarrow{v}$ et soumise à deux champs ; électrique $\overrightarrow{E}$ et magnétique $\overrightarrow{B}$. Cette charge ponctuelle fera l'objet d'une force $\overrightarrow{F}$ dite *force de Lorentz* exprimée par :

$$\overrightarrow{F} = q(\overrightarrow{E} + \vec{v} \wedge \overrightarrow{B}) \tag{I.9}$$

En revanche, on peut distinguer entre deux effets de cette force, l'effet électrique représenté par la composante électrique $\overrightarrow{F_e} = q\overrightarrow{E}$ et celui magnétique représenté par la composante magnétique $\overrightarrow{F_m} = q\vec{v} \wedge \overrightarrow{B}$. À noter que la partie magnétique est caractérisée par ses propriétés particulières, on cite :

- **Elle ne fournit pas de travail** : En appliquant simultanément le principe fondamental de la dynamique et le théorème de l'énergie cinétique, on peut montrer simplement que l'énergie cinétique se conserve, ainsi la force $\overrightarrow{F_m}$ ne fournit pas de travail.
- **Elle représente une correction en $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ à la force de Coulomb** telle que c est la vitesse de la lumière.

Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique

Pour décrire la trajectoire, on considère le cas simple d'une particule de masse m et de charge q libérée avec une vitesse initiale $\overrightarrow{v_0}$ dans un champ magnétique uniforme $\overrightarrow{B}$. En absence d'un champ électrique, la particule n'est soumise qu'à la partie magnétique de la force de Lorentz. En appliquant le principe fondamental de la dynamique, on trouve :

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = \overrightarrow{F_m} = q\vec{v} \wedge \overrightarrow{B} \tag{I.10}$$

En décomposant la vitesse $\overrightarrow{v}$ en deux composantes ; une composante $\overrightarrow{v_p}$ parallèle au champ $\overrightarrow{B}$ et l'autre perpendiculaire $\overrightarrow{v_\perp}$, on aboutit à :

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{v_p}}{dt} = \vec{0} \\ \\ \dfrac{d\vec{v_\perp}}{dt} = \dfrac{q}{m}\vec{v_\perp} \wedge \overrightarrow{B} \end{cases} \tag{I.11}$$

On remarque que la composante de la vitesse dans la direction parallèle au champ reste constante, i.e., la charge se déplace dans la direction du champ avec une vitesse v_p uniforme. On suppose un repère cartésien dont le champ $\overrightarrow{B}$ est orienté vers l'axe z, et on décompose la vitesse $\overrightarrow{v_\perp}$ en deux composantes $v_x = \dfrac{dx}{dt}$ et $v_y = \dfrac{dy}{dt}$ suivant les axes x et y respectivement. Après intégration, on aboutit à la trajectoire de la particule définie par les deux équations de mouvement suivantes :

$$\begin{cases} x(t) = \dfrac{v_{\perp 0}}{\omega} \sin \omega t \\ \\ y(t) = \dfrac{v_{\perp 0}}{\omega} \cos \omega t \end{cases} \tag{I.12}$$

Avec $v_{\perp 0}$ est la norme de la composante perpendiculaire de la vitesse initiale $\overrightarrow{v_0}$ et $\omega = \dfrac{qB}{m}$.

La trajectoire de la particule est donc un cercle de rayon $R_L = \left|\dfrac{mv_{\perp 0}}{qB}\right|$ appelé *rayon de Larmor*, décrit avec la pulsation ω. Et tant que la vitesse parallèle au champ v_p est constante, on déduit que la trajectoire de la particule a une forme hélicoïdale. Ainsi, on remarque que plus l'énergie cinétique transverse de la particule est élevée, i.e., vitesse transverse $v_{\perp 0}$ importante ou masse importante, plus le rayon de la trajectoire est grand. Inversement, plus le champ magnétique est élevé ou la particule porte une charge importante, plus ce rayon est petit. Dans le cas d'un champ magnétique très fort et/ou d'une masse négligeable, la particule ne subira aucune rotation, mais

elle suivra les lignes de champ.

Force de Laplace

La force de Laplace représente la force appliquée par un champ magnétique sur un fil conducteur parcouru par un courant électrique. Son expression est la suivante :

$$\overrightarrow{dF} = I\overrightarrow{dl} \wedge \overrightarrow{B} \tag{I.13}$$

Cette force n'est autre que la manifestation de la partie magnétique de la force de Lorentz. Ainsi, un courant correspond au déplacement de particules chargées. Ces charges en mouvement sont soumises collectivement à la résultante magnétique de la force de Lorentz, ce qui provoque une déviation de ces charges dans le conducteur. Il en résulte donc un champ électrique dû à l'effet Hall $\overrightarrow{E_H}$. Ce champ exerce une force de Lorentz sur les charges fixes du conducteur $\overrightarrow{F_H} = -q\overrightarrow{E_H}$ (on dénote par $-q$ la somme des charges fixes positives), et finalement, c'est cette force qui produit un effet macroscopique (déplacement du conducteur) qu'on peut évaluer par intégration de l'équation (I.13).

L'explication de ce phénomène macroscopique par l'intervention du champ électrique de Hall est indispensable parce que la composante magnétique $\overrightarrow{F_m}$ de la force de Lorentz n'a pas de travail, donc elle ne peut en aucun cas faire mouvoir le conducteur, ainsi c'est la force $\overrightarrow{F_H}$ qui peut en faire.

I.1.4 Équations de Maxwell

En se basant sur des travaux précédents des savants tels que Coulomb, Gauss et Faraday, ces fameuses équations ont été formulées par James Clerk Maxwell pour présenter les lois fondamentales de l'électromagnétisme. Ces lois fondamentales peuvent se présenter sous deux formes : une forme différentielle et une forme intégrale. Ainsi, elles sont des équations locales qui expriment des relations entre le champ électromagnétique ($\overrightarrow{E}$, $\overrightarrow{B}$) et ses sources (ρ, $\vec{j}$).

Équation de Maxwell-Gauss pour le champ électrique

Cette équation relie le champ électrique $\overrightarrow{E}$ avec la densité volumique de charges électriques ρ (en C/m^3) comme suit :

$$div\overrightarrow{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{I.14}$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide exprimant la capacité de ce dernier à affaiblir les forces électrostatiques, sa valeur est donnée par : $\varepsilon_0 = 10^{-9}/36\pi\ F.m^{-1}$.

Quant à la forme intégrale de cette loi, elle peut être obtenue à partir de la forme différentielle en appliquant le théorème de la divergence – appelé encore théorème de Green-Ostrogradsky. Elle s'écrit comme :

$$\Phi_E = \oiint_S \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{dS} = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0} \tag{I.15}$$

Φ_E est le flux du champ électrique $\overrightarrow{E}$ et Q_{int} est la charge électrique totale contenue dans le volume enfermé par la surface fermée S .

À partir de cette écriture, on peut tirer un résultat fondamental, à savoir, le flux électrique total passant à travers une surface fermée ne dépend que de la charge totale résidant à l'intérieur.

Équation de Maxwell-Gauss pour le champ magnétique

Cette équation, appelée aussi équation de Maxwell-flux magnétique, s'écrit sous sa forme différentielle simplement comme :

$$div\overrightarrow{B} = 0 \tag{I.16}$$

Étant donné que la divergence d'un champ de vecteurs autour d'un point représente la tendance de ce champ de vecteurs à circuler plus fortement vers ce point que dans le sens inverse, une divergence nulle indique que le champ magnétique $\overrightarrow{B}$ sort d'un point particulier de l'espace et y revient suivant la même tendance. La forme intégrale de cette loi s'écrit comme :

$$\Phi_B = \oiint_S \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{dS} = 0 \tag{I.17}$$

Contrairement au flux du champ électrique, on voit que le flux du champ magnétique se conserve. Cette différence est due au fait que la source du champ magnétique ne peut jamais être une charge ponctuelle, comme c'est le cas pour les charges électriques. Pourtant, un champ magnétique provient toujours d'un dipôle, c'est pour cela que l'intégralité du champ qui rentre dans une surface fermée S doit également y ressortir.

Équation de Maxwell-Faraday

La forme différentielle de cette loi s'écrit comme :

$$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{E} = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \tag{I.18}$$

Cette équation postule qu'une circulation du champ électrique, quantifiée par le rotationnel $\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{E}$, peut être induite par la variation temporelle du champ magnétique. Dans le cas d'absence

d'un champ magnétique ou en présence d'un champ magnétique $\overrightarrow{B}$ stationnaire, aucune circulation du champ électrique n'est observée. En appliquant une intégrale de chemin sur les deux côtés de la loi de Lenz-Faraday donnée par l'équation (I.6), on aboutit à la forme intégrale de cette loi :

$$\oint_C \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{dl} = -\frac{\partial}{\partial t} \iint_S \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{dS} \tag{I.19}$$

La dernière équation montre explicitement que la variation par rapport au temps du flux magnétique, représenté par l'intégrale $\iint_S \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{dS}$, circulant à travers la surface S (non fermée), induit une force électromotrice (f.e.m) sur n'importe quel chemin fermé C entourant cette surface. En appliquant le théorème de Stokes, la forme différentielle peut être déduite à partir de la forme intégrale.

À noter que l'écriture différentielle de cette loi (équation (I.18)) représente une généralisation de la loi de Lenz-Faraday, car le champ électrique induit règne dans l'espace même en absence d'un circuit L'existence de ce dernier simplement concrétise et rend mesurable le champ $\overrightarrow{E}$ (sous forme d'une f.e.m) créé par la variation temporelle du flux Φ_B.

Équation de Maxwell-Ampère

Cette équation se dérive de l'équation d'Ampère dans le régime stationnaire en ajoutant un autre terme, il s'agit de la variation temporelle du champ électrique $\partial\overrightarrow{E}/\partial t$ multipliée par ε_0 et μ_0. La forme différentielle de cette loi est donnée par :

$$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{B} = \mu_0 \vec{j} + \varepsilon_0\mu_0 \frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t} \tag{I.20}$$

Tel que $\overrightarrow{j}$ est la densité de courant électrique.

La forme intégrale stipule que la circulation du flux magnétique le long d'un circuit fermé C dépend des courants traversant le circuit et de la variation du flux de champ électrique à travers toute surface S délimitée par C comme suit :

$$\oint_C \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{dl} = \mu_0 \iint_S \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{dS} + \varepsilon_0\mu_0 \iint_S \frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{dS} \tag{I.21}$$

Dans le cas simple d'un fil conducteur dans lequel circule un courant électrique I de densité $\overrightarrow{j}$, on peut remplacer l'intégrale $\iint_S \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{dS}$ par I. Comme la variation du flux magnétique induit la circulation d'un champ électrique (loi de Maxwell-Faraday), cette loi indique que la variation du flux électrique peut, d'une façon analogue, induire la circulation d'un champ magnétique.

I.2 Origines quantiques du magnétisme et interactions magnétiques fondamentales

Après qu'une vue d'ensemble sur les phénomènes magnétiques macroscopiques a été présentée dans la section précédente, nous aborderons dans la présente section les propriétés magnétiques microscopiques des matériaux en adoptant une description combinant l'approche classique et quantique pour mettre en évidence les éléments principaux responsables de l'émergence des interactions magnétiques dans les matériaux.

Dans la physique de la matière condensée, le magnétisme dans les matériaux est porté principalement par les atomes, on parle donc du *moment magnétique atomique*. Ce dernier provient de deux sources majeures qui sont liées aux électrons : le moment magnétique orbital et le moment magnétique du spin. Le noyau de l'atome contribue à son tour au magnétisme atomique, sauf que la contribution d'un proton est approximativement 2000 fois plus faible par rapport à celle d'un électron. C'est pour cela que le magnétisme nucléaire reste négligeable devant le magnétisme électronique [19].

I.2.1 Magnétisme orbital

Dans le modèle de Bohr, l'atome est constitué d'un noyau entouré par des électrons en orbite (voir figure I.1). Pour évaluer le moment magnétique produit par un électron en mouvement, l'orbite est assimilée à un circuit fermé dont circule un courant $I = -e\omega/2\pi$, tel que $-e$ est la charge élémentaire que porte un électron et ω est la vitesse angulaire de rotation. Le moment magnétique produit par un circuit fermé dont la surface incluse est S est connu comme étant $\overrightarrow{\mu_l} = I\,S\,\vec{n}$, tel que $\vec{n}$ est le vecteur normal à la surface S. Alors, le moment magnétique orbital $\overrightarrow{\mu_l}$ produit par la circulation d'un électron est :

$$\overrightarrow{\mu_l} = \left(\frac{-e\omega}{2\pi}\right)(\pi r^2)\,\vec{n} = -\frac{e\omega r^2}{2}\,\vec{n} \tag{I.22}$$

Et comme le moment cinétique orbital $\overrightarrow{L_l}$ lié au mouvement de l'électron s'écrit :

$$\overrightarrow{L_l} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \vec{r} \wedge m\,\vec{v} = m\omega r^2\,\vec{n} \tag{I.23}$$

Où $\vec{p} = m\,\vec{v}$ est la quantité de mouvement de l'électron et m sa masse. On peut remarquer que le moment magnétique orbital $\overrightarrow{\mu_l}$ et le moment cinétique $\overrightarrow{L_l}$ sont proportionnels. Ainsi, l'équation (I.22) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\overrightarrow{\mu_l} = -\frac{e}{2m}\,\overrightarrow{L_l} \tag{I.24}$$

Et comme la charge de l'électron est négative, le moment magnétique orbital et le moment cinétique pointent vers des directions opposées [21].

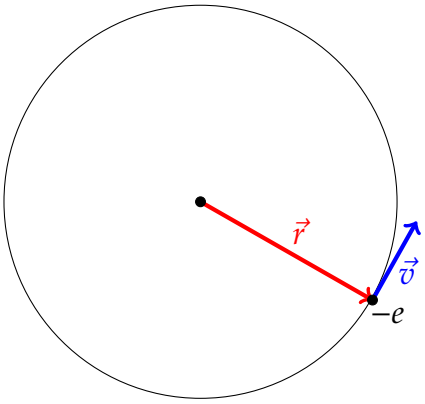

FIGURE I.1 – Modèle atomique de Bohr

D'ailleurs, il est bien évident que le moment cinétique de l'électron $\overrightarrow{L_l}$ est quantifié, c'est-à-dire que l'électron ne peut circuler que suivant des orbites discrètes. Cette quantification du mouvement conduit à la formule quantifiée du moment cinétique :

$$L_l = l\,\hbar \tag{I.25}$$

Où $\hbar$ est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi = 1,055\,10^{-34}\ J\,s$), et l est un entier appelé *nombre quantique orbital*. De ce fait, le moment magnétique orbital lui aussi est quantifié [19,21,22] :

$$\mu_l = -\frac{e\,\hbar\,l}{2m} = -\mu_B\,l \tag{I.26}$$

Tel que $\mu_B = e\,\hbar/2m = 9,274\,10^{-24}\ JT^{-1}$ est appelé *le magnéton de Bohr*.

I.2.2 Moment magnétique de spin

À travers leur fameuse expérience réalisée en 1922, Stern et Gerlach ont pu démontrer que l'électron possède un moment magnétique intrinsèque appelé *moment magnétique de spin*. Ce moment a été décrit, d'une façon abusive, comme le moment magnétique résultant de la rotation de l'électron autour de soi-même (d'où le nom *"spin"*, qui signifie en anglais : *"tourner autour de soi-même"*).

Le moment cinétique de spin L_s associé à un électron est de nature complètement quantique, et il s'exprime par :

$$L_s = s\,\hbar \tag{I.27}$$

Où s est appelé *le nombre quantique de spin* et il vaut $\pm 1/2$. Quant au moment magnétique de spin μ_s, il est de la forme :

$$\mu_s = -\frac{e}{m} L_s = -\frac{e\hbar}{m} s = -2\mu_B s \tag{I.28}$$

En comparant cette expression avec l'équation (I.26), nous remarquons qu'un facteur 2 s'intervient dans la dernière. Cependant, en tenant compte de la valeur de s, on peut conclure que la contribution magnétique du spin d'un électron est égale à un magnéton de Bohr. Le magnéton de Bohr apparaît ainsi comme la quantité fondamentale du magnétisme atomique [20].

À partir de tout ce qui précède, le moment magnétique total μ dû à un électron est composé d'une contribution orbitale semi-classique et d'une autre purement quantique intrinsèque à l'électron, i.e., le moment magnétique de spin. Explicitement, ce moment total est donné par :

$$\mu = \mu_l + \mu_s \tag{I.29}$$

I.2.3 Quantification du moment cinétique orbital

Pour décrire efficacement la quantification du moment cinétique, qui est un phénomène essentiel en magnétisme, il faut introduire les nombres quantiques n, l, m et s et présenter les relations qui les lient entre eux. Pour ce faire, considérons un atome neutre dont le nombre d'électrons est Z. Chaque électron dans cet atome est caractérisé par quatre nombres quantiques :

- **Nombre quantique principal** n : C'est un entier qui peut prendre des valeurs à partir de 1 et qui désigne la couche électronique principale. Plus n est grand, plus la couche électronique est éloignée du noyau et plus sa taille est grande, i.e., elle peut contenir plus d'électrons. Les couches correspondantes à $n = 1, 2, 3, \ldots$ sont souvent notées K, L, M, ... respectivement.
- **Nombre quantique orbital** l : Ce nombre représente les sous-couches correspondant à une couche indiquée par n. C'est aussi un entier qui prend les valeurs $l = 0, 1, \ldots, n-1$. Les sous-couches correspondant à $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ sont notées $s, p, d, f, \ldots$ respectivement.
- **Nombre quantique magnétique** m : Ce nombre, noté aussi m_l, représente la projection du moment cinétique orbital L_l de l'électron sur l'axe de quantification, conventionnellement pris comme l'axe z, et distingue les orbitales atomiques au sein des sous-couches électroniques. Il prend les valeurs $m = -l, -(l-1), \ldots, 0, \ldots, (l-1), l$. Il en découle que chaque sous-couche indiquée par le nombre quantique orbital l contient $2l+1$ orbitales. Ce nombre a été introduit pour expliquer la levée de la dégénérescence des orbitales atomiques lors de l'application d'un champ magnétique. Ce phénomène est appelé la *quantification spatiale du moment orbital*. Intuitivement, il correspond à des inclinaisons discrètes des plans orbitaux

par rapport à l'axe du champ magnétique. La figure I.2 représente cette quantification dans le cas de la sous-couche d.

- **Nombre quantique magnétique de spin** s : Ce nombre correspond à la projection du moment magnétique intrinsèque, i.e., le spin de l'électron, sur l'axe de quantification. Il prend deux valeurs possibles : +1/2 et -1/2. Selon le principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale définie par n, l et m ne peut contenir que deux électrons de spins opposés.

À partir des définitions des deux nombres quantiques n et l, on déduit que chaque couche n porte un nombre de sous-couches équivalent à n, chacune d'elles porte $2l + 1$ orbitales selon la quantification du moment orbital. Chacun des Z électrons occupe un état défini par ces quatre nombres quantiques.

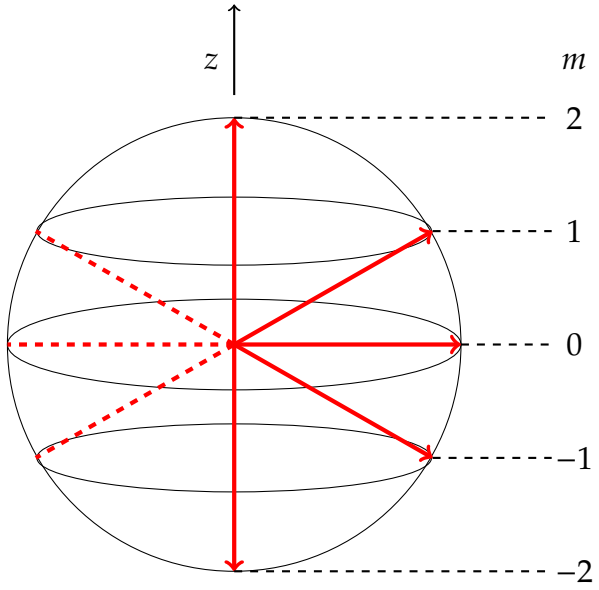

FIGURE I.2 – Quantification spatiale dans le cas de la sous-couche d, $l = 2, m = -2, \ldots, 2$

I.2.4 Interaction dipolaire

Considérons un dipôle magnétique (électron, atome, boucle de courant, ...) caractérisé par son moment magnétique dipolaire $\overrightarrow{\mu_1}$. Ce moment magnétique crée dans l'espace qui l'entoure un champ magnétique $\overrightarrow{B}$. Ce dernier est mesuré en un point M distant de $\vec{r}$ (voir la figure I.3) par rapport à $\overrightarrow{\mu_1}$ par la formule suivante :

$$\overrightarrow{B}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left[3\,\vec{u}\,(\overrightarrow{\mu_1}\cdot\vec{u}) - \overrightarrow{\mu_1}\right] \tag{I.30}$$

Tel que $\vec{u}$ est le vecteur unitaire défini par : $\vec{u} = \vec{r}/r$.

Il est à noter que cette formule est dérivée de la loi de Biot et Savart donnée par l'équation (I.5)

en considérant que la source du moment magnétique est une boucle de courant dont le moment magnétique produit est de $\vec{\mu} = I\,S\,\vec{n}$ avec $\vec{n}$ est le vecteur unitaire normal à la surface S.

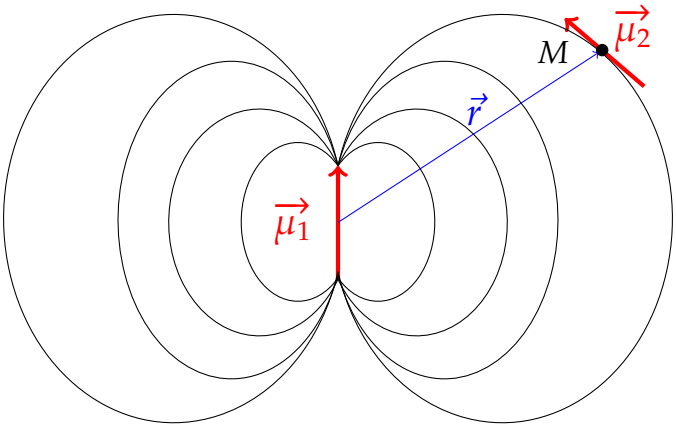

FIGURE I.3 – Interaction dipôle-dipôle

On suppose maintenant un dipôle magnétique de moment $\overrightarrow{\mu_2}$ placé au point M, il y aura donc une interaction magnétique entre les deux dipôles. Ainsi, l'énergie potentielle de l'interaction entre un dipôle magnétique $\vec{\mu}$ et un champ $\overrightarrow{B}$ dont il est soumis est égale à [19] :

$$E = -\overrightarrow{\mu} \cdot \overrightarrow{B} \tag{I.31}$$

En remplaçant l'expression du champ magnétique donnée par l'équation (I.30) dans (I.31), on obtient :

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left[\overrightarrow{\mu_1} \cdot \overrightarrow{\mu_2} - 3\,\frac{(\overrightarrow{\mu_1} \cdot \vec{r})(\overrightarrow{\mu_2} \cdot \vec{r})}{r^2}\right] \tag{I.32}$$

Au sein d'un matériau, où les moments $\overrightarrow{\mu_1}$ et $\overrightarrow{\mu_2}$ sont des moments atomiques ou électroniques, cette interaction est considérée comme étant plus faible (de l'ordre de 10^{-3}) par rapport à l'énergie de l'interaction d'échange [19]. Il en résulte que l'énergie du couplage dipôle-dipôle n'est pas suffisante pour expliquer l'ordre magnétique au sein d'un matériau.

I.2.5 Interaction d'échange

Comme l'interaction dipolaire interélectronique est assez faible quand il s'agit d'expliquer l'ordre magnétique dans les matériaux, une autre alternative, purement quantique, a été proposée : c'est l'interaction d'échange. Pour arriver à en décrire, la façon la plus appropriée est de considérer le cas simple de deux atomes portant chacun un électron non apparié. Cette interaction apparait quand ces atomes mettent en commun leurs électrons non appariés pour former une liaison (exemple de la molécule de dihydrogène). On suppose que chacun des deux électrons est caractérisé

par une coordonnée spatiale $r = (x, y, z)$ et un paramètre de spin σ ($= \pm 1/2$) qui sont exprimés par une coordonnée générale q. La fonction d'onde du système à deux électrons est difficile à exprimer, pourtant elle peut être approximée par le produit des fonctions d'ondes des deux électrons $\psi_1(q_1)$ et $\psi_2(q_2)$ avec q_1 et q_2 les coordonnées respectives des électrons 1 et 2. i.e.,

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \tag{I.33}$$

Comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de l'état $\psi(q_1, q_2)$ est invariante par échange des électrons, c'est-à-dire :

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2 \tag{I.34}$$

Il en découle deux possibilités :

$$\psi(q_2, q_1) = \psi(q_1, q_2) \tag{I.35}$$

Ou

$$\psi(q_2, q_1) = -\psi(q_1, q_2) \tag{I.36}$$

La possibilité (I.35) viole le principe d'exclusion de Pauli [19, 23], or l'électron est un fermion, donc il doit respecter ce principe. Cela nous mène à garder seulement la possibilité (I.36) qui stipule que la fonction d'onde totale $\psi(q_1, q_2)$ doit être antisymétrique par échange des électrons.

La fonction d'onde totale peut être exprimée comme produit de deux termes ; un contient les coordonnées spatiales $\varphi(r_1, r_2)$ et l'autre contient les variables de spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$, c'est-à-dire :

$$\psi(q_1, q_2) = \varphi(r_1, r_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \tag{I.37}$$

Le fait que la fonction d'onde totale est antisymétrique par échange d'électrons (l'équation (I.36)) nous conduit au résultat suivant :

$$\psi(q_2, q_1) = \varphi(r_2, r_1)\chi(\sigma_2, \sigma_1) = -\varphi(r_1, r_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \tag{I.38}$$

On voit ainsi que la symétrie de la variable de spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ affecte inversement la symétrie de la partie de la fonction d'onde contenant les coordonnées spatiales $\varphi(r_1, r_2)$, i.e., si la première est symétrique, la deuxième doit être antisymétrique, et vice versa.

Considérons le cas où les deux électrons sont de spins opposés, c'est-à-dire que la variable de

spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ est antisymétrique, ce qui impose la symétrie de la fonction d'espace $\varphi(r_1, r_2)$. Dans ce cas, elle peut s'écrire sous la forme :

$$\varphi_s(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)] \tag{I.39}$$

φ_1 et φ_2 sont les composantes spatiales des fonctions d'onde des électrons individuels 1 et 2 respectivement. Cette écriture est choisie pour mettre en évidence le caractère symétrique en matière d'échange d'électrons. Dans le cas contraire, i.e., électrons à spins identiques, la fonction spatiale dans ce cas est impérativement antisymétrique, et on peut l'exprimer par l'expression :

$$\varphi_a(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)] \tag{I.40}$$

Les indices s et a sont ajoutés pour indiquer si la fonction φ est symétrique ou antisymétrique respectivement.

Il est à noter que, dans ce cas, les fonctions d'espace $\varphi_s(r_1, r_2)$ et $\varphi_a(r_1, r_2)$ ne sont autre que les orbitales moléculaires de la molécule d'hydrogène liante et anti-liante, respectivement. Ces orbitales moléculaires sont construites sur la base des orbitales atomiques s des deux atomes d'hydrogène qui sont exprimées par φ_1 et φ_2. Ces dernières sont ainsi normées et orthogonales ; deux propriétés qui seront de grande utilité lors du calcul des énergies des deux états (symétrique et antisymétrique). L'énergie des orbitales moléculaires est ainsi basée sur l'hamiltonien du système à deux électrons qui se compose de trois parties :

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_1 + \mathscr{H}_2 + \mathscr{H}_{12} \tag{I.41}$$

La première partie concerne l'électron 1, la seconde l'électron 2 et finalement l'énergie de l'interaction coulombienne entre les deux électrons. Elles sont exprimées par :

$$\begin{cases} \mathscr{H}_1 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \\ \mathscr{H}_2 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \\ \mathscr{H}_{12} = -\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \end{cases} \tag{I.42}$$

Où Δ_1 et Δ_2 sont les opérateurs laplaciens en coordonnées cartésiennes correspondant aux

électrons 1 et 2 respectivement. r_1 et r_2 représentent la distance séparant les électrons 1 et 2 respectivement au noyau atomique correspondant et r_{12} représente la distance entre les deux électrons.

Comme l'hamiltonien total est indépendant du spin des électrons, les énergies E_s et E_a des deux orbitales liante et antiliante respectivement peuvent être calculées par l'équation suivante :

$$E_{s,a} = \int \varphi^*_{s,a}\, \mathscr{H}\, \varphi_{s,a}\, dr_1 dr_2 \tag{I.43}$$

Où nous n'avons pris en compte que la partie spatiale des fonctions d'onde. En remplaçant les orbitales par leurs expressions, on obtient :

$$\begin{aligned} E_{s,a} =& \frac{1}{2} \int \left[\varphi^*_1(r_1)\varphi^*_2(r_2) \pm \varphi^*_2(r_1)\varphi^*_1(r_2)\right] (\mathscr{H}_1 + \mathscr{H}_2 + \mathscr{H}_{12}) \\ & [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \pm \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)]\ dr_1\, dr_2 \end{aligned} \tag{I.44}$$

Où le signe (+) correspond à l'état symétrique et le signe (-) à l'état antisymétrique. En développant cette intégrale, nous aboutissons à deux termes [19] :

$$E_{s,a} = K \pm J \tag{I.45}$$

Où K représente un terme commun pour les deux états, il correspond à l'énergie de chacun des deux électrons et à l'interaction coulombienne entre eux. Néanmoins, le terme J ne correspond à aucun concept physique classique, c'est une grandeur purement quantique qui s'appelle *intégrale d'échange*, et elle vaut :

$$J = \int \varphi^*_1(r_1)\varphi^*_2(r_2)\, \mathscr{H}_{12}\, \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2) dr_1 dr_2 \tag{I.46}$$

La différence d'énergie entre les deux états est donc :

$$\Delta E = E_s - E_a = 2J \tag{I.47}$$

Comme l'hamiltonien $\mathscr{H}$ est indépendant du spin des électrons, on va définir un autre hamiltonien W du système qui fait la même opération sur les fonctions d'onde totales que $\mathscr{H}$ mais qui dépend des spins. Dès lors, il doit vérifier :

$$\begin{aligned} W\psi_s(q_1, q_2) &= E_s\psi_s(q_1, q_2) \\ W\psi_a(q_1, q_2) &= E_a\psi_a(q_1, q_2) \end{aligned} \tag{I.48}$$

Avec $\psi_s(q_1, q_2)$ la fonction d'onde totale dont la partie spatiale est symétrique et la partie spin est antisymétrique, et $\psi_a(q_1, q_2)$ la fonction d'onde totale dont la partie spatiale est antisymétrique et la partie spin est symétrique.

L'objectif est de déterminer la forme de cet hamiltonien. Comme W dépend de spin, on va l'exprimer en fonction des opérateurs $\hat{S}_1$ et $\hat{S}_2$ des électrons 1 et 2 respectivement sous la forme suivante [24] :

$$W = \alpha \hat{I} + \beta \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \tag{I.49}$$

Tel que $\hat{I}$ est l'opérateur identité. Pour déterminer les valeurs de α et β, on cherche d'abord les valeurs propres de W. Pour ce faire, on définit l'opérateur de spin total $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$. La fonction d'onde totale du spin χ, qu'on notera plus tard $|S, m_S\rangle$ avec S la valeur propre de l'opérateur du spin total $\hat{S}$ et m_S sa projection sur l'axe de quantification, aura quatre possibilités selon les valeurs de S et m_S ; Un état singulet antisymétrique χ_a et trois états triplets symétriques χ_s, résumés comme suivant :

$$\begin{cases} \chi_a = \dfrac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle] \,; \quad S = 0 \,,\ m_S = 0 \\ \chi_s = |\uparrow_1\uparrow_2\rangle \,,\ \dfrac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow_1\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\uparrow_2\rangle] \,,\ |\downarrow_1\downarrow_2\rangle; \quad S = 1 \,,\ m_S = 1, 0, -1 \end{cases} \tag{I.50}$$

Soit s_1 (respectivement s_2) la valeur propre de l'opérateur $\hat{S}_1$ (respectivement $\hat{S}_2$), donc $s_1 = s_2 = 1/2$. En outre, nous avons :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 \\ &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2 \end{aligned} \tag{I.51}$$

Ce qui nous donne :

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \tag{I.52}$$

Les valeurs propres de $\hat{S}^2$, $\hat{S}_1^2$ et $\hat{S}_2^2$ sont $S(S+1)\hbar^2$, $s_1(s_1+1)\hbar^2$ et $s_2(s_2+1)\hbar^2$ respectivement. Alors les valeurs propres $(s_1 s_2)$ de l'opérateur $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ valent :

$$(s_1 s_2) = \begin{cases} -\dfrac{3}{4}\hbar^2 \,; & si \quad S = 0 \\ \dfrac{1}{4}\hbar^2 \ \ ; & si \quad S = 1 \end{cases} \tag{I.53}$$

À noter que l'écriture $(s_1 s_2)$ ne signifie pas le produit des deux valeurs propres s_1 et s_2.

À partir de l'équation (I.49), on déduit que lorsque W opère sur l'état singulet de spin $S = 0$, sa valeur propre est égale à $\alpha - 3\beta\hbar^2/4$, et lorsqu'il opère sur les vecteurs de l'état triplet, de spin

$S = 1$, sa valeur propre est $\alpha + \beta\hbar^2/4$.

Après avoir déterminé les valeurs propres de W et sachant qu'il opère sur les fonctions d'ondes totales de la même façon que $\mathscr{H}$, il suffit d'identifier les valeurs propres de ce dernier (i.e., $E_{s,a}$ données par (I.45)) avec celles de W afin de faire sortir α et β, donc :

$$\begin{cases} \alpha - \dfrac{3}{4}\beta\hbar^2 = E_s = K + J \\ \alpha + \dfrac{1}{4}\beta\hbar^2 = E_a = K - J \end{cases} \tag{I.54}$$

On déduit ainsi la formule de l'opérateur W :

$$W = (K - \frac{J}{2})\,\hat{I} - \frac{2J}{\hbar^2}\,\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \tag{I.55}$$

Il se compose donc de deux termes qu'on peut réécrire de la façon suivante :

$$W = W_0 - J_{12}\,\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \tag{I.56}$$

Avec $J_{12} = 2\,J/\hbar^2$ est la constante d'échange. En remplaçant J par son expression donnée par (I.47), nous pouvons exprimer J_{12} en fonction des énergies de la fonction d'onde totale comme :

$$J_{12} = 2\,J/\hbar^2 = (E_s - E_a)/\hbar^2 \tag{I.57}$$

Ce qui indique explicitement que pour J_{12} positif, on a $E_s > E_a$, donc la configuration la plus stable du système est celle correspondant à l'état total ψ_a (car E_a est l'énergie la plus faible) dont la partie d'espace est antisymétrique et la partie du spin est symétrique; on parle donc d'une configuration ferromagnétique dont les spins sont orientés dans le même sens. Et en adoptant la même analogie, J_{12} négatif correspond à une configuration antiferromagnétique dont les spins sont opposés.

L'écriture (I.56) met en évidence l'hamiltonien de Heisenberg [25] :

$$H_{12} = -J_{12}\,\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \tag{I.58}$$

Qui s'écrit d'une façon générale pour un système de plusieurs spins comme :

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij}\,\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \tag{I.59}$$

Par ailleurs, il a été démontré que l'interaction d'échange entre les deux électrons de la molécule d'hydrogène est négative, ce qui veut dire qu'ils adoptent un anti-alignement du point de vue de spin [19].

À partir de ce qui précède, on déduit donc que les corrélations, d'origine électrostatique, entre deux électrons conduisent à une différence d'énergie entre les configurations parallèles et antiparallèles de leurs spins, ce qui conduit par la suite à l'émergence des différents ordres magnétiques tels que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

I.3 Classification des matériaux magnétiques

Les mesures de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité magnétique ont permis de classer les matériaux magnétiques suivant des classes et des sous-classes. Ainsi, le critère principal considéré en matière de classification est, généralement, la réponse d'un tel matériau à un champ magnétique externe. Néanmoins, rassembler plusieurs matériaux magnétiques sous la même catégorie ne revient pas à dire qu'ils ont la même réponse magnétique ou qu'ils partagent quantitativement la même valeur en matière d'une grandeur magnétique mesurée, mais qu'ils présentent des effets magnétiques qualitativement analogues en réponse à un paramètre externe ou à son gradient. Les catégories majeures des matériaux magnétiques seront présentées dans les sous-sections qui suivent.

I.3.1 Diamagnétisme

On dénote par substance diamagnétique toute substance qui ne présente pas une réponse apparente en présence d'un champ magnétique. En effet, les matériaux diamagnétiques montrent une réponse assez faible, aussi bien qu'elle est opposée au champ appliqué, présentée par une susceptibilité magnétique négative de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} [20]. Lorsqu'il est exposé à un champ magnétique, un matériau diamagnétique acquiert une aimantation opposée au champ. Généralement, le diamagnétisme apparait dans les atomes qui n'ont aucun moment magnétique atomique, comme les gaz rares, les molécules dont les atomes sont liés par des liaisons covalentes et quelques solides ioniques tels que NaCl [20].

Une explication classique rigoureuse de ce type de magnétisme stipule que les électrons dans ces matériaux sont tous couplés deux à deux et, par conséquent, les moments cinétiques de chacun des deux électrons, de spins opposés et circulant dans la même orbitale, se compensent. Il en découle un moment magnétique atomique nul (voir l'équation (I.24)). Ainsi, les deux électrons parcourant la même orbite (supposée circulaire) en sens inverses sont assimilés à deux boucles de

courant.

Lorsqu'un champ magnétique pénètre ces boucles de courant, les électrons acquièrent une accélération causée par effet d'induction électromagnétique. Cette accélération entraîne une variation du courant lié à la circulation des électrons, et selon la loi de Lenz-Faraday (voir sous-section (I.1.2)), le flux magnétique créé par une telle variation de courant est toujours opposé au flux du champ magnétique appliqué, indépendamment du sens de circulation de l'électron dans l'orbitale, et par conséquent, l'émergence d'une susceptibilité magnétique χ négative [19,20].

Si on considère un élément de volume d'un matériau diamagnétique contenant N atomes possédant chacun Z électrons, un tel traitement classique nous conduit par la suite à la formule suivante [19] :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{\mu_0 N e^2 Z}{6m} R^2 \tag{I.60}$$

Avec e et m sont respectivement la charge et la masse électroniques, $R^2 =< r_n^2 >$, i.e., la valeur moyenne du carré des rayons r_n de toutes les orbitales (n est l'indice de l'orbitale) dans l'atome considéré.

On remarque ainsi à partir de la formule (I.60) que la susceptibilité diamagnétique est fonction des paramètres qui sont soit totalement indépendants de la température tels que e ,m et Z, soit faiblement liés à la température comme N et R, ce qui explique le fait que la susceptibilité diamagnétique est presque invariante par rapport à la température.

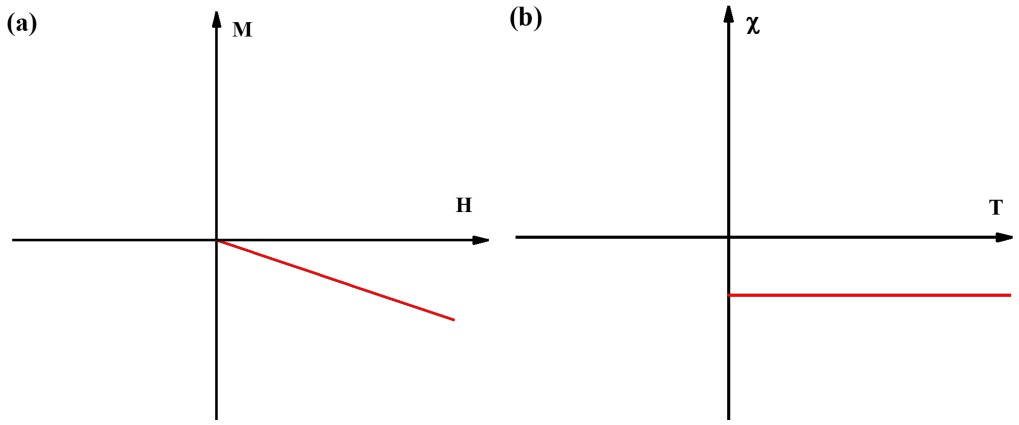

FIGURE I.4 – (a) Aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H et (b) susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T pour un système diamagnétique.

Une illustration qualitative de la variation de l'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H et de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T pour un matériau diamagnétique typique est présentée sur la figure I.4.

En effet, tous les matériaux ont une réponse diamagnétique, car le phénomène du diamagnétisme se repose principalement sur la loi de Lenz-Faraday qui est une loi ultime dont tous

les atomes font l'objet. Sauf que, dans les matériaux ayant un magnétisme ordonné, la réponse magnétique forte dépasse le comportement diamagnétique et, par suite, ce dernier disparaît [23].

I.3.2 Paramagnétisme

Contrairement au diamagnétisme, les matériaux paramagnétiques se composent d'atomes disposant d'un moment atomique de spin, i.e., ils forment des dipôles magnétiques atomiques permanents. Ceci apparaît généralement dans les atomes dont l'une des couches électroniques internes est partiellement remplie ; ($4f$ pour les lanthanides qui sont également appelés terres rares et $5f$ dans le cas des actinides). Ce type de magnétisme s'appelle *magnétisme localisé*. À l'opposé, le magnétisme itinérant apparaît dans les matériaux dont les électrons responsables du magnétisme sont les électrons de conduction qui sont généralement itinérants et quasi-libres. Un bon exemple pour ce modèle du magnétisme sont les métaux de transition dont les électrons de la couche $3d$ sont responsables de la conduction et du magnétisme simultanément.

Néanmoins, l'interaction entre ces moments magnétiques atomiques est faible (généralement par effet d'agitation thermique). D'où résulte un magnétisme désordonné, caractérisé par une dispersion de l'orientation des dipôles magnétiques ponctuels. Cette dispersion produit une aimantation nulle.

Sous l'application d'un champ magnétique, l'orientation moyenne des moments est modifiée et il apparaît une aimantation dans le système parallèle au champ magnétique, ce qui indique une susceptibilité positive. Cette dernière est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-2} [19].

En adoptant un traitement classique qui suppose que les moments atomiques de spin, qu'on appelle par commodité *spins* et qui sont souvent modélisés par des vecteurs (voir la sous-section (III.2.4) portant sur le modèle de Heisenberg), sont des dipôles magnétiques infinitésimaux, et en appliquant la formule (I.31), on peut aboutir à l'expression de l'énergie potentielle U issue de l'application d'un champ magnétique d'intensité H sur un spin d'amplitude m_0. Cette expression est donnée par :

$$U = -m_0 H cos\theta \tag{I.61}$$

Avec θ est l'angle entre le vecteur spin et la direction du champ magnétique. En revanche, l'énergie issue de l'agitation thermique est de la forme :

$$E_{Th} = \frac{1}{2} K_B T \tag{I.62}$$

Avec $K_B = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

En rendant compte de la compétition entre ces deux formes d'énergies dont le spin atomique fait l'objet, la théorie de Langevin permet de prédire la réponse d'un système paramagnétique à un champ magnétique H en terme d'orientation moyenne des spins. En d'autres termes, elle permet de calculer l'aimantation totale M du système en fonction des paramètres T et H selon l'expression suivante :

$$M(T,H) = N\, m_0 \left(\coth\, \alpha - \frac{1}{\alpha}\right) \tag{I.63}$$

Avec N le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume et $\alpha = m_0 H/K_B T$.

La fonction $L(\alpha) = \coth\, \alpha - 1/\alpha$ s'appelle la *fonction de Langevin* et elle est illustrée dans la figure I.5 (courbe bleue). Lorsque le champ magnétique H augmente et/ou la température T diminue, α augmente et $L(\alpha)$ tend vers 1, l'alignement des spins devient plus important et $M(T,H)$ s'approche de Nm_0 qui est la valeur de saturation.

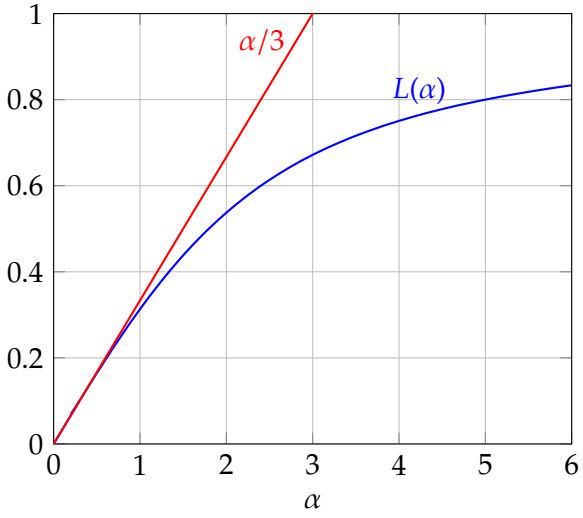

FIGURE I.5 – Fonction de Langevin et son approximation linéaire au voisinage de zéro.

En réalité, ceci est presque impossible pour les matériaux paramagnétiques, car sinon la température doit être extrêmement faible. En revanche, nous tenons en considération seulement les valeurs assez faibles de α (i.e., $\alpha \ll 1$). Cette condition nous permet d'approximer la fonction de Langevin par une fonction linéaire $L(\alpha) = \alpha/3$ issue du développement de Taylor en gardant juste le terme d'ordre 1. La courbe de cette fonction est une droite passant par l'origine (voir la figure I.5). Et comme la susceptibilité magnétique vaut $M(T,H)/H$ quand il s'agit des matériaux paramagnétiques (variation linéaire de M avec H), après simplification, elle aura comme expression :

$$\chi = \frac{Nm_0^2}{3K_B T} \tag{I.64}$$

La susceptibilité est donc inversement proportionnelle à la température absolue. L'expression (I.64) s'appelle la *loi de Curie* et elle est présentée qualitativement sur la figure I.6.

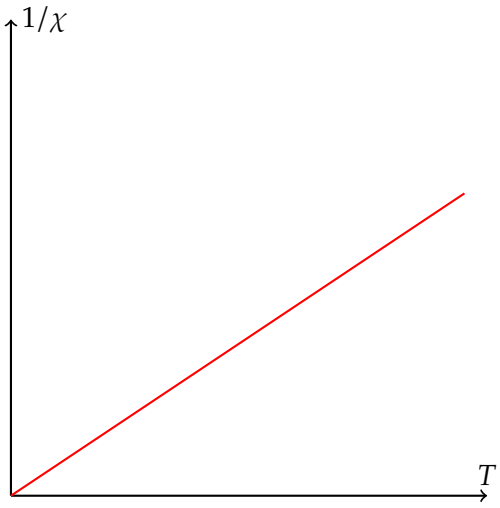

FIGURE I.6 – Loi de Curie

Et comme le moment magnétique atomique ne peut avoir que des valeurs discrètes à cause de la quantification du moment cinétique (voir la sous-section (I.2.3)), les spins ne peuvent pas prendre n'importe quelle direction, mais ils ont des directions privilégiées. En particulier, si on suppose que le champ magnétique H est orienté selon l'axe z, la composante m_z du vecteur spin sera donnée par :

$$m_z = g\mu_B J_z \tag{I.65}$$

Tel que g est le facteur de Landé, μ_B est le magnéton de Bohr et J_z est la projection sur l'axe z du moment cinétique total J qui représente la somme des moments cinétiques orbital L_l et du spin L_s (i.e., $J = L_l + L_s$). Ainsi, J_z peut prendre $2J + 1$ valeurs allant de $-J$ à $+J$ avec un pas de 1. Ces considérations nous mènent à une nouvelle expression de l'aimantation $M(T, H)$ au lieu de l'expression (I.63) :

$$M(T, H) = N\, g\mu_B J\, B_J(\alpha) \tag{I.66}$$

$B_J(\alpha)$ s'appelle *fonction de Brillouin* et est donnée par :

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}\,\alpha\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}\,\alpha\right) \tag{I.67}$$

Avec une nouvelle expression de α ; $\alpha = gJ\mu_B H/K_B T$.

Par la suite, nous aboutissons à une reformulation de la loi de Curie de la forme suivante :

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3K_B T} \tag{I.68}$$

Il est à noter qu'on dit d'une substance qu'elle est paramagnétique si celle-ci maintient son comportement paramagnétique jusqu'à de très faibles températures, car même les matériaux disposant d'un magnétisme ordonné se transforment à l'état paramagnétique au-dessus d'une certaine température critique.

I.3.3 Ferromagnétisme

Facile à identifier grâce à son attraction forte avec les champs magnétiques, ce type de matériau est caractérisé par un alignement des moments magnétiques élémentaires qui le constituent. Une manifestation directe d'un tel alignement est l'émergence d'une aimantation spontanée. Par ailleurs, les matériaux ferromagnétiques s'identifient par leur susceptibilité magnétique forte.

Le premier à aborder le phénomène d'aimantation spontanée dans les matériaux a été P. Weiss, qui a supposé qu'au sein d'un matériau ferromagnétique il existe un champ qu'il a nommé "*champ moléculaire*" [19,26]. Ce champ tend à aligner les moments magnétiques atomiques dans la même direction grâce aux interactions mutuelles entre les spins. En plus, il a considéré que ce champ est proportionnel à l'aimantation du système ferromagnétique, alors, il peut s'écrire :

$$H_m = \omega M \tag{I.69}$$

Le paramètre positif ω s'appelle le coefficient du champ moléculaire.

Le traitement microscopique des systèmes ferromagnétiques est analogue à celui suivi dans le cas du paramagnétisme, à l'exception d'un ajout du champ moléculaire, et comme le champ moléculaire emporte le même effet sur les spins qu'un champ magnétique externe, il vient tout simplement se rajouter à ce dernier. Donc, dans le cas du traitement classique basé sur la théorie de Langevin, l'aimantation gardera la même expression que celle de l'équation (I.63), avec la somme $H + H_m$ à la place de H. Et d'une façon analogue, dans le cas de la description quantique basée sur la fonction de Brillouin, l'expression (I.66) tient toujours, sauf que le paramètre α dans ce cas vaut $gJ\mu_B(H + H_m)/K_BT$.

Sachant que les deux approches, classique et quantique, génèrent des résultats identiques qualitativement, et que la deuxième a une consistance meilleure avec les résultats expérimentaux [19], nous nous y limiterons dans ce qui suit en considérant dans un premier temps $H = 0$. Lorsque $T \to 0$, $\alpha \to \infty$ et donc $B_J(\alpha) \to 1$, ceci correspond à l'aimantation de saturation $M_S = Ng\mu_B J$. Inversement, lorsque la température atteint une valeur critique T_C, l'aimantation M s'annule et garde la valeur 0. Entre les deux points ($T = 0$) et $T = T_C$, l'aimantation diminue progressivement. La figure I.7 montre la variation de l'aimantation en fonction de la température pour un système

ferromagnétique.

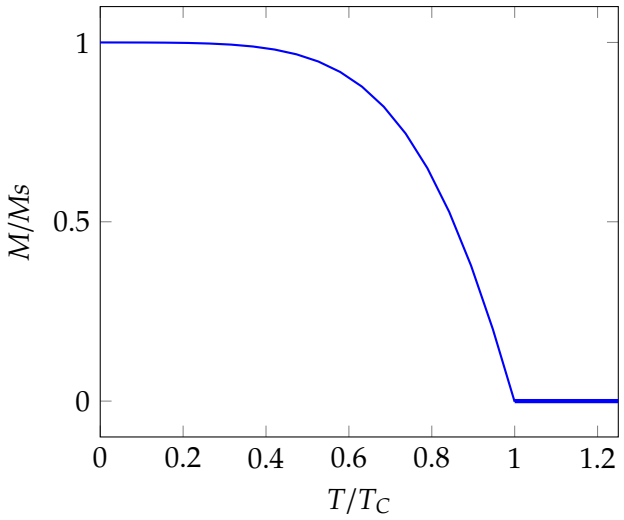

FIGURE I.7 – Variation de l'aimantation spontanée d'un système ferromagnétique typique.

La température critique susmentionnée T_C s'appelle la *température de Curie* et elle se détermine analytiquement, ainsi son expression est :

$$T_C = \frac{N\, g^2 \mu_B^2\, J(J+1)\, \omega}{3K_B} \tag{I.70}$$

Supposons que la température critique d'un matériau ferromagnétique est déterminée expérimentalement, l'équation (I.70) nous permet de déterminer le coefficient ω, et par la suite la valeur du champ moléculaire H_m. À noter que l'origine physique de ce dernier est l'interaction d'échange.

Maintenant, pour avoir l'expression de la susceptibilité magnétique, on doit considérer un champ magnétique H non nul. Ainsi, l'expression de la susceptibilité dans le cas des matériaux ferromagnétiques est obtenue par dérivation de $M(T,H)$ par H, i.e., $\chi = \partial M(T,H)/\partial H$, puisque la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique est non linéaire à cause du phénomène d'hystérésis (voir la sous-section (II.2.3)). Par conséquent, l'insertion d'un paramètre du champ magnétique H dans l'expression de l'aimantation et la dérivation de cette dernière aboutit à l'expression suivante de la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \tag{I.71}$$

Tel que C s'appelle la *constante de Curie*, et elle vaut : $C = T_C/\omega = N\, g^2 \mu_B^2 J(J+1)/3K_B$. L'expression de la susceptibilité magnétique donnée par (I.71) est connue par la *loi de Curie-Weiss*. Il en découle que la susceptibilité au voisinage de T_C tend vers l'infini, sinon, plus T est loin de T_C, plus la susceptibilité tend à s'annuler.

I.3.4 Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est caractérisé par une aimantation spontanée nulle et une faible susceptibilité magnétique comme pour les substances paramagnétiques. Cependant, il est considéré comme faisant partie de la catégorie du magnétisme ordonné. Ceci est expliqué par le fait que les moments magnétiques voisins sont identiques et orientés antiparallèlement. Cette disposition antiparallèle des spins voisins est imposée par une valeur négative de l'interaction d'échange. Mais aussi, dans certains cas, un autre type d'interaction d'échange peut apparaitre, il s'agit de l'interaction indirecte appelée *superéchange* qui apparait entre deux atomes ou ions magnétiques qui sont deuxièmes voisins par l'intermédiaire d'un atome ou d'un ion (généralement non magnétique) comme dans le cas de l'oxyde du manganèse (II) MnO.

Toujours dans le cadre de la théorie du champ moléculaire, les grandeurs recherchées vont être obtenues à travers le même traitement analytique. Néanmoins, dans le cas de l'antiferromagnétisme, on parle des aimantations partielles, ou aimantations des sous-réseaux A et B, avec A pour indiquer les spins orientés dans un sens et B les spins pointant dans le sens contraire, et par conséquent, deux aimantations partielles M_A et M_B feront l'objet de l'étude au lieu d'une seule aimantation dans le cas du ferromagnétisme.

On s'attend à ce que les spins sur les sites A soient soumis à l'interaction d'échange avec les spins sur les sites B ainsi qu'avec les autres sites A, et de même pour les spins B. Ces interactions peuvent être exprimées sous forme de champs moléculaires, comme dans la théorie de Weiss du ferromagnétisme. Ces champs moléculaires, qu'on note H_{mA} et H_{mB}, agissant sur les sous-réseaux A et B respectivement, seront exprimés par :

$$\begin{aligned} H_{mA} &= \omega_{AA} M_A + \omega_{AB} M_B \\ H_{mB} &= \omega_{BA} M_A + \omega_{BB} M_B \end{aligned} \tag{I.72}$$

Où les coefficients du champ moléculaire ω_{AA} et ω_{BB} dus aux spins de même type doivent être positifs, et ω_{AB} et ω_{BA} dus aux spins opposés doivent être négatifs.

Étant donné que la structure antiferromagnétique en l'absence d'un champ externe est symétrique par rapport aux sites A et B, on peut supposer que $\omega_{AA} = \omega_{BB}$ et $\omega_{AB} = \omega_{BA}$. Et par souci de simplicité, nous posons les coefficients ω_1 et ω_2 tels que $\omega_{AA} = \omega_{BB} = \omega_1 > 0$ et $\omega_{AB} = \omega_{BA} = \omega_2 < 0$.

En absence du champ H, les aimantations partielles M_A et M_B sont égales en valeur absolue et opposées en signe, c'est-à-dire $M_A = -M_B$, et par conséquent $H_{mA} = (\omega_1 - \omega_2)M_A$ et $H_{mB} = (\omega_1 - \omega_2)M_B$. Ainsi, les expressions de M_A et M_B prennent une forme analogue à (I.66), sauf qu'à la place de N, les aimantations partielles seront exprimées en fonction de $N/2$ car chacun des

sous-réseaux A et B occupe la moitié du système.

$$\begin{aligned} M_A(T,H) &= \frac{N}{2}\, g\mu_B J\, B_J\left(\frac{g\mu_B J\,(\omega_1-\omega_2)M_A}{K_B T}\right) \\ M_B(T,H) &= \frac{N}{2}\, g\mu_B J\, B_J\left(\frac{g\mu_B J(\omega_1-\omega_2)M_B}{K_B T}\right) \end{aligned} \tag{I.73}$$

Les aimantations partielles décroissent avec la température d'une façon similaire à un système ferromagnétique et s'annulent simultanément à une température critique T_N appelée *température de Néel* exprimée par :

$$T_N = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)(\omega_1-\omega_2)}{6K_B} \tag{I.74}$$

On suppose maintenant qu'un champ H est appliqué parallèlement aux moments magnétiques atomiques, le paramètre H doit donc être inséré dans les expressions de M_A et M_B (qui ne sont plus symétriques). Et après dérivation par H, on retrouve l'expression de la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{C}{T-T_a} \tag{I.75}$$

Avec $C = Ng^2\mu_B^2 J(J+1)/3K_B$ et $T_a = Ng^2\mu_B^2 J(J+1)(\omega_1+\omega_2)/6K_B$. Ainsi, on remarque que cette expression de la susceptibilité a la même forme que la loi de Curie-Weiss (I.71) pour le ferromagnétisme, sauf que, dans ce cas, $1/\chi$ s'annule en $T = T_a$, qui est entièrement différente de la température de Néel T_N, contrairement au cas du ferromagnétisme où le point de Curie asymptotique T_C est exactement celui où la courbe de $1/\chi$ coupe l'axe des abscisses. La raison en est que le coefficient d'interaction ω_2 est toujours négatif, de sorte que T_a donne une valeur négative, à condition que le coefficient d'interaction inter-sites ω_1 soit relativement faible.

À T_N, cette susceptibilité atteint sa valeur maximale qui vaut :

$$\chi_{max} = \frac{C}{T_N - T_a} = -\frac{1}{\omega_2} \tag{I.76}$$

Et comme un matériau antiferromagnétique devient analogue à un matériau paramagnétique au-dessus de T_N, à partir de cette température la susceptibilité commence à se diminuer progressivement d'une façon analogue à la susceptibilité paramagnétique. De l'autre côté, lorsque la température diminue en dessous de T_N, la susceptibilité décroît simultanément, comme illustré sur la figure I.8 (la courbe correspondant à $\chi_{\parallel}$).

En revanche, dans le cas où le champ H est appliqué perpendiculairement aux moments atomiques, la susceptibilité magnétique perpendiculaire $\chi_{\perp}$ est en valeur maximale sur tout l'intervalle

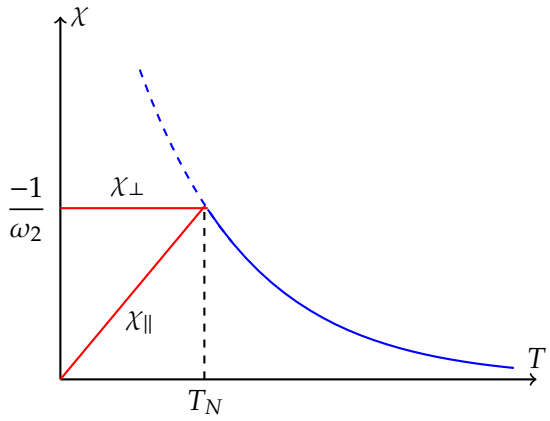

FIGURE I.8 – Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux antiferromagnétiques. $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ correspondent respectivement à un champ magnétique appliqué parallèle et perpendiculaire aux spins atomiques.

de température allant de 0 jusqu'à T_N. Au-delà de T_N, sa courbe coïncide avec celle de $\chi_{\parallel}$.

La différence entre $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ réside dans le fait que le moment de la force magnétique exercée sur un spin atomique μ dans un champ H s'exprime par $-\mu H sin\theta$, tel que θ est l'angle entre la direction du champ et l'orientation du spin. Et à travers cette expression, il parait clair que lorsque l'angle θ vaut 0, et avec des agitations thermiques faibles liées à de faibles valeurs de température, aucun effet du champ magnétique appliqué ne sera remarqué. Par ailleurs, lorsque $\theta = 90$, le moment de la force magnétique sur les spins sera maximal, et donc la susceptibilité magnétique retient une valeur maximale tandis que le matériau n'a pas encore subi un changement de phase vers l'état paramagnétique.

I.3.5 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est un type de matériaux magnétiques comportant des sous-réseaux magnétiques A et B orientés antiparallèlement d'une façon analogue à l'antiferromagnétisme. Cependant, les spins des deux sous-réseaux A et B sont différents et ne s'annulent pas donc, ce qui induit une aimantation spontanée non nulle. De ce fait, le ferrimagnétisme présente un comportement qui ressemble (grossièrement) au ferromagnétisme du point de vue macroscopique.

On procède d'une façon analogue à l'antiferromagnétisme. Posons tout d'abord ω comme la valeur absolue du coefficient du champ moléculaire entre les sous-réseaux A et B, i.e., $\omega_{AB} = \omega_{BA} = -\omega$ (car ω_{AB} et ω_{BA} sont tous deux négatifs). Et considérons également que les coefficients du champ moléculaire intra-site s'écrivent comme des rapports en fonction de ω, c'est-à-dire; $\omega_{AA} = \alpha\omega$ et $\omega_{BB} = \beta\omega$. Il est à noter que $\omega_{AA} \neq \omega_{BB}$ car les deux sous-réseaux A et B dans ce cas sont distincts [27].

Le champ effectif dont est soumis chacun des sous-réseaux se compose de trois termes ; le premier correspond au champ magnétique externe H, le deuxième au champ moléculaire issu des spins du même type et le dernier terme représente le champ moléculaire provenant des spins de l'autre sous-réseau. Ce champ effectif H_i (i désigne A ou B) aura la forme suivante :

$$\begin{aligned} H_A &= H + \alpha\omega M_A - \omega M_B \\ H_B &= H + \beta\omega M_B - \omega M_A \end{aligned} \tag{I.77}$$

L'insertion des équations (I.77) dans les expressions des aimantations partielles et la dérivation des dernières par H aboutit à l'expression de l'inverse de la susceptibilité donnée ci-dessous [20] :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{C} - \frac{\gamma}{T - \theta} \tag{I.78}$$

Tel que $C = C_A + C_B$, avec $C_i = N_i g^2 \mu_B^2 J(J+1)/3K_B$ ($i = A$ ou B) est la constante de Curie du sous-réseau i et N_i est le nombre des spins de type i dans le système. Les autres termes θ_p, γ et θ sont définis par :

$$\begin{cases} \theta_p = \omega \dfrac{\alpha C_A^2 + \beta C_B^2 - 2C_A C_B}{C_A + C_B} \\ \gamma = \omega^2 \left[C_A(1+\alpha) - C_B(1+\beta)\right]^2 \left[C_A C_B/(C_A + C_B)^3\right] \\ \theta = \omega(2 + \alpha + \beta)\left[C_A C_B/(C_A + C_B)\right] \end{cases} \tag{I.79}$$

La loi (I.78) liant l'inverse de la susceptibilité avec la température est donnée graphiquement dans la figure I.9. Pour de petites valeurs de la température, la courbe prend une allure hyperbolique imposée par le deuxième terme dans (I.78), ce dernier devient négligeable à haute température et, par conséquent, le premier terme impose une variation quasi-linéaire qui a comme asymptote la droite $(T - \theta_p)/C$ (présentée sur la figure par un trait pointillé oblique). Cette asymptote coupe l'axe des abscisses en $T = \theta_p$. Et de plus, la courbe de $1/\chi$ passe par 0 exactement à la température de Curie $T = T_C$ (la susceptibilité χ devient infinie) et admet au voisinage de ce même point une asymptote verticale d'équation $T = \theta$.

Quant au profil de l'aimantation totale M d'un système ferrimagnétique en fonction de la température, il dépend des variations des aimantations partielles qui ont des signes opposés. En

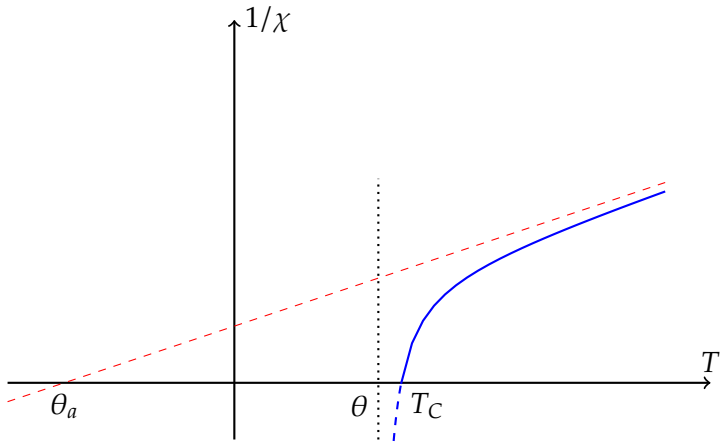

FIGURE I.9 – Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux ferrimagnétiques.

effet, M s'exprime par $M = ||M_A| - |M_B||$. Et comme la variation de l'aimantation d'un sous-réseau sous effet de température dépend de plusieurs paramètres, dont le moment atomique de spin et le coefficient du champ moléculaire intra-site, la courbe de l'aimantation totale M peut prendre plusieurs allures. Les plus intéressantes d'entre elles sont rassemblées dans la figure I.10. Ces types de variations et leurs noms sont connus sous le nom de la *nomenclature de Néel* [28].

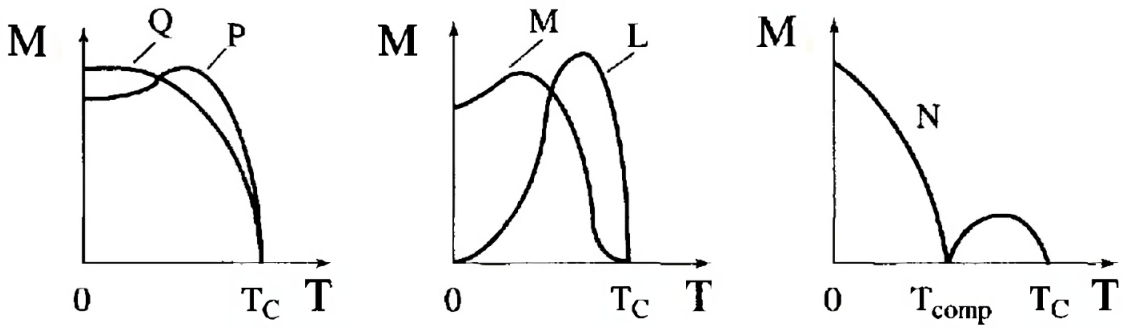

FIGURE I.10 – Principaux types de variation thermique de l'aimantation pour un matériau ferrimagnétique [20].

Le type N dans la figure I.10 correspond à une annulation de l'aimantation totale du système pour une température inférieure à T_C. À cette température, les aimantations des sous-réseaux (de signes opposés) se compensent, c'est pour cela qu'elle est appelée *température de compensation* et est souvent notée T_{comp}. Ce phénomène de compensation apparaît aussi dans les matériaux de type cœur-coquille (voir le chapitre IV).

Chapitre II

Propriétés magnétiques fondamentales et refroidissement magnétique

Il est incontestable que les applications des matériaux magnétiques sont très diverses et en expansion continue. Ces applications sont tributaires des propriétés magnétiques qui y sont associées. Ainsi, chaque matériau magnétique se caractérise par quelques propriétés spécifiques qui le distinguent de ses homologues et qui le rendent parfait pour un certain domaine plutôt qu'un autre. En revanche, ces propriétés sont le plus souvent liées à la forme du matériau, à l'arrangement des atomes qui le composent et aux effets collectifs qu'ils produisent.

Dans ce chapitre, nous traitons certaines de ces propriétés. La première section est consacrée à l'anisotropie magnétique. Puis, la deuxième est dédiée aux effets dynamiques caractérisant la réaction du matériau à un champ magnétique externe. Dans la dernière, nous mettrons en évidence l'effet magnétocalorique en adoptant un traitement thermodynamique et nous discuterons de son application à la réfrigération magnétique.

II.1 Anisotropie magnétique

Si le champ moléculaire impose l'ordre magnétique au sein d'un matériau, et selon les éléments constitutifs d'un échantillon et la valeur de l'interaction d'échange intra-sites et inter-sites existant entre ces atomes, un des types d'ordres magnétiques détaillés dans le chapitre précédent persiste. Néanmoins, en se reposant seulement sur l'interaction d'échange, l'aimantation spontanée de l'échantillon peut, éventuellement, s'orienter selon n'importe quelle direction, car l'énergie d'échange est isotrope quelle que soit sa valeur. Or, les mesures des propriétés magnétiques ont mis en évidence une certaine dépendance des valeurs mesurées vis-à-vis de l'orientation, et que lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un échantillon, la réponse de ce dernier au champ appliqué est liée au sens du champ. Ce phénomène est connu sous le nom d'*anisotropie magnétique*. Plusieurs sources sont à l'origine de cette anisotropie, certaines sont définies ci-après.

II.1.1 Anisotropie magnétocristalline dans les cristaux cubiques

L'anisotropie magnétocristalline est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques qui ne dépend ni de la taille ni de la forme de l'échantillon considéré. Ainsi, elle est la plus importante parmi les autres types d'anisotropies. D'ailleurs, comme son nom l'indique, l'anisotropie magnétocristalline est liée à la structure cristalline selon laquelle les atomes au sein d'un matériau magnétique sont ordonnés, et par conséquent, sa caractérisation nécessite la distinction entre les types de cristaux.

Au sein d'un matériau ferromagnétique ayant un empilement cubique, et au-dessous de la température critique, l'aimantation spontanée est orientée initialement selon un axe appelé *axe de facile aimantation*. On peut changer son orientation initiale par la mise en jeu d'un champ magnétique externe ; pour ce faire, ce dernier doit ainsi effectuer un travail, ce qui correspond à une énergie potentielle appelée *énergie d'anisotropie* E_{an}.

Phénoménologiquement, cette énergie peut être exprimée par les cosinus des angles a, b et c que décrit l'aimantation avec les trois axes principaux de la maille élémentaire $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ respectivement à travers un développement en séries de Taylor [19, 27] :

$$E_{an} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + K_3(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)^2 + \cdots \qquad \text{(II.1)}$$

Avec $\alpha_1 = cos(a), \alpha_2 = cos(b)$ et $\alpha_3 = cos(c)$. Les coefficients K_i sont appelés *constantes d'anisotropie*, et ils dépendent du matériau et varient en fonction de la température. Quant à leur unité, elles sont exprimées en J/m^3. Des puissances plus élevées ne sont généralement pas nécessaires, et parfois,

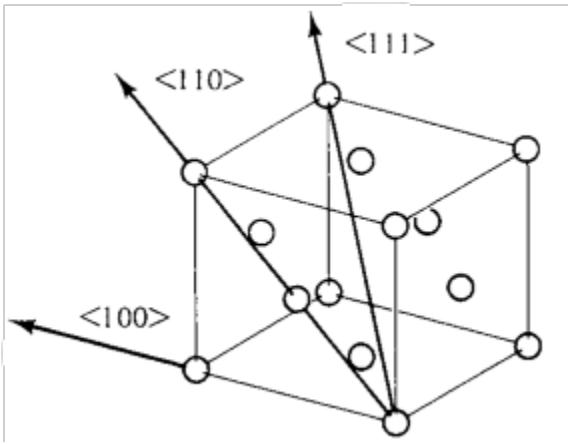

FIGURE II.1 – Structure cubique à faces centrées avec trois directions cristallographiques importantes [27].

même à partir de K_2, les coefficients deviennent si petits que les termes qui les impliquent peuvent être négligés. Le premier terme K_0 est indépendant de l'angle que forme l'aimantation avec les axes principaux de la maille, c'est pour cela qu'on l'ignore le plus souvent dans les calculs. De ce fait, les constantes qui sont souvent prises en considération dans la détermination des axes de facile aimantation sont K_1 et K_2. Ainsi, lorsque K_2 est faible par rapport à K_1, cette dernière détermine l'axe selon lequel l'énergie d'anisotropie E_{an} est la plus faible ; si K_1 est positive, donc la direction $\langle 100 \rangle$ est celle de facile aimantation, ceci est le cas pour le fer ayant une maille élémentaire cubique centrée, là où $K_1 = 4,72 \times 10^4 Jm^{-3}$ et $K_2 = -0,075 \times 10^4 Jm^{-3}$ pour une température de 20°C. Dans le cas contraire, i.e., K_1 est négative, il s'agit de la direction $\langle 111 \rangle$ comme dans le cas du nickel, adoptant une structure cristalline cubique à faces centrées (voir la figure II.1), où $K_1 = -5,7 \times 10^3 Jm^{-3}$ et $K_2 = -2,3 \times 10^3 Jm^{-3}$ pour une température de 23°C [19].

II.1.2 Anisotropie magnétocristalline dans les cristaux hexagonaux

L'anisotropie dans les matériaux ayant une structure cristalline hexagonale suit un seul axe, à savoir l'axe $\langle 001 \rangle$, c'est pour cela qu'elle s'appelle *anisotropie uniaxiale*. Soit θ l'angle que fait le vecteur aimantation avec l'axe $\langle 001 \rangle$, en adoptant toujours un développement en séries de Taylor, mais cette fois-ci en fonction de $sin^2\theta$, on aboutit à l'expression suivante de E_{an} pour le cas hexagonal :

$$E_{an} = K_0 + K_1 \, sin^2\theta + K_2 \, sin^4\theta + K_3 \, sin^6\theta + \cdots \tag{II.2}$$

Quand K_1 et K_2 sont toutes deux positives, l'énergie d'anisotropie est minimale pour $\theta = 0°$ et par ceci l'axe de facile aimantation est $\langle 001 \rangle$.

En outre, lorsque K_1 et K_2 sont négatives, E_{an} est minimale pour $\theta = 90°$, ce qui se traduit par

l'apparition d'un plan d'aimantation facile, à savoir, le plan de base de la maille hexagonale. Et dans le cas où les constantes K_1 et K_2 sont de signes opposés, la situation devient plus compliquée, et en plus de l'axe et du plan de facile aimantation, une troisième configuration vient s'ajouter qui est connue sous le nom de *cône de facile aimantation* [19, 27].

Un bon exemple d'un matériau magnétique à symétrie hexagonale est le cobalt dont $K_1 = 4,53 \times 10^5 Jm^{-3}$ et $K_2 = 1,44 \times 10^3 Jm^{-3}$ à 15°C [19]. Comme ces valeurs des constantes d'anisotropie sont positives, le cobalt présente un axe facile d'aimantation. Il est à noter aussi que l'anisotropie uniaxiale peut être présente même dans des cristaux magnétiques non hexagonaux, mais dont le réseau cristallin est déformé le long d'un seul axe comme dans le cas du FePt ordonné $L1_0$ [18].

II.1.3 Autres types d'anisotropies

Anisotropie de forme

Après avoir subi une excitation magnétique, un échantillon devient un dipôle magnétique, ainsi, deux pôles magnétiques apparaissent sur ses deux extrémités parallèles avec le champ d'excitation. Il en résulte un champ magnétique à l'intérieur du matériau qui s'oppose à l'aimantation induite par l'excitation magnétique externe. Ce champ s'appelle *champ démagnétisant* et il dépend fortement de la géométrie de l'échantillon. Dans le cas, à titre d'exemple, d'une plaque semi-infinie, le champ démagnétisant est nul lorsque le champ externe est appliqué parallèlement à la plaque, et par contre, quand l'excitation magnétique se produit d'une façon perpendiculaire, le champ démagnétisant est maximal et est égal à l'aimantation induite [19].

Ce type d'anisotropie dû au champ démagnétisant s'appelle anisotropie de forme car il dépend de la forme de l'échantillon. Ainsi, pour les échantillons pourvus d'une symétrie sphérique, aucune anisotropie de forme n'est présente. Cependant, pour les échantillons ayant une certaine élongation selon un axe particulier, la symétrie sphérique ne tient pas et une anisotropie de forme se produit.

Anisotropie magnéto-élastique

L'application d'une contrainte mécanique sur un échantillon magnétique induit une modification des propriétés magnétiques de manière anisotrope. Ce phénomène s'appelle l'anisotropie magnéto-élastique.

Le phénomène inverse, i.e., la déformation ou, en terme général, la variation des propriétés mécaniques sous effet d'une excitation magnétique de l'échantillon, s'appelle *magnétostriction*.

Anisotropie de surface

Quand la taille des particules magnétiques devient de plus en plus petite, le rapport surface/volume devient important, et du fait, les effets de surface gagnent d'importance. Parmi ces effets, il y a l'anisotropie de surface induite par la brisure de symétrie du cristal à la surface, ou encore à l'interface entre deux matériaux magnétiques différents. Cette anisotropie affecte aussi la formation des domaines magnétiques [29].

II.2 Propriétés magnétiques dynamiques

Au sein d'un matériau ferromagnétique règne un champ moléculaire (comme discuté dans la section I.3) qui tend à aligner tous les moments atomiques de spin vers une direction déterminée par l'anisotropie magnétocristalline. Pourtant, au niveau macroscopique, un matériau ferromagnétique non soumis à un champ magnétique présente une aimantation nulle. Une telle contradiction nécessite une explication rigoureuse.

En effet, dans un échantillon ferromagnétique d'une faible épaisseur et de longueur infinie, l'aimantation spontanée sera dirigée selon la longueur du fil (il en sera de même dans le cas d'un fil soumis à une tension [30]). Cette configuration est imposée pour cette géométrie car elle minimise l'énergie d'échange E_{ech} (donnée par l'équation (I.59)). Cependant, pour un échantillon fini, des pôles magnétiques apparaissent sur ses deux extrémités, ce qui engendre une énergie magnétostatique E_{magn}. Et pour minimiser cette dernière, l'arrangement parallèle des moments de spin au sein du matériau sera altéré, ceci provoque une augmentation de l'énergie d'échange. En réalité, la compétition ne se limite pas à ces deux énergies, mais inclut également l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{an} et l'énergie magnétoélastique E_{λ}. De ce fait, l'énergie totale du système est donc composée de quatre termes :

$$E = E_{ech} + E_{magn} + E_{an} + E_{\lambda} \tag{II.3}$$

Et la compétition entre ces quatre formes d'énergies conduit à l'apparition des *domaines magnétiques* [31].

II.2.1 Structure des domaines magnétiques

Le premier à supposer que les matériaux ferromagnétiques sont composés de domaines dans chacun d'eux les moments magnétiques atomiques sont orientés dans une direction privilégiée était Pierre Weiss en 1907 [26]. Après, des investigations expérimentales ont mené à l'endossement

de cette théorie des domaines magnétiques, dont les travaux de Barkhausen [32] qui ont conduit à la découverte de l'effet Barkhausen qui mit en évidence l'existence des domaines magnétiques en se basant sur une étude acoustique du bruit (caractérisé par des discontinuités) émis lorsqu'un champ magnétique parcourt l'échantillon ferromagnétique, et ceux de Sixtus et Tonks [30] réalisées sur un fil de Permalloy étiré, et dont ils ont remarqué que l'inversion de l'aimantation s'effectue par nucléation, et puis les parois de cette nucléation se propagent le long du fil avec une vitesse qui augmente avec l'intensité du champ et la tension du fil. Il convient aussi de noter l'expérience de Bitter effectuée sur la surface polie d'un ferromagnétique sur laquelle il plaça des particules ferromagnétiques colloïdales, et puis il observa l'image des domaines délimités par la distribution des particules magnétiques à l'aide d'un microscope optique [33].

Parallèlement, des travaux théoriques ont été menés en la matière afin de décrire la forme et la taille de ces domaines et la nature des interfaces qui les séparent dont notamment le papier de Landau et Lifshitz publié en 1935 [34], où ils ont montré que la configuration la plus favorable énergétiquement est celle où les domaines magnétiques sont disposés sous forme de couches dont les aimantations sont orientées antiparallèlement, et de plus, ces couches sont séparées par des *parois de domaines* (appelées aussi murs de domaines) où le sens des moments magnétiques atomiques varie progressivement entre les deux domaines adjacents.

En minimisant l'énergie du système, Landau et Lifshitz ont pu déterminer la répartition des moments dans cette région intermédiaire, son épaisseur ainsi que la largeur des domaines élémentaires. En considérant que les domaines magnétiques sont parallèles au plan YZ et en posant θ l'angle que fait un spin particulier appartenant à la paroi avec l'axe Z, ils ont trouvé que la variation de l'angle θ en fonction de l'abscisse x est donnée par l'équation :

$$cos(\theta) = -th(\sqrt{\beta/\alpha}\, x) \tag{II.4}$$

Avec β est la constante d'anisotropie (uniaxiale ou cubique) et α est un terme dépendant de l'interaction d'échange entre les spins et qui peut être approximé par $K_B T_C/as^2$, tel que a est le paramètre de la maille et s est le module du vecteur moment atomique de spin. En ce qui concerne l'expression de la largeur d de cette région intermédiaire, ils ont trouvé :

$$d = \sqrt{\alpha/\beta} \tag{II.5}$$

Quant à la surface du matériau, l'orientation des moments de spin doit satisfaire à l'équation de Maxwell-Gauss pour le champ magnétique donnée par (I.16), c'est-à-dire que la divergence

de l'aimantation à l'extérieur de la surface doit être nulle. Pour la surface latérale, i.e., parallèle à l'axe de facile aimantation, les moments de spins sont déjà parallèles à la surface et la condition est vérifiée. Cependant, dans le cas des surfaces perpendiculaires aux couches magnétiques, des domaines périphériques émergent dont les moments de spins sont tangents à la surface, ces régions sont appelées *domaines de fermeture*. Cette configuration est représentée dans la figure II.2. Les flèches sur la figure indiquent le sens des moments de spin dans chaque région.

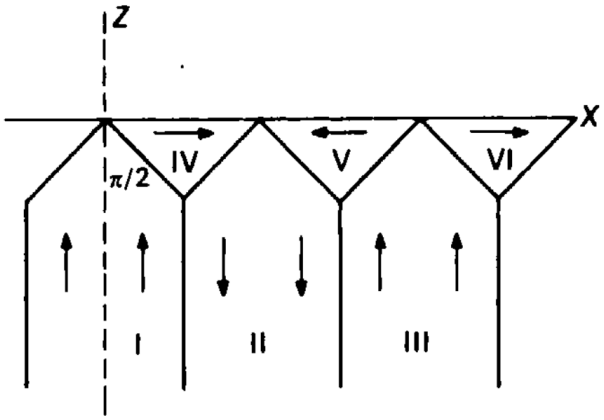

FIGURE II.2 – Distribution des moments magnétiques au sein du cristal et près de la surface dans le plan XZ [34].

D'après l'expression (II.5), on remarque qu'une forte constante d'anisotropie favorise une paroi étroite, parce que l'énergie d'anisotropie est minimale lorsque les moments magnétiques individuels sont orientés selon les axes faciles de l'aimantation. En d'autres termes, pour une paroi de grande largeur, il y aura davantage de spins disposés selon des axes différents de ceux de l'aimantation facile, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie d'anisotropie. Cependant, plus la valeur de l'interaction d'échange est élevée, plus la paroi de domaine est large. Cela s'explique par le fait que l'énergie de couplage entre les paires de spins croît proportionnellement au carré de l'angle entre les spins adjacents [19], une paroi large autorise donc un changement d'orientation progressif des moments individuels, ce qui entraîne la formation de petits angles entre les spins. Cela conduit à une réduction de l'énergie d'échange.

En conjuguant leurs travaux théoriques avec les données expérimentales de l'époque, provenant des mesures de la réponse magnétique de fils de nickel étirés à 18 °C réalisées par Becker et Kersten [35], Landau et Lifshitz ont établi que les régions intermédiaires s'étendent sur environ $70 \times a$ et que les domaines magnétiques couvrent approximativement une largeur de $10^5 \times a$ pour le système en question. Par ailleurs, un traitement phénoménologique analogue réalisé par Chikazumi [19] a mené à une largeur de la paroi dans l'ordre de $150 \times a$ pour le fer ayant une maille cubique centrée.

II.2.2 Types de parois de domaines

Comme il a été déjà montré, un mur de domaine correspond à une zone de transition du sens des spins entre deux régions magnétiques. En effet, cette transition se fait de deux façons différentes ; la première correspond à une réorientation progressive des spins dans la paroi de telle façon que les vecteurs spins demeurent dans des plans parallèles à celui de la paroi. Ce type de parois est appelé *paroi de Bloch*, et est présenté dans la figure II.3(a). L'autre type de parois est appelé *paroi de Néel*, il correspond à des déviations successives des spins qui se font dans le plan perpendiculaire à la paroi [36,37], comme montré sur la figure II.3(b).

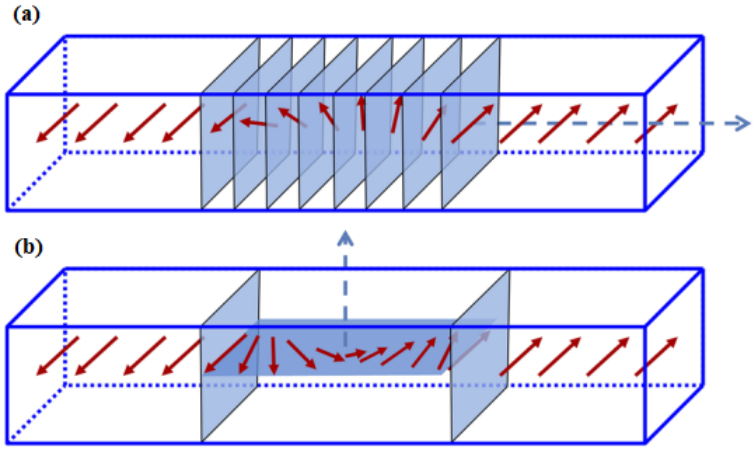

FIGURE II.3 – Rotation des spins à travers la paroi de Bloch (a) et celle de Néel (b) [38].

En réalité, les murs de Bloch sont plus stables énergétiquement dans les échantillons épais. Cependant, Néel a souligné que, dans le cas de films très minces, la configuration de Bloch doit produire des pôles libres à la surface de la couche (qui est perpendiculaire à la paroi) dont la contribution à l'énergie totale du système peut ne pas être négligeable, il en découle une augmentation considérable de l'énergie magnétostatique, d'autant que la couche est plus fine. Et par conséquent, une rotation des spins dans un plan parallèle à la surface du film mince a moins d'énergie magnétostatique qu'une rotation dans un plan parallèle à la paroi [19,37].

Une comparaison qualitative entre les deux configurations en matière de l'énergie de la paroi E_p en fonction de l'épaisseur e du film est présentée dans la figure II.4. On remarque d'après la figure que pour de faibles épaisseurs, l'énergie de la paroi la plus faible entre les deux est celle correspondant à la configuration de Néel (courbe *a*). Puis, les deux courbes se coupent en un point particulier qui marque l'épaisseur critique e_C où l'aimantation spontanée passe d'un mode de rotation à l'autre. Et pour des échantillons épais, la configuration de Bloch devient dominante grâce à sa faible énergie de mur (courbe *b*).

En arrivant à ce stade-là, il est convenable de noter que les expressions (II.4) et (II.5), obtenues

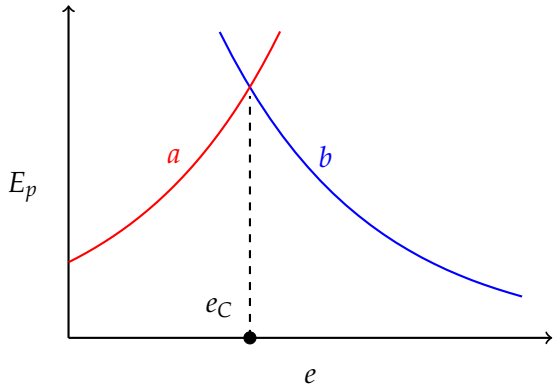

FIGURE II.4 – Énergie de mur de domaines en fonction de l'épaisseur du film pour la paroi de Néel (courbe a) et la paroi de Bloch (courbe b).

par Landau et Lifshitz et portant sur la distribution des orientations des spins au sein du mur de domaine et sur sa largeur respectivement, sont dérivées de façon à traiter une paroi de Bloch. D'autre part, comme il est remarqué sur la figure II.2, deux types de parois de domaines – qui se différencient par leurs dispositions par rapport aux domaines – se présentent, à savoir :

• ***Parois de domaines à 90° :*** Cette configuration correspond au cas dont les directions d'aimantations des domaines adjacents font un angle de 90° entre elles, comme celles présentes entre les domaines principaux et les domaines de fermeture (entre les régions I et IV par exemple). Généralement, on appelle paroi à 90° même lorsque l'angle est différent (mais proche) de 90° [19,31].

• ***Parois de domaines à 180° :*** Ce type apparait simplement lorsque les aimantations des domaines adjacents sont antiparallèles, comme celles présentes entre les domaines principaux (entre les régions I et II par exemple).

II.2.3 Déplacement des parois de domaines et cycle d'hystérésis

Si le cristal est placé dans un champ magnétique externe, les murs de domaines commencent à se déplacer de sorte que les régions ayant des moments magnétiques alignés avec le champ deviennent plus larges. Cette dynamique des domaines est régie par l'équation dite *équation de Landau-Lifshitz-Gilbert* (ou LLG en abrégé), donnée par [18,34,39] :

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma M \times H_{eff} + \alpha M \times \frac{dM}{dt} \tag{II.6}$$

Avec M est le vecteur aimantation, H_{eff} est le champ effectif dont l'échantillon est soumis, γ est le rapport gyromagnétique et α s'appelle la *constante d'amortissement de Gilbert* et est le paramètre qui tient compte de la dissipation de l'énergie et entraîne la relaxation de l'aimantation vers l'équilibre.

Bien qu'elle ait été initialement dérivée pour décrire la dynamique de l'aimantation d'un échantillon à l'échelle macroscopique, l'équation LLG est communément utilisée en micromagnétique numérique pour décrire la dynamique des petits éléments magnétiques [39]. Et de plus, elle s'applique également, avec quelques considérations, en simulations atomistiques [18].

En outre, le déplacement des parois de domaines vis-à-vis d'un champ magnétique présente deux caractéristiques fondamentales : le retard et l'irréversibilité. Ces deux caractéristiques spécifiques des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques produisent le phénomène d'hystérésis magnétique qui peut être interprété comme étant l'acquisition d'une mémoire magnétique par un matériau à cause de l'irréversibilité du processus d'aimantation et de désaimantation [31]. Ce phénomène peut être élucidé par les différentes courbes que présente l'aimantation M en fonction du champ d'excitation magnétique H, et qui forment une boucle appelée *cycle d'hystérésis* présenté dans la figure II.5.

Pour un échantillon ferromagnétique non magnétisé, à mesure que H augmente, le matériau commence à se magnétiser suivant la courbe OABC qui s'appelle *courbe de première aimantation* et est composée de trois parties : Région OA, dans laquelle l'aimantation est réversible, i.e., l'aimantation de l'échantillon s'annule une fois que le champ est éliminé. Puis, la partie AB, au cours de laquelle le déplacement des parois de domaine se fait très rapidement et d'une façon irréversible. Et finalement BC, où le processus d'aimantation se ralentit encore une fois et l'échantillon atteint la saturation au point C. La saturation est définie comme l'état où la quasi-totalité des spins au sein du matériau sont orientés dans le même sens, après quoi il n'y a plus d'augmentation significative d'aimantation. Sa valeur M_S est une caractéristique de chaque matériau.

Lors de la diminution du champ appliqué, l'aimantation décroît progressivement le long de la courbe CD et non CBAO, et on remarque qu'à champ nul, il reste une certaine quantité de magnétisation ; c'est ce qu'on appelle la *rémanence* M_R. L'aimantation peut être ramenée à zéro (point E) en appliquant un champ négatif d'une certaine intensité. Cette intensité de champ est appelée *champ coercitif*, ou simplement *coercivité* H_C. La courbe EF correspond à l'augmentation de l'aimantation dans le sens négatif jusqu'à la saturation inverse issue de l'application d'un champ négatif. Si le champ est ensuite inversé à nouveau dans le sens positif, la magnétisation se changera le long de FGC.

Les applications des matériaux ferromagnétiques dépendent fortement des caractéristiques représentées par leurs boucles d'hystérésis, notamment la valeur d'aimantation de saturation M_S, la rémanence M_R et la coercivité H_C. On distingue généralement entre les matériaux ferromagnétiques doux et durs selon la valeur de H_C ; plus le cycle d'hystérésis est large, plus H_C est importante, et donc le matériau est difficile à aimanter et à désaimanter. Les matériaux ferromagnétiques

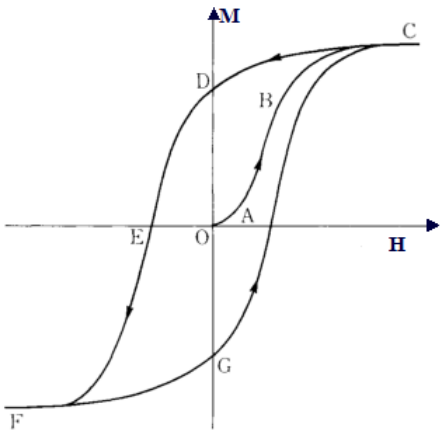

FIGURE II.5 – Cycle d'hystérésis avec les points notables [19].

disposant d'une telle propriété sont classés comme *durs*. Ces matériaux sont souvent utilisés comme aimants permanents et sont convenables pour des applications telles que les haut-parleurs et dans le stockage de l'information pour éviter une démagnétisation imprévue entraînant la perte d'informations stockées.

Au contraire, plus la boucle d'hystérésis est étroite, plus H_C est faible et le matériau s'aimante et se désaimante facilement, il est conséquemment classé comme *doux*. Un tel type de matériau est favorable pour l'application dans les moteurs et les transformateurs électriques, généralement pour réduire les pertes d'énergie induites par effet d'hystérésis [21].

II.2.4 Effet de taille des particules fines sur la coercitivité magnétique

En réalité, pour une particule magnétique, la grandeur qui porte le plus d'intérêt est la coercivité, du fait que, généralement, c'est sa valeur qui détermine en quoi la particule est convenable, i.e., son domaine d'application. En revanche, la coercivité des particules fines dépend de manière frappante de leur taille, parce que le mécanisme avec lequel s'effectue le renversement de l'aimantation de la particule varie selon la taille. À mesure que cette dernière diminue, la coercitivité augmente, passant par un maximum, puis décroît et s'annule par la suite. À travers ce parcours, les variations dans la courbe de la coercivité mettent en évidence trois formes de magnétisme qui sont présentées qualitativement dans la figure II.6. Cette figure montre schématiquement comment la plage de taille est divisée, avec l'inclusion de la variation de la coercivité sur cette plage.

En commençant par les grandes tailles, nous pouvons distinguer les régions suivantes :

• ***Particules multidomaine (MD) :*** Pour de grandes tailles de particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, la configuration la plus favorable énergétiquement est la partition de l'échantillon en domaines magnétiques, séparés par des parois. Dans ce cas, le renversement de l'aimantation

se fait par le déplacement des parois de domaines en faveur des régions dont l'aimantation est orientée dans le même sens que le champ appliqué [27, 34].

• ***Particules monodomaine (SD) :*** En réduisant le volume du matériau, on atteint une taille critique (indiquée par le diamètre D_S dans la figure) en dessous de laquelle la formation de parois de domaine n'est plus énergétiquement favorisée, et une configuration de particule à domaine unique (Single Domain (*SD*) en anglais) est atteinte. Le comportement magnétique de la particule *SD* peut alors être décrit par un moment magnétique géant $\mu = \mu_S V$, où V est le volume de la particule. Ce moment résulte de la combinaison des spins atomiques individuels μ_S. Cette description est connue sous le terme d'*approche macro-spin* et est bien décrite par le modèle de Stoner-Wohlfarth [40].

Étant donné l'absence de murs de domaine, l'aimantation dans les particules à domaine unique change d'orientation grâce à la rotation cohérente et simultanée des spins individuels. Il en découle une coercitivité beaucoup plus grande [19, 41], comme illustré dans la figure II.6. À noter que le diamètre critique D_S n'a pas en réalité une valeur précise, pourtant il s'étend sur une marge qui s'appelle région de *domaine pseudo-unique* (Pseudo-Single Domain (PSD) en anglais), indiquée sur la figure par la région hachurée. Cette région correspond à un état de transition qui couvre la plage de taille des particules entre les états monodomaine SD et multidomaine MD [41]. À mesure que la taille des particules diminue en dessous de D_S, la coercivité diminue parce que les effets thermiques deviennent dominants.

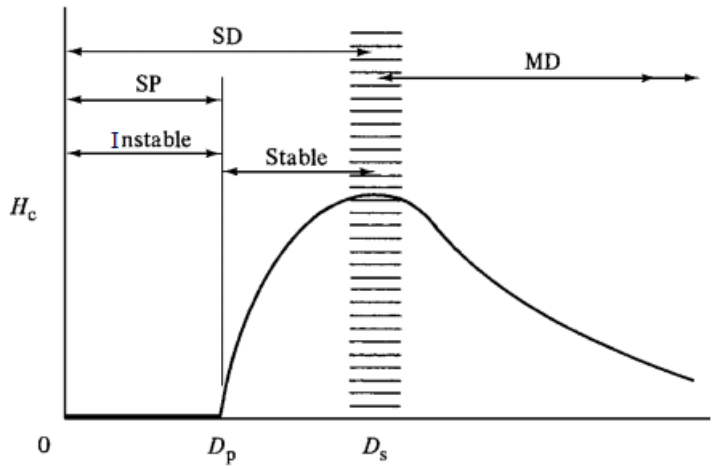

FIGURE II.6 – Variation de la coercivité H_C en fonction du diamètre des particules avec la répartition des tailles [27].

• ***Particules superparamagnétiques (SP) :*** Le superparamagnétisme est un type de magnétisme qui apparaît dans les nanoparticules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques dont les diamètres

sont à l'échelle nanométrique et qui se caractérise par une coercivité et une rémanence nulles et une forte susceptibilité magnétique. Par conséquent, aucun effet d'hystérésis n'apparait lors de l'aimantation et de la désaimantation d'une particule superparamagnétique. Ainsi, la courbe $M = f(H)$ correspondante est réversible et passe par le point défini par $H = 0$ et $M = 0$ [27, 42]. Il en résulte que pour les particules de tailles suffisamment petites, l'aimantation peut changer de direction de façon aléatoire sous l'influence des agitations thermiques.

Supposons une particule de volume V ayant une anisotropie uniaxiale de constante K. Alors la barrière énergétique ΔE qui doit être surmontée afin que la particule puisse inverser sa magnétisation est $\Delta E = KV$. En 1949, Néel a fait remarquer que si les particules monodomaines deviennent suffisamment petites, cette barrière d'énergie deviendrait si petite que les fluctuations d'énergie (d'origine thermique) pourraient surmonter les forces d'anisotropie et inverser spontanément l'aimantation d'une particule même en l'absence d'un champ appliqué. Ces fluctuations seront plus actives à haute température T. Pour décrire cette activité, Néel a adopté une approche statistique, dont il est ressorti avec un paramètre τ qui s'appelle le *temps de relaxation* et qui exprime le temps moyen entre deux retournements d'aimantation d'une particule. Ses calculs ont conduit à l'expression suivante de τ :

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \, e^{-KV/K_B T} \tag{II.7}$$

f_0 s'appelle le *facteur de fréquence* et il vaut approximativement $10^9 \, s^{-1}$. L'intensité des fluctuations est donc exprimée par l'intervalle de temps τ, i.e., pour de petites valeurs de τ, les fluctuations se produisent rapidement de telle sorte que l'aimantation mesurée sur une particule sera nulle. Contrairement à cela, pour de faibles températures, aucun flippement d'aimantation ne s'effectue, car τ va prendre de grandes valeurs. Dans ce cas, l'aimantation de la particule est dite stable ou *bloquée*, et la température en dessous de laquelle l'aimantation est stable et les fluctuations sont estompées s'appelle *température de blocage* T_B, et est exprimée par :

$$T_B = \frac{KV}{K_B \, ln(\tau_m \, f_0)} \tag{II.8}$$

Avec τ_m est le temps que prend la mesure de l'aimantation. Généralement, si $\tau << \tau_m$, l'aimantation de la particule s'inverse plusieurs fois pendant la mesure et l'aimantation mesurée apparaît nulle, i.e., la particule est dans l'état *SP*. Et si $\tau >> \tau_m$, la particule est dans l'état bloqué. Une bonne approximation de ce temps de mesure est donnée par Cullity [27], là où il a pris $\tau_m = 100 \, s$. Il en

découle :

$$T_B = \frac{KV}{25\,K_B} \tag{II.9}$$

On remarque d'après l'équation (II.9) que la température de blocage dépend du volume de la particule V. Ce dernier même passe par une valeur critique V_P qui peut être exprimée (en gardant toujours $\tau_m = 100s$) par :

$$V_P = \frac{25\,K_B\,T}{K} \tag{II.10}$$

Et à partir de la valeur du volume V_P, le diamètre correspondant D_P peut être calculé pour n'importe quelle forme de particule. C'est cette valeur qui marque la limite supérieure du superparamagnétisme (en matière de diamètre), comme indiqué sur la figure II.6. Ainsi, les termes « stable » et « instable » sur le diagramme font référence à des particules qui ont des temps de relaxation respectivement plus longs et plus courts que 100 secondes. À titre d'exemple, la valeur de D_P pour les particules sphériques de cobalt est de 76 Å ou $7,6\,nm$ à température ambiante [27].

II.3 Effet magnétocalorique (EMC) pour la réfrigération magnétique

II.3.1 Généralités sur l'EMC

À partir du XIX^{e} siècle, la variation de la température d'un matériau sous l'effet de l'aimantation et de la désaimantation a intéressé plusieurs scientifiques, notamment James Joule qui postula que lorsqu'un conducteur est magnétisé, il génère de la chaleur de la même manière que si un courant électrique le traverse (effet Joule). Et de plus, il a considéré que cet échauffement est lié à l'induction magnétique [43]. Puis, William Thomson qui a été le premier à identifier la thermodynamique sous-jacente du lien entre la magnétisation et la chaleur d'un ferromagnétique. Celui-ci a postulé qu'un corps se manifeste par émettre de la chaleur, après avoir été aimanté, comme moyen pour minimiser son énergie interne et pas forcément par effet d'induction magnétique [7].

Plus tard, on retrouve les travaux d'Emil Warburg qui, après avoir étudié profondément le phénomène d'hystérésis, a pu définir la force coercitive comme « la force qui fait subsister une partie de la magnétisation d'un corps ferromagnétique même après la cessation de la force magnétisante ». Il a également formulé le travail de cette force autour d'une boucle d'hystérésis en admettant que l'échauffement du matériau magnétique sous influence d'un champ magnétique est dû à la dissipation du travail de la force magnétique sous forme de chaleur. Afin de désigner cette dernière, il a utilisé le terme *"chaleur de friction magnétique"* [7, 44].

Pour la plupart, les effets thermiques investigués par ces savants ont été liés au phénomène d'hystérésis, jusqu'à la découverte en 1917 par Pierre Weiss et son collaborateur Auguste Piccard de

l'effet magnétocalorique qui se caractérise par des effets permettant de le distinguer de la chaleur liée à l'hystérésis, à savoir, la réversibilité et l'ordre de grandeur de la variation de température. Ainsi, ils ont remarqué que cet effet est maximal au voisinage de la température de Curie du matériau ferromagnétique ($354°C$ pour un échantillon du nickel sur lequel ils ont travaillé) [6,7].

Durant les années qui suivent la découverte de cet effet, aucun développement remarquable n'a été mené, à cause, probablement, de l'absence d'applications raisonnables de l'effet magnétocalorique dans les ferromagnétiques connues à l'époque comme le nickel, le fer et le cobalt avec leurs températures de Curie élevées [7]. La première mise en application de cet effet a été réalisée lors des expériences menées en 1933 par W. Giauque et D. P. MacDougall, qui ont utilisé le sulfate de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ afin d'atteindre des températures très basses (moins de $1K$) à travers des répétitions de la désaimantation adiabatique [45].

Pour l'application de l'EMC en réfrigération magnétique, il faut attendre jusqu'en 1975, lorsque G. V. Brown révéla un dispositif de réfrigération à base de gadolinium, qui lui permit d'atteindre un écart de température de $47°C$ (de $-1°C$ à $46°C$) après des cycles successives d'aimantation/désaimantation pour une variation du champ magnétique appliqué entre 0 et $7T$ [46]. Puis, un autre jalon dans le chemin du développement de cette technologie a été atteint par V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner grâce à leur découverte en 1996 de l'*effet magnétocalorique géant* dans le composé $Gd_5(Si_2Ge_2)$. Cet EMC géant dépasse celui remarqué dans tout matériau magnétique connu à l'époque d'au moins un facteur 2 [47]. Ainsi, il a été rapporté qu'il est dû à une transition de phase du premier ordre (ferromagnétique I – ferromagnétique II). D'ailleurs, il a été démontré que cet alliage permet un écart de température d'environ 15 K pour une différence du champ magnétique $\Delta H = 5T$. Cela a entraîné une augmentation spectaculaire des efforts de recherche dans le monde entier sur les matériaux magnétocaloriques et la conception de dispositifs de réfrigération [3].

II.3.2 Caractérisation de l'EMC pour la réfrigération magnétique

L'effet magnétocalorique peut être évalué en examinant deux grandeurs essentielles, à savoir, la variation isotherme d'entropie ΔS et la variation adiabatique de la température ΔT_{ad} [5,48]. Dans le but de décrire la thermodynamique sous-jacente de ces deux grandeurs, la figure II.7 montre deux courbes $S = f(T)$ d'un matériau ferromagnétique, les deux courbes représentent la variation de l'entropie totale en fonction de la température pour deux champs magnétiques différents ; H_1 et H_2 avec ($H_1 < H_2$).

Lors d'une augmentation du champ magnétique appliqué sur l'échantillon de H_1 à H_2 d'une façon isotherme, l'ordre magnétique au sein du matériau augmente grâce à l'alignement des spins,

et par conséquent, l'entropie magnétique diminue d'une différence ΔS. D'autre part, si le champ varie de H_1 à H_2 d'une façon adiabatique, i.e., sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, l'entropie magnétique diminue, et afin de garder l'entropie totale constante, les autres termes d'entropie contribuant à l'entropie totale vont s'augmenter (voir la sous-section (II.3.4)), et par la suite, la température va s'augmenter de la valeur ΔT_{ad}. En contrepartie, elle va se diminuer de la même valeur si le champ appliqué sur le matériau est diminué de H_2 à H_1. D'après la figure II.7, on peut constater que ΔS et ΔT_{ad} sont de signes opposés.

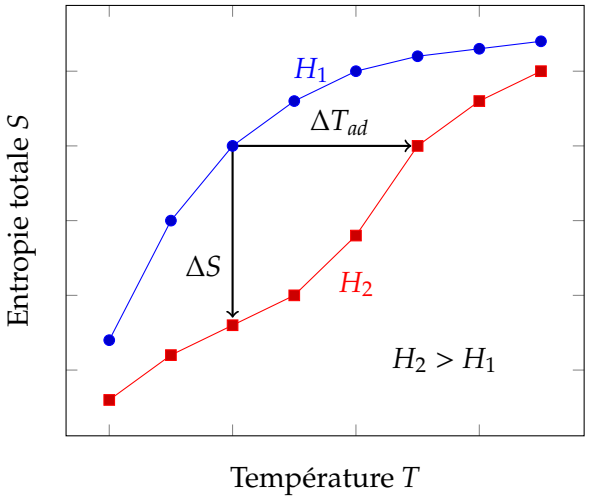

FIGURE II.7 – Courbes $S = f(T)$ typiques d'un matériau ferromagnétique correspondantes à deux champs magnétiques différents H_1 et H_2 avec $(H_1 < H_2)$.

Dès lors, un matériau présentant un EMC se manifeste par un échauffement lorsqu'il est aimanté et un refroidissement lors de son désaimantation. La mise en application de ce phénomène en réfrigération magnétique est actuellement accessible selon plusieurs cycles thermodynamiques, notamment le cycle de Brayton. Dans le cas des gaz, le cycle de Brayton idéal se caractérise par deux isobares et deux isentropiques. Pour ce qui est des matériaux magnétiques, il se compose de deux isochamps et de deux adiabatiques [1, 4].

Un dispositif de réfrigération magnétique à base du cycle de Brayton est souvent accompagné d'un régénérateur. Ce dernier consiste en un dispositif utilisé pour récupérer l'excès de chaleur du matériau après le passage par la source chaude (lorsqu'il est encore aimanté) et la transférer à la substance magnétique après avoir quitté la source froide (dans le cas non aimanté). Il permet ainsi une amélioration de l'efficacité du système de réfrigération.

La figure II.8 illustre le cycle de Brayton (idéal) de réfrigération magnétique avec régénération. Il se compose, généralement, de six transformations thermodynamiques décrites comme suit :

- ***A*** $\rightarrow$ ***B :*** La magnétisation adiabatique du système magnétique provoque une élévation de la température d'une valeur ΔT_{ad}, qui correspond à l'effet magnétocalorique du système.

- ***B*** $\rightarrow$ ***E :*** Le matériau magnétisé est mis en contact thermique avec la source chaude, là où il cède une quantité de chaleur Q_c.
- ***E*** $\rightarrow$ ***C :*** Un refroidissement supplémentaire est réalisé à l'aide du régénérateur, et la quantité de chaleur Q_{sr} est transférée du système magnétique vers le régénérateur.
- ***C*** $\rightarrow$ ***D :*** La démagnétisation adiabatique baisse la température du matériau magnétique.
- ***D*** $\rightarrow$ ***F :*** La substance magnétique entre en interaction avec la source froide de chaleur, dont elle extrait la quantité de chaleur Q_f.
- ***F*** $\rightarrow$ ***A :*** Finalement, la chaleur Q_{rs} se transmet du régénérateur vers le système. En principe, le régénérateur restitue la chaleur qu'il a absorbée au cours de la transformation E $\rightarrow$ C, i.e., $Q_{rs} = -Q_{sr}$, et la boucle du cycle est ensuite fermée.

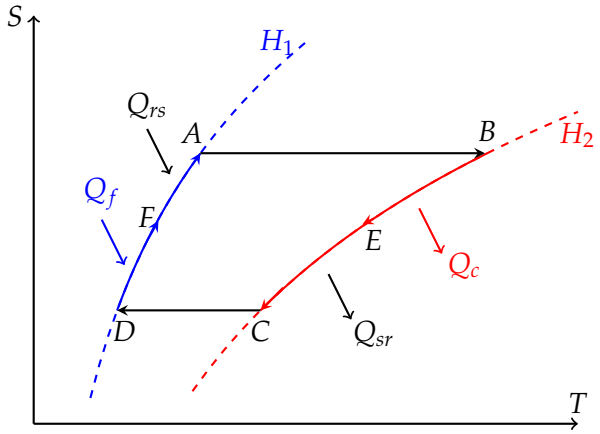

FIGURE II.8 – Cycle de Brayton idéal de réfrigération magnétique avec régénération tracé sur un diagramme $(S - T)$.

À noter que le travail de la force magnétique fournie au système est égal à la surface $ABCD$. Comme il parait sur la figure, ce travail est proportionnel à la différence $\Delta H = H_2 - H_1$ et à ΔT_{ad}, i.e., l'EMC du matériau. En outre, sans régénération, les deux segments E $\rightarrow$ C et F $\rightarrow$ A seront éliminés du cycle, et par conséquent, le travail magnétique ne sera pas entièrement exploité [1]. Et sachant que l'EMC des matériaux magnétiques est généralement faible par rapport aux écarts de température demandés dans les applications de la réfrigération magnétique, le refroidissement se fait selon plusieurs cycles successifs.

En outre, la plupart des dispositifs de réfrigération magnétique à température ambiante utilisent la technologie de réfrigération magnétique à régénérateur actif (Active Magnetic Regenerator (AMR) en anglais) [2, 3, 49, 50]. Contrairement à un régénérateur de chaleur ordinaire (passif), le régénérateur AMR contient un matériau magnétocalorique comme réfrigérant et matériau régénératif à la fois, d'où l'appellation *"régénérateur actif"*. Il a donc une fonction double ; d'une part, la production du froid et d'autre part, l'échange de chaleur régénératif. Cette dernière fonction

consiste principalement à maintenir un écart de température important entre les deux pôles du système de réfrigération (i.e., les réservoirs chaud et froid) parce que l'EMC de la plupart des matériaux magnétocaloriques, à des champs magnétiques modérés (jusqu'à 1,5 T), est limité à une variation adiabatique de température maximale de 5 K [2].

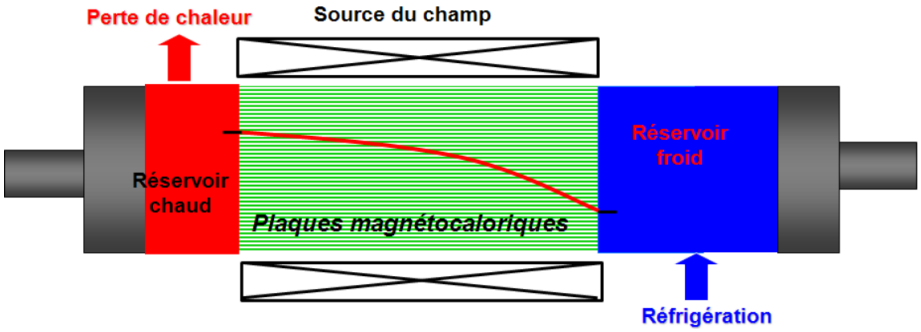

FIGURE II.9 – Schéma d'un système de réfrigération magnétique à régénérateur actif [50].

Un schéma illustrant un système AMR est représenté sur la figure II.9. Ce système est composé de trois composants principaux ; une source de champ magnétique, un matériau magnétocalorique et un fluide caloporteur permettant le transfert de la chaleur entre les réservoirs chaud et froid et le matériau magnétocalorique [50]. La courbe en rouge au milieu de la figure montre le profil de la température le long du régénérateur AMR.

Du point de vue opérationnel, le fonctionnement d'un AMR repose généralement sur quatre étapes, comme le montre la figure II.10. Cette figure présente le fonctionnement d'un système AMR selon le cycle thermodynamique de Brayton dont les transformations élémentaires sont présentées dans la figure II.8. Nous détaillons en ce qui suit ces quatre étapes en mettant en évidence les transformations élémentaires correspondantes :

1. Magnétisation du matériau magnétocalorique provoquant son échauffement en raison de l'effet magnétocalorique (figure II.10(a)) (transformation $A \rightarrow B$)
2. Écoulement du fluide caloporteur du réservoir froid (échangeur de chaleur en contact avec la source de chaleur froide) à travers le matériau magnétocalorique vers le réservoir chaud (échangeur de chaleur en contact avec la source de chaleur chaude) (figure II.10(b)). Pendant ce processus de transfert de chaleur, le fluide se réchauffe (tandis que le matériau se refroidit) et transfère ainsi la chaleur à la source chaude dans le réservoir chaud (transformations $B \rightarrow E$ et $E \rightarrow C$)
3. Démagnétisation du matériau magnétocalorique provoquant son refroidissement en raison de l'effet magnétocalorique (figure II.10(c)) (transformation $C \rightarrow D$)

4. Écoulement de fluide du côté chaud vers le côté froid à travers le matériau magnétocalorique en l'absence de champ magnétique (figure II.10(d)). Pendant ce processus de transfert de chaleur, le fluide se refroidit (tandis que le matériau se réchauffe) et il absorbe la chaleur de la source froide dans le réservoir froid (transformations $D \rightarrow F$ et $F \rightarrow A$)

Après un certain nombre de ces étapes, un état stationnaire est atteint et, par conséquent, un profil de température peut être établi le long du régénérateur [2].

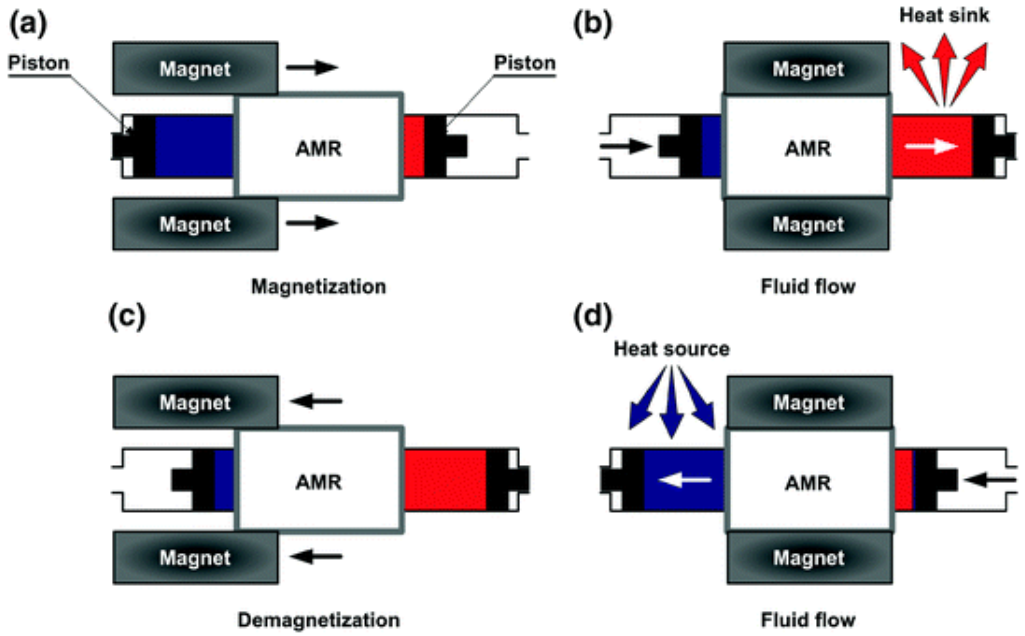

FIGURE II.10 – Schémas montrant les quatre phases opérationnelles de base du processus AMR selon le cycle de Brayton [2].

Le système AMR présente l'avantage d'être plus compact grâce à sa fonction double, mais il est également plus efficace qu'un système avec un régénérateur passif séparé. Son efficacité est due principalement aux faibles pertes de transfert de chaleur qui, dans le cas d'un régénérateur passif, se produisent lors du transfert de chaleur entre les matériaux régénératifs et magnétocaloriques qui s'effectuent par l'intermédiaire du flux de fluide caloporteur. Quant à la géométrie des AMRs dont disposent les réfrigérateurs magnétiques déjà construits, il existe généralement quatre géométries différentes, qui sont présentées sur la figure II.11, à savoir, AMR à plaques perforées, AMR à plaques parallèles, AMR en forme de fils et AMR à garnissage. Les AMRs à plaques parallèles et à garnissage (appelé aussi à lit fixe) sont les plus largement utilisés à ce jour [2].

Il existe généralement deux types de conceptions de dispositifs de réfrigération magnétique ; systèmes alternatifs (mouvement linéaire) et systèmes rotatifs. Un exemple marquant des systèmes alternatifs est le prototype de Brown (mentionné dans la sous-section précédente) instauré en 1975. Il s'agit d'un piston en gadolinium se déplaçant dans une colonne verticale remplit d'un fluide

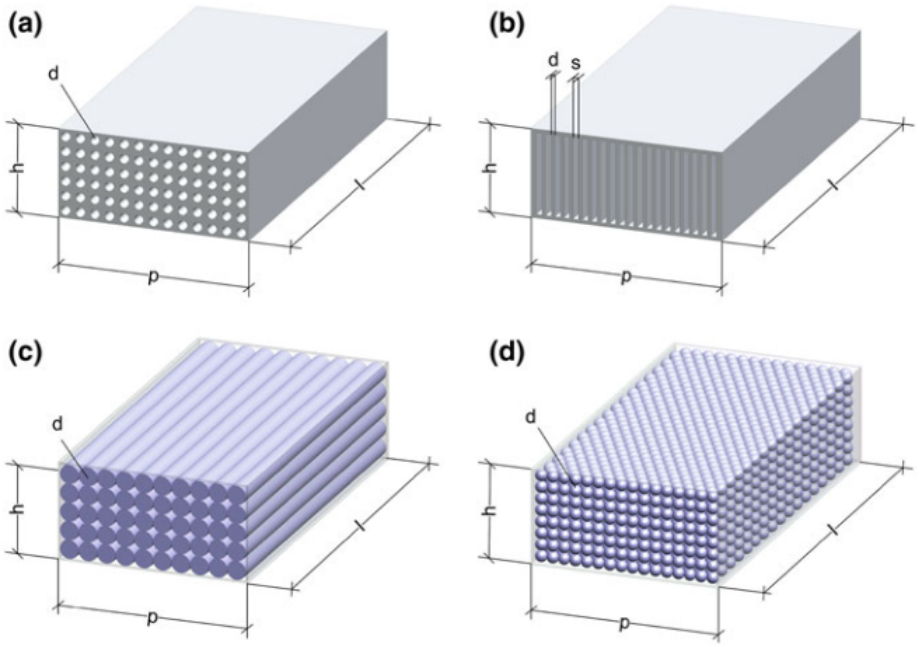

FIGURE II.11 – Différentes géométries des systèmes AMR ; (a) AMR à plaques perforées, (b) AMR à plaques parallèles, (c) AMR en forme de fils et (d) AMR à garnissage [2].

caloporteur, donc c'est une technologie alternative [46].

En outre, une attention particulière est accordée au prototype de réfrigération magnétique rotatif danois qui a été construit à l'Université Technique du Danemark (Risø DTU). Le succès de ce système réside dans la conception ingénieuse concernant la production du champ magnétique à travers des aimants permanents [51]. Dans la présente sous-section, nous abordons, en précisant certains détails techniques, ce dispositif rotatif basé sur la technologie AMR.

Le prototype est constitué d'un anneau AMR tournant dans l'espace entre deux anneaux cylindriques concentriques de Halbach composés de l'aimant permanent Nd–Fe–B, comme présenté sur la figure II.12. Ce type d'aimants permanents, i.e., Nd–Fe–B, possède une rémanence élevée, une coercivité relativement élevée aussi bien qu'il est moins cher [2]. Le régénérateur magnétique actif a été construit à partir d'empilements de plaques d'oxyde de perovskite $La_{0,67}Ca_{0,33-x}Sr_xMn_{1,05}O_3$ [52]. L'assemblage d'aimants permanents comportait quatre pôles séparés par quatre zones à faible champ. L'anneau régénérateur est divisé en 24 lits régénérateurs séparés dans des boîtiers en nylon. Ainsi, plus de détails sur la conception ont été abordés par Bahl et al. dans un papier paru en 2011 [52].

Les aimants utilisés dans le prototype sont basés sur des aimants cylindriques concentriques de Halbach, dans lesquels chaque cylindre est magnétisé de telle sorte que la densité de flux rémanent en tout point tourne en continu lorsque le point tourne autour de l'axe des cylindres [53]. Le nombre

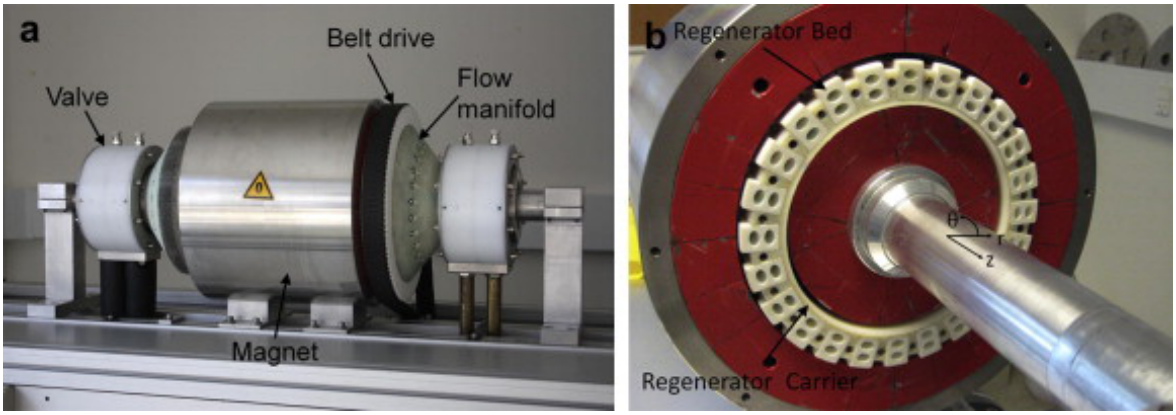

FIGURE II.12 – (a) Photographie du dispositif AMR danois montrant les vannes du côté chaud et du côté froid et (b) le régénérateur installé dans l'espace magnétisé entre les deux cylindres [51].

de rotations de la densité de flux rémanent a été choisi de telle sorte que quatre régions à champ élevé et quatre régions à champ faible soient créées dans la région cylindrique vide entre les aimants [52] comme illustré sur la figure II.13. Une telle configuration a été obtenue à travers une succession de Nd–Fe–B et de fer Fe avec des dimensions et des géométries bien maîtrisées [54].

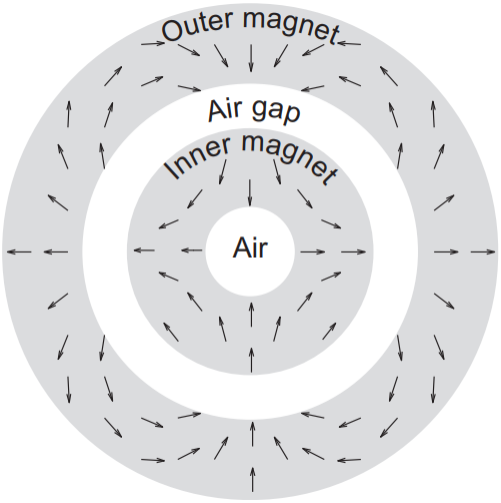

FIGURE II.13 – Deux cylindres concentriques quadripolaires de Halbach. [52].

La conception de l'aimant utilise des aimants avec une rémanence de 1,44 T. La densité de flux de l'aimant construit a été mesurée en fonction de l'angle, du rayon et de la longueur du dispositif. La densité de flux mesurée s'est avérée périodique avec une période de 90°. Un quart de la conception résultante est illustré à la figure II.14(a), là où l'aimantation est représentée par des flèches noires sur les aimants et le fer par la couleur grise foncée. La densité de flux, B, dans l'entrefer (région cylindrique vide) est représentée par une carte couleur.

La densité de flux mesurée en fonction de la longueur du dispositif (axe z) est illustrée dans

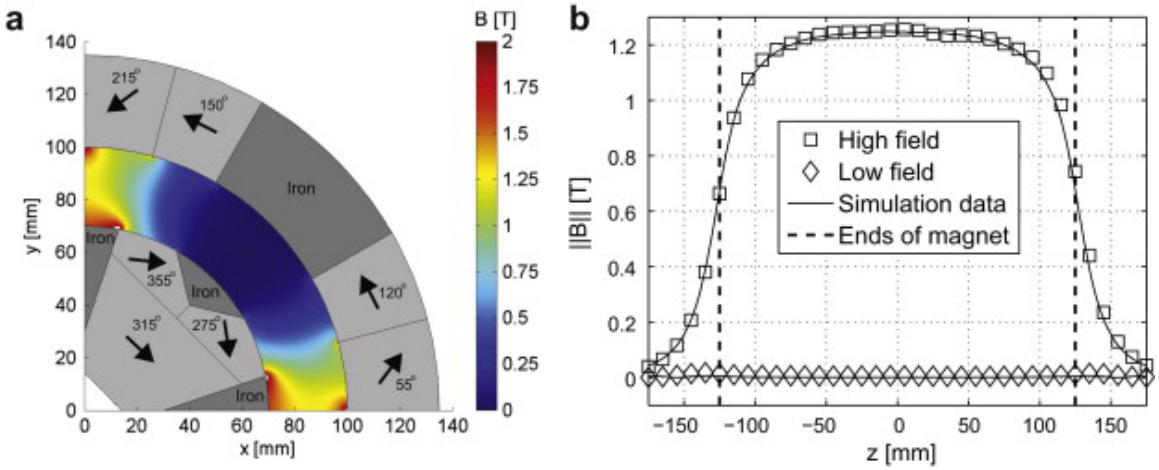

FIGURE II.14 – (a) Un quart de la conception de l'aimant et (b) la densité de flux en fonction de la position dans la direction z, au milieu de l'entrefer de l'aimant à deux angles ; l'un correspond à une valeur maximale et l'autre à une valeur minimale du champ. [54].

la figure II.14(b). Comme on peut le voir sur la figure, la densité de flux maximale est d'environ 1,24 T alors qu'elle est très proche de 0 T dans les régions à faible champ. De plus, le champ ne diminue qu'aux extrémités du dispositif, c'est-à-dire $|z| > 100$ mm. L'aimant génère donc un volume magnétisé de 250 mm de long avec une densité de flux moyenne de 0,9 T dans les quatre régions de champ élevé avec un volume total de 2 L [51].

Cette configuration, caractérisée par un assemblage d'aimants unique basé sur une nouvelle stratégie de conception pour créer des régions de champ magnétique alternées (à champ élevé et à champ faible) dans un entrefer cylindrique, a permis des résultats très satisfaisants, à savoir une plage de température de plus de 25 K près de la température ambiante selon les recherches expérimentales menées sur ce dispositif de réfrigération magnétique [51].

II.3.3 Formalisme de l'EMC

L'origine physique de l'EMC découle du fait que les matériaux magnétiques possèdent une entropie magnétique en raison de la présence des moments atomiques de spin. Comme discuté avant, cette entropie est contrôlable par un champ magnétique externe, dont elle dépend inversement.

Partons du fait que la première loi de la thermodynamique – qui présente une formulation du principe de la conservation de l'énergie – stipule que la variation de l'énergie interne dU d'un système fermé (n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur) n'est autre que la somme algébrique de la chaleur δQ et du travail δW échangés avec l'environnement, i.e., :

$$dU = \delta Q + \delta W \tag{II.11}$$

Pour une transformation réversible (comme dans le cas de l'EMC), $\delta Q = TdS$ et $\delta W = -PdV$, avec P et V sont la pression et le volume du système respectivement.

Dans le cas d'un système magnétique, si l'application d'un champ H sur celui-ci induit une variation d'aimantation dM, alors le travail de la force magnétique s'écrit sous la forme $\delta W = H\,dM$ [55]. En ajoutant le terme du travail magnétique, dU s'écrira à nouveau sous la forme :

$$dU = TdS - PdV + HdM \tag{II.12}$$

L'enthalpie associée $\mathcal{H}$ s'écrit comme suit :

$$\mathcal{H} = U + PV - MH \tag{II.13}$$

Le terme magnétique MH apparaîtra de même dans l'expression de l'enthalpie libre G (appelée aussi énergie libre de Gibbs) :

$$\begin{aligned} G &= \mathcal{H} - TS \\ &= U + PV - MH - TS \end{aligned} \tag{II.14}$$

Dont la variation infinitésimale est donnée par :

$$dG = VdP - SdT - MdH \tag{II.15}$$

À noter que le terme VdP est souvent négligé, parce que dans la plupart des cas l'aimantation d'un échantillon magnétique se fait sous pression atmosphérique [55]. Il en découle :

$$dG = -SdT - MdH \tag{II.16}$$

Or la différentielle totale dG en fonction des paramètres T et H s'écrit de la façon suivante :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T dH \tag{II.17}$$

Par identification terme à terme des équations (II.16) et (II.17), on obtient les équations :

$$\begin{aligned} S(T,H) &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H \\ M(T,H) &= -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T \end{aligned} \tag{II.18}$$

Sachant que G est une fonction d'état, donc dG est une différentielle exacte, ainsi, on peut appliquer le théorème de Schwarz en effectuant une deuxième dérivation sur les équations (II.18). Il en résulte :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \tag{II.19}$$

La dernière équation est appelée *équation de Maxwell*. En effet, en conservant le terme VdP dans l'expression de dG, on obtient deux autres équations. Néanmoins, elles sont moins importantes à cet égard [1].

En outre, la capacité thermique pour un paramètre thermodynamique x constant est définie par :

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \tag{II.20}$$

Et pour une transformation réversible, nous avons :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{II.21}$$

En combinant (II.20) avec (II.21), nous aboutissons à l'expression suivante de la capacité calorifique à champ magnétique H constant :

$$C_H(T,H) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \tag{II.22}$$

De façon similaire à dG, la différentielle totale de l'entropie dS du système magnétique exprimée en fonction de T et H peut s'écrire :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \tag{II.23}$$

Pour une transformation adiabatique ($dS = 0$), et en exploitant les équations (II.19) et (II.22), l'équation (II.23) devient :

$$0 = \left(\frac{C_H}{T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \tag{II.24}$$

Par conséquent, le changement de température dû au changement du champ magnétique peut être décrit par l'équation suivante :

$$dT = -\frac{T}{C_H(T,H)}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \tag{II.25}$$

II.3.4 Méthodes de calcul

Les techniques de calcul se divisent généralement en trois catégories, et sont présentées ci-dessous :

Méthode directe :

Il s'agit de mesurer, à l'aide d'un capteur en contact direct avec l'échantillon, la différence de température $\Delta T(T, \Delta H)$ entre la température initiale T_1 correspondant à H_1 et la température finale T_2 correspondant à H_2 (voir la figure II.7).

Méthode des mesures magnétiques :

Cette méthode s'articule sur la détermination des valeurs de la fonction aimantation $M(T, H)$ pour différentes valeurs de la température T et du champ magnétique H. Généralement, lors des investigations expérimentales, la stabilisation de la température étant l'étape la plus longue du processus de collecte des données de magnétisation, c'est pour cela que les mesures s'effectuent presque exclusivement de manière isotherme en faisant varier le champ magnétique [48]. Alors, les données $M(T, H)$ sont le plus souvent présentées sous forme d'isothermes, comme montré sur la figure II.15. Puis, en utilisant l'équation de Maxwell, on peut déterminer l'EMC sous forme des valeurs de $\Delta S(T, \Delta H)$. Cette méthode est expliquée comme suit :

Pour un processus isotherme, le réarrangement et l'intégration de l'équation de Maxwell donnée par (II.19) nous permettent d'aboutir à l'expression de la variation isotherme d'entropie $\Delta S(T, \Delta H)$ pour une température fixe T et une variation du champ magnétique $\Delta H = H_2 - H_1$ comme suit :

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \tag{II.26}$$

Supposons que les valeurs de l'aimantation (mesurées ou calculées) sont données par des isothermes typiques $M_T(H)$ pour des valeurs de température différentes, comme celles présentées dans la figure II.15, et considérons le calcul de $\Delta S(T_{moy}, \Delta H)$ pour une température moyenne $T_{moy} = (T_u + T_l)/2$ à partir des deux isothermes de magnétisation mesurées à T_u et T_l avec $T_u > T_l$, et pour une variation du champ magnétique $\Delta H = H_2 - H_1$ avec un incrément constant du champ $\Delta H_i = H_{i+1} - H_i$. Le calcul peut être effectué selon la méthode proposée par McMichael et al. [1, 48, 56], et qui consiste tout simplement à effectuer une intégration numérique explicitée par la somme suivante :

$$\Delta S(T_{moy}, \Delta H) = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{T_u - T_l}(M_u - M_l)\Delta H_i \tag{II.27}$$

Avec n le nombre de points mesurés pour chacune des deux isothermes, M_u et M_l sont les aimantations correspondantes à T_u et T_l respectivement. Et comme l'aimantation diminue avec la température, la différence $M_u - M_l$ est négative, et donc la grandeur $\Delta S(T, \Delta H)$ prend le plus souvent des valeurs négatives, sauf dans le cas de l'effet magnétocalorique inverse [8].

À noter que la valeur de la différence d'entropie calculée par cette expression correspond aussi à la surface entre les deux isothermes magnétiques de températures respectives T_l et T_u divisée par la différence de température entre les isothermes [56].

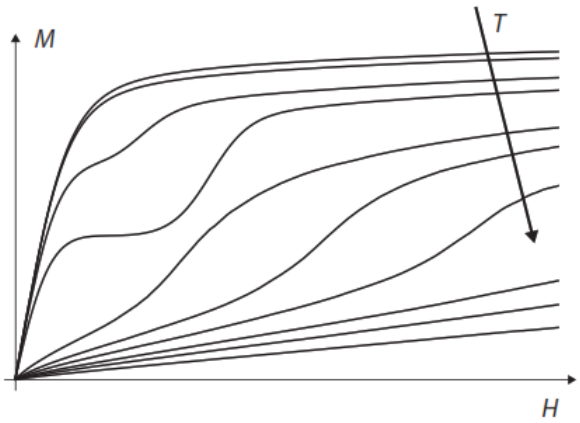

FIGURE II.15 – Données d'aimantation typiques obtenues par des mesures isothermes, la flèche indique le sens d'augmentation de la température [3].

Méthode des mesures calorimétriques :

La capacité thermique mesurée en fonction de la température dans des champs magnétiques constants $C_H(T)$ fournit la caractérisation la plus complète des matériaux magnétiques du point de vue de leur effet magnétocalorique [48]. L'entropie totale $S(T, H)$ d'un solide magnétique peut être calculée à partir de la capacité thermique selon l'expression (II.28), qui peut être obtenue en réarrangeant et en intégrant l'équation (II.22) :

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C_H(T, H)}{T} dT + S_{0,H} \tag{II.28}$$

Avec $S_{0,H}$ désigne l'entropie à température nulle, et comme elle est supposée nulle [3], elle est négligée dans les expressions qui suivent. En se basant sur les données de $C_H(T, H)$ (soit obtenues par des expériences ou des simulations), on peut effectuer une intégration numérique pour calculer l'entropie totale à une température T_n quelconque. En adoptant la formule des

trapèzes (par exemple) [48], nous aboutissons à l'expression suivante :

$$S_H(T_n) = \frac{1}{2}\left\{C_H(T_1) + \sum_{i=1}^{n-1}\left[\frac{C_H(T_i)}{T_i} + \frac{C_H(T_{i+1})}{T_{i+1}}\right] \times (T_{i+1} - T_i)\right\} \tag{II.29}$$

Le terme $C_H(T_1)$ représente les données de capacité thermique manquantes entre la température nulle $T = 0\,K$ et celle la plus basse de l'expérience (ou de la simulation), à savoir T_1. En pratique, si T_1 est proche du zéro absolu, on peut considérer que ce terme est le même quel que soit le champ appliqué, i.e., $C_{H_1}(T_1) = C_{H_2}(T_1)$ pour deux champs H_1 et H_2 distincts [48], et sur la base de cette considération, ces deux termes vont s'annuler par soustraction dans l'équation suivante (i.e., équation (II.30)). n est le nombre de points de données de capacité thermique collectées entre T_1 et T_n.

Par conséquent, si $S(T, H)$ est connue, alors $\Delta S(T, \Delta H)$ peut être obtenue simplement par la différence :

$$\Delta S(T, \Delta H) = S(T, H_2) - S(T, H_1) \tag{II.30}$$

D'une façon analogue, par intégration de (II.25), la variation adiabatique de la température $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ peut être exprimée par :

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H(T, H)}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \tag{II.31}$$

Pour calculer cette intégrale, Foldeaki et al. ont proposé une méthode basée sur le fait que les variations de $T/C_H(T, H)$ sont lentes par rapport à celles de $(\partial M/\partial T)_H$ [57], donc on peut faire sortir $T/C_H(T, H)$ de l'intégrale dans l'équation (II.31), et compte tenu de l'expression (II.26), $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ peut, par conséquent, être exprimée en fonction de $\Delta S(T, \Delta H)$ comme suit :

$$\begin{aligned}\Delta T_{ad}(T, \Delta H) &= -\frac{T}{C_H(T)}\int_{H_1}^{H_2}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \\ &= -\frac{T}{C_H(T)}\,\Delta S(T, \Delta H)\end{aligned} \tag{II.32}$$

Malgré que cette dernière expression a été critiquée par Pecharsky et Gschneidner [48] en termes des hypothèses sur lesquelles elle se fonde, elle a été défendue par Smith et al. en insistant sur la condition que la valeur de $C_H(T)$ dans l'expression doit être celle correspondant à H_2 et non à H_1, et de plus, ils ont montré à travers une comparaison avec les résultats exacts de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ que cette expression est performante, avec une légère surestimation en dessous de T_C et une légère sous-estimation au-dessus [3]. Par ailleurs, l'équation (II.32) est souvent rencontrée dans la

littérature et est utilisée par plusieurs chercheurs en matière de détermination de l'EMC.

En revanche, il faut mentionner que l'entropie totale $S(T,H)$ et la chaleur spécifique totale $C(T,H)$ sont composées de trois termes chacune. Commençons d'abord par l'entropie totale, elle s'écrit :

$$S(T,H) = S_m(T,H) + S_l(T,H) + S_e(T,H) \tag{II.33}$$

Où S_m est l'entropie magnétique, S_l est celle due au réseau (également appelée *contribution des phonons* à l'entropie totale) et S_e est le terme associé à la contribution des électrons de conduction. Ainsi, Tishin et Spichkin [1] ont considéré que, généralement, S_l et S_e varient avec la température, mais elles ne dépendent pas du champ H, donc lors d'un processus d'aimantation isotherme, elles vont se conserver, et par la suite, on aboutit à :

$$\Delta S_m(T,\Delta H) = \Delta S(T,\Delta H) \tag{II.34}$$

C'est pour cette raison que, dans tout ce qui précède, nous n'avons pas fait de distinction claire entre la variation isotherme de l'entropie magnétique $\Delta S_m(T,\Delta H)$ et la variation isotherme de l'entropie totale $\Delta S(T,\Delta H)$. Quant à la capacité thermique, ce n'est pas le cas, et comme dans certains calculs on ne détermine que la partie magnétique de $C(T,H)$, comme dans le cas des simulations Monte Carlo (voir le chapitre suivant), alors pour mener une caractérisation complète de l'EMC, il faut discuter les termes intervenant dans l'expression de $C(T,H)$ séparément. Cette dernière s'exprime par :

$$C(T,H) = C_m(T,H) + C_l(T,H) + C_e(T,H) \tag{II.35}$$

Et d'une façon similaire à l'entropie, C_m, C_l et C_e sont respectivement les contributions magnétique, du réseau et électronique à la capacité thermique totale. Mis à part C_m, $C(T,H)$ peut être exprimée par l'équation de *Debye-Sommerfeld* :

$$C(T,H) = A\,T^3 + \gamma T \tag{II.36}$$

Où les deux paramètres A et γ sont des constantes caractéristiques du matériau considéré et sont déterminées expérimentalement, souvent à travers le traçage de la courbe $C/T = f(T^2)$ qui est une fonction linéaire dont l'abcisse à l'origine correspond à γ et la pente à A [58, 59].

Selon l'approximation de Debye-Sommerfeld, C_e est linéaire en T et C_l en T^3. Il en découle que la première est considérable pour de faibles valeurs de T. Pourtant, elle est dominée par la deuxième lorsque T augmente. Par conséquent, C_e est souvent négligée dans les calculs de la

capacité calorifique totale (sauf si l'échelle de la température est très proche du zéro absolu) [1,8], elle peut être négligée aussi dans le cas des isolants, car ce sont les électrons de conduction qui en sont responsables [1]. Pour déterminer C_l séparément, on utilise l'équation de Debye [59,60] :

$$C_l = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} dx \tag{II.37}$$

Avec θ_D s'appelle la *température de Debye*, et est aussi caractéristique du matériau, et $R = 8,314\, J\, K^{-1} mol^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, qui est le produit du nombre d'Avogadro N_A et de la constante de Boltzmann K_B. Quant à l'intégrale dans cette dernière expression, elle ne peut pas être déterminée analytiquement, du fait, on la calcule par intégration numérique. Dans le cas de faibles températures, cette équation reste toujours valable, sauf que l'intégrale, dans ce cas, portera de 0 à l'infini, car $\theta_D/T \to \infty$ quand $T \to 0$.

En revanche, le coefficient γ dans l'expression de C_e (i.e., $C_e = \gamma T$) est directement proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi $D(E_F)$ selon l'équation suivante [59] :

$$\gamma = D(E_F)\frac{K_B^2 \pi^2}{3} \tag{II.38}$$

Quant à C_m, elle peut être calculée soit à travers les mesures de la capacité thermique totale et la soustraction des termes C_l et C_e, soit à partir des fluctuations de l'énergie magnétique interne dans le cas des simulations, ce qui est détaillé dans le chapitre suivant, et précisément dans la sous-section III.1.2.

II.3.5 EMC et transition de phase

Comme l'EMC est maximal à proximité des températures de transition de phase, il est largement connu que cette transition se fait selon deux types : transition de phase *de premier ordre* et transition de phase *de second ordre*.

Les transitions de phase de premier ordre sont caractérisées par un changement drastique d'entropie, dû à une variation forte et instantanée de l'aimantation, et sont souvent liées à des transitions de phases magnéto-structurales, ce qui conduit à un EMC très important. Cependant, le pic de l'EMC dans ce cas est le plus souvent local et ne s'étend que sur une faible étendue de température. À titre d'exemple, la découverte de l'effet magnétocalorique géant dans l'alliage $Gd_5(Si_2Ge_2)$ [47] a été expliquée par une transition de phase magnéto-structurale que subit cet alliage à une température de 276 K.

La figure II.16 présente qualitativement la différence entre une transition de phase de premier

ordre et une transition de phase de second ordre en matière de la variation de l'aimantation au niveau de la température critique et aussi au niveau de l'EMC présenté par la variation adiabatique de la température.

Tout d'abord, pour la transition de premier ordre, on remarque que l'aimantation M diminue drastiquement (figure II.16(a)), alors la dérivée $\partial M/\partial T$ prend des valeurs très élevées (en valeur absolue), et comme, selon l'équation (II.31), cette dérivée est proportionnelle à ΔT_{ad}, cette dernière s'accroît considérablement. Néanmoins, cette croissance s'étend sur une petite gamme de température, comme il est montré sur la figure II.16(b).

À noter que les équations (II.26) et (II.31) ne parviennent pas à décrire l'EMC lors d'une transition de phase du premier ordre, parce que la dérivée $(\partial M/\partial T)$ n'existe pas si la transition est véritablement discontinue, ou au moins elle donne des résultats surestimés et peut entraîner des pics parasites dans les courbes de ΔT_{ad} et ΔS [3, 8]. Du fait, on utilise dans ce cas les mesures calorimétriques basées sur $C_H(T, H)$ au lieu des mesures magnétiques. L'échec de ces deux relations est dû au fait qu'elles sont dérivées de l'équation de Maxwell qui n'est applicable qu'en cas d'équilibre, ce qui n'est pas le cas dans les transitions de phase du premier ordre [1].

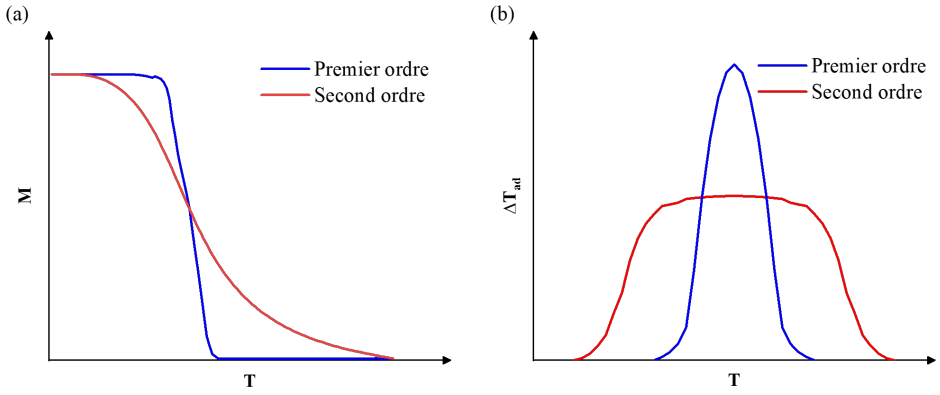

FIGURE II.16 – Variations typiques de l'aimantation M (a) et de l'EMC ΔT_{ad} (b) en fonction de la température selon le type de la transition de phase.

Dans le cadre des transitions de phase de second ordre, les méthodes magnétiques et calorimétriques sont toutes les deux applicables dans le but de la détermination de l'EMC. Dans ce type de transitions, l'aimantation diminue d'une façon progressive et continue, comme il est montré sur la figure II.16(a). Il en découle un pic en ΔT_{ad} plus large, i.e., un EMC maximal sur une large étendue de la température. Pourtant, l'EMC dans ce cas est faible par rapport au cas où la transition est de premier ordre (figure II.16(b)).

Par conséquent, pour les applications liées à la réfrigération magnétique, on cherche des matériaux qui présentent un EMC géant. Cependant, une fois le réfrigérant mis en service, il y aura

toujours une dérive de la température de fonctionnement et, par conséquent, la substance de travail magnétique devrait fournir un EMC considérable sur une plage de température large autour de la température de fonctionnement [5].

L'enjeu consiste donc à construire des matériaux magnétiques répondant à ces deux exigences. C'est pour cela que les scientifiques se sont orientés vers les matériaux magnétiques composites et les configurations spéciales de matériaux magnétiques telles que les structures multicouches et cœur-coquille [5,8,61]. À noter aussi qu'on peut déduire de l'équation (II.31) qu'un bon matériau du point de vue de la réfrigération magnétique, c'est celui qui a une capacité calorifique faible. La mise en commun des composés à base de matériaux magnétiques abondants répondant à ces exigences avec des conceptions des systèmes de réfrigération plus innovants et plus performants peut rendre les réfrigérants à l'état solide plus pertinents et compétitifs commercialement.

Chapitre III

Modélisation et simulation des transitions de phase magnétiques

Chaque substance peut subir des transitions de phase en passant d'un état à un autre. Ces transitions peuvent concerner l'état physique de la substance, comme elles peuvent être de nature structurale, impliquant une modification de la structure cristalline d'un solide ou encore affecter l'ordre magnétique au sein du matériau. La maîtrise des causes de ces transitions et des mécanismes selon lesquels elles se font s'avère de grande importance, car elle permet de prédire le comportement d'une telle substance dans un intervalle donné des paramètres régissant le système et sur les frontières d'un tel intervalle.

Ce chapitre présente une introduction aux phénomènes des transitions de phases, notamment dans les systèmes magnétiques, et leur analogie avec les transitions dans les fluides. Ainsi, nous avons mis en évidence les formulations mathématiques menant aux expressions des grandeurs magnétiques et thermodynamiques nécessaires dans le contexte de notre étude. Puis, nous avons mis en relief les modèles de spin les plus utilisés dans l'étude du magnétisme et la méthode de Monte Carlo permettant la résolution, d'une manière stochastique, de ces modèles.

III.1 Transitions de phase et phénomènes critiques

III.1.1 Transitions de phase

Les transitions de phase représentent l'un des phénomènes les plus marquants dans le domaine de la physique statistique. Nous disons qu'un système physique subit une transition de phase lorsqu'un paramètre caractérisant l'ordre du système passe d'une certaine valeur finie vers zéro (ou inversement) sous l'influence d'une augmentation (ou diminution) d'un paramètre externe (pression, température, champ magnétique, ...). L'existence d'un paramètre non nul en dessous d'une valeur critique d'une des grandeurs physiques externes et nul au-dessus de celle-ci apparait comme une caractéristique commune associée aux points critiques d'une grande variété de systèmes physiques [13]. Ce paramètre donne un aperçu de l'état de l'ordre du système et est souvent appelé *paramètre d'ordre*.

Dans la nature, il existe plusieurs exemples de transitions de phase, dont notamment la transition superfluide que subit l'hélium en dessous d'une température critique et qui conduit à une disparition de la viscosité, la transition supraconductrice conduisant à l'annulation de la résistance électrique et la transition de phase solide-liquide (fusion) qui provoque un changement radical des propriétés physiques des matériaux. Malgré la pertinence de telles transitions, nous nous concentrerons dans la présente section sur la transition de phase liquide-gaz puisqu'elle permet, grâce à son analogie avec la transition ferro-paramagnétique, d'expliquer cette dernière.

La discussion menée ici sur les systèmes fluides se concentrera d'abord sur l'équation d'état, i.e., une relation fonctionnelle de la forme $f(P, \rho, T) = 0$, qui relie les paramètres thermodynamiques ; pression P, masse volumique ρ et température T. L'équation d'état définit ainsi une surface dans un espace tridimensionnel dont les coordonnées sont P, ρ et T. Chacun des points de cette surface correspond à un état d'équilibre du système. Une projection de cette surface sur le plan (P, T), (P, ρ) ou (ρ, T) s'appelle un *diagramme de phase*.

Le diagramme de phase gaz-liquide dans le plan (P, ρ) est présenté dans la figure III.1. La courbe pointillée sur cette figure indique la région à l'intérieur de laquelle un équilibre liquide-gaz s'établit. À l'extérieur de cette région, les deux phases ne peuvent pas exister simultanément : à droite de cette région intermédiaire, la phase liquide domine avec de grandes valeurs de la masse volumique, et à gauche, seule la phase gazeuse existe. Le sommet de cette courbe correspond au point critique de coordonnées (P_C, ρ_C, T_C). À partir des isothermes, on peut constater qu'à basse température, il existe une différence assez remarquable entre la masse volumique du liquide ρ_L et celle du gaz ρ_G, et par conséquent, la transition entre les deux phases implique une absorption ou un dégagement de chaleur latente par le fluide, ce qui est une caractéristique des transitions de

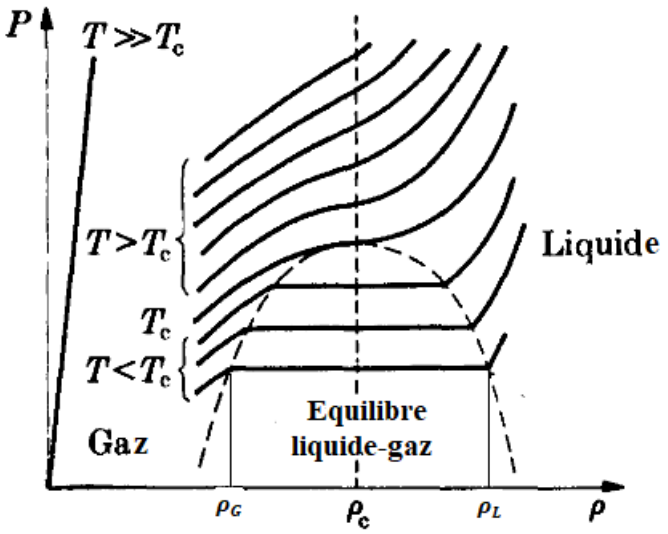

FIGURE III.1 – Diagramme de phase liquide-gaz dans le plan (P, ρ) [13].

phase de premier ordre. Cette chaleur latente correspond au segment horizontal des isothermes au sein de la zone d'équilibre.

Avec l'augmentation de la température, l'écart entre ρ_L et ρ_G diminue et la différence $\rho_L - \rho_G$ tend vers zéro. Et à partir de la température critique T_C, on a $\rho_L - \rho_G = 0$, ce qui se traduit physiquement par la possibilité de convertir un liquide en gaz (ou inversement) d'une façon continue, i.e., sans la nécessité d'une chaleur latente, on parle donc d'une transition de phase de second ordre. Dans ce sens, il n'y a pas de différence sensible entre les phases liquide et gazeuse [13].

Puisque la quantité $\rho_L - \rho_G$ est non nulle en dessous de la température critique T_C et nulle au-dessus, elle a été considérée comme le paramètre d'ordre pour la transition liquide-gaz.

En outre, une caractéristique frappante apparait sur la figure III.1 concernant la forme des isothermes à mesure que le point critique est approché par-dessus. À très haute température ($T \gg T_C$), la loi des gaz parfaits est respectée et les isothermes sont donc les droites décrites par l'équation des gaz parfaits, liant P avec ρ, donnée par :

$$P = \rho K_B T / m \tag{III.1}$$

Avec m est la masse d'une particule du fluide. Ceci signifie qu'à très haute température, le fluide est caractérisé par une absence d'interactions entre les particules.

On pourrait donc soupçonner que la courbure des isothermes qui devient apparente à mesure que T diminue vers la température critique est une manifestation d'interactions entre les particules constitutives du fluide. C'est effectivement le cas, et pour en donner une description plus délicate, un paramètre de grande importance a été introduit, il s'agit de la *longueur de corrélation* ξ qui

indique l'étendue (en terme de distance) jusqu'à laquelle les variables microscopiques, telles que la masse volumique (ou le spin pour le magnétisme), sont corrélées. Pour $T \gg T_C$, la longueur de corrélation ξ est nulle, et, à mesure qu'on s'approche du point critique T_C, elle s'accroît suivant une loi de puissance et diverge en passant d'une valeur finie vers une valeur infinie à partir de T_C.

À noter que le fait que ξ prenne une valeur infinie à partir de T_C ne signifie pas que le système devient ordonné immédiatement lorsque T atteint la valeur T_C. Pourtant, les fluctuations dans le système deviennent maximales au voisinage de T_C et la transition de phase se fait par îlots de particules dans le fluide ; un tel état est appelé *ordre à courte distance*, et en ce sens, ξ peut être considérée comme étant à peu près le diamètre d'un îlot. Un exemple concret de ce qui se passe lorsque le système entre dans un état d'ordre à courte distance est le phénomène d'*opalescence critique*, qui apparait lorsqu'on refroidit un fluide ; en s'approchant de T_C, les gouttelettes du liquide apparaissent et continuent à accroître avec la diminution de la température jusqu'à ce que leurs dimensions deviennent comparables avec la longueur d'onde de la lumière. À cet instant, les rayons lumineux se dispersent et le fluide, qui était transparent au début, se trouble au voisinage de T_C [13].

Pour $T \ll T_C$, la valeur infinie de la longueur de corrélation se traduit par un *ordre à longue portée* où le système devient ordonné.

Un autre paramètre tout aussi important caractérisant cette transition de phase liquide-gaz, c'est la *compressibilité isotherme* κ_T quantifiant la variation relative de la masse volumique (et également du volume) sous l'effet d'une pression appliquée à température constante, et qui est définie par la relation :

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \tag{III.2}$$

Pour $T \gg T_C$, les isothermes sont des droites, ce qui correspond à une compressibilité isotherme constante (pour des valeurs de pression modérées). Néanmoins, plus T s'approche de T_C, plus les courbures des isothermes deviennent plus marquantes, et quand $T \to T_C^+$, $\partial\rho/\partial P \to \infty$, ce qui correspond à une divergence de κ_T à T_C. Cette divergence s'étale sur toute la région d'équilibre liquide-gaz où les isothermes sont horizontales. Physiquement, une valeur infinie de $\partial\rho/\partial P$ signifie que la réponse de la masse volumique à une très petite variation de pression est infinie. On pourrait donc rendre compte à ce que cette divergence dans la compressibilité isotherme soit liée aux énormes fluctuations de ρ associées à l'opalescence critique.

Après avoir discuté les transitions de phase des systèmes fluides, on peut projeter les implications de cette description sur les systèmes ferromagnétiques. Une telle analogie est bien admissible, car, si nous appliquons une pression à un système fluide, la masse volumique ρ augmente, tandis

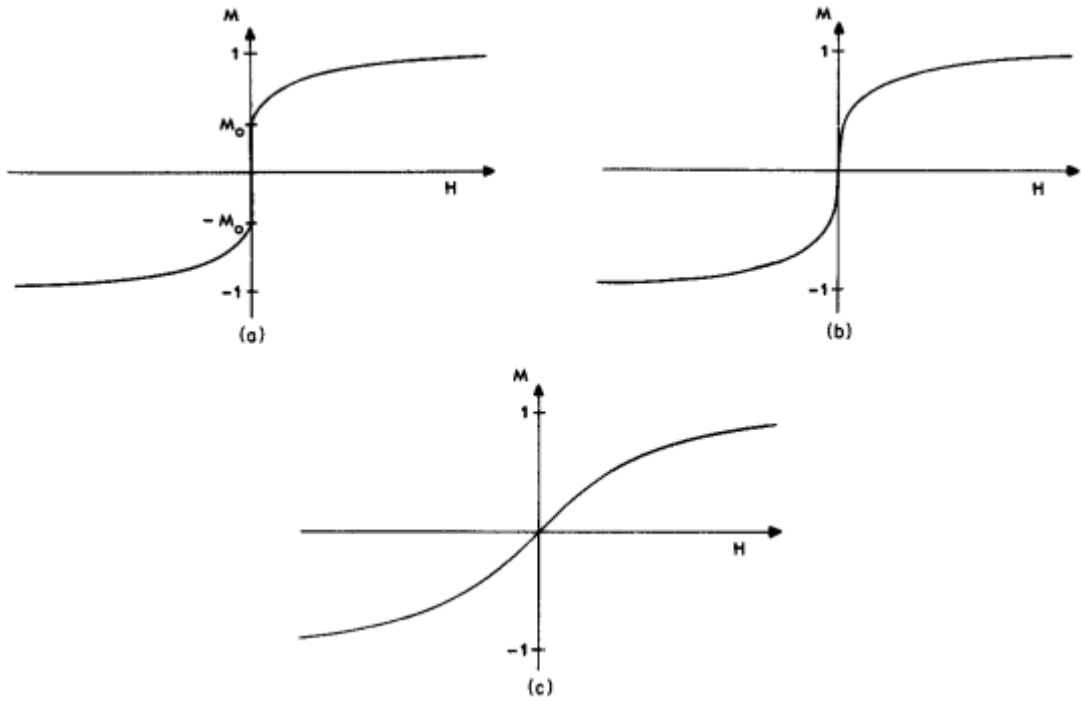

FIGURE III.2 – Courbes $M = f(H)$ pour (a) $T < T_C$, (b) $T = T_C$ et (c) $T > T_C$ [16].

que si nous appliquons un champ magnétique H à un système ferromagnétique, l'aimantation M augmente. Ainsi, dans ce sens, H est analogue à P et M à ρ et la surface d'équilibre $P\rho T$ d'un système fluide correspond, en quelque sorte, à la surface HMT d'un système magnétique [13, 16].

La figure III.2 montre les variations qualitatives de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H dans un échantillon ferromagnétique pour différentes valeurs de température. Dans le cas où $T < T_C$, et sans tenir compte du phénomène d'hystérésis, l'aimantation M tient toujours une valeur M_0 à champ magnétique nul. Cette valeur correspond à l'aimantation spontanée, et lorsque le champ est inversé, l'aimantation s'inverse également, comme montré sur la figure III.2(a). Ce qui provoque une discontinuité de la courbe de M en $H = 0$. L'échantillon ferromagnétique peut être considéré comme subissant une transition de phase à $H = 0$, passant brusquement d'une aimantation positive à une aimantation négative, i.e., il s'agit d'une transition de phase du premier ordre.

Il parait clair que cette discontinuité ressemble beaucoup à la discontinuité dans la masse volumique ρ lors d'une transition de phase liquide-gaz en dessous de T_C (figure III.1). En particulier, la compressibilité isotherme κ_T est analogue à la susceptibilité magnétique isotherme $\chi_T = (\partial M/\partial H)_T$ qui diverge en $H = 0$ à cause de la variation drastique de M par rapport à H. Avec l'augmentation de la température, la courbe $M = f(H)$ garde une allure similaire, mais M_0 diminue. À la température de Curie T_C, M_0 s'annule et la courbe $M = f(H)$ devient continue (figure III.2(b)), mais

avec une pente infinie en $H = 0$, ce qui correspond à une susceptibilité magnétique infinie. Si T augmente encore, $M(H)$ reste une fonction continue, et χ_T prend une valeur finie en $H = 0$ (figure III.2(c)), ce qui signifie qu'au-dessus de T_C, la transition de phase que subit l'échantillon passant de $M < 0$ à $M > 0$ se fait d'une façon continue, i.e., transition de phase de second ordre.

D'une façon similaire aux systèmes fluides, on remarque l'existence d'une grandeur qui est non nulle en dessous de T_C et nulle ailleurs. Il s'agit du paramètre d'ordre qui, à la différence du cas des fluides, est égal à M_0 et non à $2M_0$, comme on pourrait le soupçonner à partir de la figure III.2(a). D'une façon générale, le paramètre d'ordre des systèmes ferromagnétiques est l'aimantation spontanée $M(T, H = 0)$, qu'on note parfois M_0 par commodité. Le comportement de cette dernière en fonction de la température est présenté dans la figure I.7, là où la valeur non nulle de M pour $T < T_C$ caractérise la phase ferromagnétique (phase ordonnée), tandis que la phase paramagnétique (phase non ordonnée) est caractérisée par une valeur nulle de M. À noter que l'annulation du paramètre d'ordre en passant d'un état ferromagnétique vers un état paramagnétique se fait, comme illustré sur la figure I.7, d'une façon continue, ce qui indique que c'est une transition de phase de second ordre.

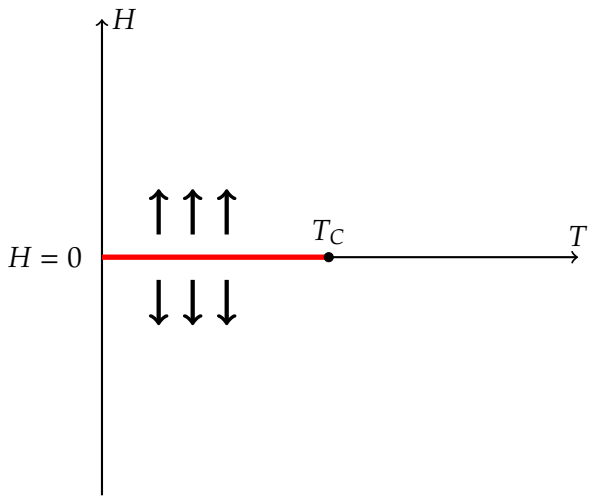

FIGURE III.3 – Diagramme de phase d'un système ferromagnétique dans le plan (H, T).

Cette discussion portant sur la transition de phase ferro-paramagnétique peut être résumée en traçant le diagramme de phase de cette transition dans le plan (H, T), ce qui fait l'objet de la figure III.3. Le segment entre 0 et T_C correspond aux transitions de phase de premier ordre de $+M_0$ (les flèches orientées vers le haut) à $-M_0$ (les flèches orientées vers le bas) ou inversement. Au-delà de T_C, cette transition de phase devient de second ordre et l'aimantation spontanée change de signe de façon continue. Et concernant la longueur de corrélation ξ et son comportement au voisinage de T_C, la même analyse menée ci-dessus sur les systèmes fluides reste valable pour les matériaux

ferromagnétiques.

III.1.2 Grandeurs magnétiques et thermodynamiques

La définition donnée dans la sous-section précédente à la transition de phase fait intervenir les fonctions thermodynamiques telles que l'aimantation M et la susceptibilité magnétique χ. De ce fait, une caractérisation complète des transitions de phase doit passer par une description détaillée de ces grandeurs. Ainsi, dans la présente sous-section, nous nous concentrerons sur l'élaboration du formalisme des grandeurs thermodynamiques et les relations qui les relient en nous référant aux lois de la physique statistique. Commençons par la définition de la *fonction de partition* Z ; c'est un outil permettant la détermination des fonctions thermodynamiques à partir des forces microscopiques entre les composants d'un système. Son expression est la suivante :

$$Z = \sum_s \exp\left(-\frac{E(s)}{K_B T}\right) \tag{III.3}$$

Tel que $E(s)$ est l'énergie totale du système correspondant à une certaine configuration s. La somme couvre toutes les configurations (ou états) s que le système peut prendre, d'où le nom *"Zustandssumme"* en allemand qui signifie : "la somme sur les états". Il convient de noter que pour les systèmes continus, cette somme devient une intégrale, alors que pour les systèmes quantiques, on utilise la trace. Ainsi, la probabilité $p(s)$ de trouver le système dans l'état s est définie par :

$$p(s) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E(s)}{K_B T}\right) \tag{III.4}$$

Il faut mentionner que l'énergie $E(s)$ correspondant à un état s peut ne pas dépendre de la température T. Cependant, sa probabilité $p(s)$ en dépend via le terme $\exp\left(-E(s)/K_B T\right)$ qui s'appelle le *facteur de Boltzmann*. L'expression (III.4) de la probabilité assure que $\sum_s p(s) = 1$. La moyenne thermique $\langle X \rangle$ d'une certaine fonction thermodynamique X est définie comme la somme des valeurs $X(s)$ que prend cette fonction pour chaque état s pondérées par leurs probabilités, i.e.,

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s)\, p(s) = Z^{-1} \sum_s X(s) \exp\left(-\frac{E(s)}{K_B T}\right) \tag{III.5}$$

À partir de cette dernière expression, on peut rendre compte de l'utilité majeure de la fonction de partition dans la détermination des fonctions thermodynamiques. Cette utilité deviendra plus lisible dans les expressions qui suivent, en particulier, l'énergie thermodynamique totale moyenne

$\langle E \rangle$ du système qui est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= Z^{-1} \sum_s E(s) \exp\left(-\frac{E(s)}{K_B T}\right) \\ &= K_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \end{aligned} \tag{III.6}$$

L'entropie correspondant à un état s est, par définition, égale à $-K_B \ln p(s)$ [17,62], alors l'entropie d'un système thermodynamique est obtenue comme une moyenne de la façon suivante :

$$\begin{aligned} S &= -K_B \sum_s p(s) \ \ln \ p(s) \\ &= -K_B Z^{-1} \sum_s \exp\left(-\frac{E(s)}{K_B T}\right) \ln\left[Z^{-1} \exp\left(-\frac{E(s)}{K_B T}\right)\right] \\ &= K_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \end{aligned} \tag{III.7}$$

Et comme l'énergie libre F s'exprime en fonction de E et S par $F = E - TS$ [62], on peut démontrer facilement qu'en fonction de Z, elle prendra l'expression directe suivante :

$$F = -K_B T \ \ln Z \tag{III.8}$$

En exploitant les équations (III.6) et (III.8), on peut aboutir à l'expression liant directement $\langle E \rangle$ à F par :

$$\langle E \rangle = -T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \tag{III.9}$$

Et de même, en combinant (III.7) et (III.8), on obtient :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \tag{III.10}$$

À noter que, généralement, l'énergie totale moyenne $\langle E \rangle$ d'un système est différente de l'énergie interne U, parce que la dernière ne prend pas en considération l'interaction du système avec les potentiels externes. Pourtant, dans certains cas, on peut considérer que $U = \langle E \rangle$. Prenons à titre d'exemple l'hamiltonien d'Ising donné par l'équation (III.24), en considérant que $H = 0$, c'est-à-dire que les spins ne sont soumis à aucun champ magnétique externe. Il s'ensuit que l'énergie totale n'est autre que l'énergie interne (énergie d'échange dans ce cas).

En partant de cette hypothèse, i.e., $U = \langle E \rangle$, et en utilisant l'équation (III.9), on peut déterminer

l'expression de la chaleur spécifique C en fonction de l'énergie libre F comme :

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} \\ &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\ &= \frac{\partial}{\partial T}\left(-T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right) \end{aligned} \tag{III.11}$$

Et en utilisant (III.6), on peut démontrer facilement que :

$$C = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{K_B T^2} \tag{III.12}$$

La dernière équation s'appelle une *relation de fluctuation* car elle permet d'exprimer la chaleur spécifique en fonction des fluctuations de l'énergie du système. Tandis que ces fluctuations thermiques sont souvent trop faibles pour être détectées dans les expériences, elles sont facilement observables lors des simulations, et les relations telles que (III.12) sont utiles pour l'estimation de la chaleur spécifique à partir des fluctuations de l'énergie [17].

Restons toujours dans le cadre du modèle d'Ising, mais avec $H \neq 0$ dans ce cas, et considérons un réseau de N spins σ_i ($i = 1, \ldots, N$). L'aimantation totale M peut être définie comme la somme sur les spins, i.e., $M = \sum_i \sigma_i$. La valeur moyenne par site de l'aimantation aura donc comme expression :

$$\langle M \rangle = N^{-1} \langle \sigma_1 + \ldots + \sigma_N \rangle \tag{III.13}$$

Par la dérivation de la fonction de partition Z, donnée par (III.3), par rapport à H et en considérant l'énergie $E(s)$ égale à l'hamiltonien d'Ising (III.24), nous obtenons :

$$\langle M \rangle = -N^{-1} \frac{\partial F}{\partial H} \tag{III.14}$$

D'une façon similaire à la chaleur spécifique C, la susceptibilité magnétique χ peut de même être exprimée sous forme d'une relation de fluctuation qui comporte les fluctuations de l'aimantation comme suivant [17] :

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{K_B T} \tag{III.15}$$

À partir de l'équation (III.15), nous pouvons conclure que plus les fluctuations sont importantes, plus la susceptibilité magnétique est élevée. Et comme les fluctuations sont maximales au voisinage du point de Curie, une valeur maximale de χ peut être considérée comme un bon indicateur du point de Curie T_C.

III.1.3 Exposants critiques et universalité

Relativement aux transitions de phase de second ordre et au voisinage du point critique T_C, les dépendances en température des grandeurs physiques sont modifiées par l'apparition d'amas de spins parallèles. Ce phénomène singulier empêche l'extrapolation des lois dérivées pour expliquer le comportement des grandeurs physiques loin du point critique sur leur comportement au voisinage de ce dernier, comme la loi de Curie-Weiss à titre d'exemple (l'équation (I.71)).

Il en découle que ces points critiques nécessitent un traitement spécifique. Les recherches d'une forme simplifiée des fonctions thermodynamiques qui décrivent le comportement observé près de T_C ont conduit à l'expression de ces fonctions sous forme de lois de puissances comme suivant [16, 19] :

$$\begin{cases} M_0(T) \sim (T_C - T)^{\beta} & ;\ T \to T_C^- \\ M(T_C, H) \sim H^{1/\delta} & ;\ H \to 0 \\ \chi(T,0) \sim (T - T_C)^{-\gamma} & ;\ T \to T_C^+ \\ \chi(T,0) \sim -(T - T_C)^{-\gamma'} & ;\ T \to T_C^- \\ C(T,0) \sim (T - T_C)^{-\alpha} & ;\ T \to T_C^+ \\ C(T,0) \sim -(T - T_C)^{-\alpha'} & ;\ T \to T_C^- \end{cases} \tag{III.16}$$

Tel que l'écriture $X \sim Y$ signifie que les grandeurs X et Y sont proportionnelles. Ainsi, les exposants $\beta, \delta, \gamma, \gamma', \alpha$ et α' s'appellent les *exposants critiques* et ils sont indépendants de T et H et de tout autre paramètre apparaissant dans l'hamiltonien décrivant le système. À titre d'exemple, selon la théorie du champ moléculaire, on a $\gamma = \gamma' = 1$ (voir l'équation (I.71)), et de même cette théorie donne $\beta = 1/2$ [19].

Un des phénomènes intéressants en physique statistique, c'est que ces exposants sont reliés entre eux par des relations qui restent valables en passant d'un modèle à un autre. Quelques-unes de ces relations sont données par :

$$\begin{cases} \alpha' + 2\beta + \gamma' = 2 \\ \alpha' + \beta(\delta + 1) = 2 \\ \alpha = \alpha' \ , \quad \gamma = \gamma' \end{cases} \tag{III.17}$$

Un tel ensemble de relations est appelé la *loi d'échelle*. La première exposition mathématique claire et cohérente de cette théorie de mise à l'échelle est due à Widom [63] et à Domb et Hunter [64] en 1965.

L'ensemble des équations (III.17) est souvent appelé mise à l'échelle à "*deux exposants*", car si deux exposants indépendants sont donnés, alors tous les autres exposants peuvent être obtenus à partir de ces équations [16].

La pertinence des exposants critiques et des lois d'échelle qui les relient est qu'ils sont universels, c'est-à-dire que le comportement des fonctions thermodynamiques au voisinage de T_C décrit par les équations (III.16) devient indépendant des détails du système – contrairement, bien sûr, à la valeur de T_C. Pourtant, les exposants critiques dépendent de la dimension du système et des symétries que présente l'hamiltonien correspondant. Une telle propriété s'appelle l'*universalité*, et elle stipule que le comportement critique des propriétés thermodynamiques est similaire en modifiant les paramètres du système, mais également lorsqu'on passe d'un système physique à un autre.

Les implications de cette hypothèse sont considérables en physique statistique. On pourrait, à titre d'exemple, simplifier un hamiltonien réaliste $\mathscr{H}_1$ assez complexe en un hamiltonien $\mathscr{H}_2$ hautement idéalisé en conservant la dimensionnalité et les symétries, tout en obtenant exactement les mêmes exposants critiques. Pour ces raisons, on estime que le dioxyde de carbone, le xénon et le modèle tridimensionnel d'Ising devraient tous avoir les mêmes exposants critiques [16].

À noter que, jusqu'à présent, il existe une seule particularité qui viole la loi d'universalité, il s'agit du modèle à huit sommets, là où les exposants critiques varient continuellement avec les paramètres apparaissant dans l'hamiltonien. Pourtant, même avec l'échec de l'universalité vis-à-vis de ce modèle, la loi de mise à l'échelle tient toujours [16].

III.1.4 Théorie de Landau sur les transitions de phase

Dans le but de développer une théorie assez réaliste permettant la prédiction du comportement critique des fonctions thermodynamiques de la façon la plus compatible avec les résultats expérimentaux, Lev Landau a proposé sa propre théorie. Cette dernière consiste en une tentative de formulation d'une théorie universelle permettant la description des transitions de phase de second ordre. Elle s'appuie sur l'hypothèse que, près du point de Curie, l'énergie libre F peut être développée en série de puissances en fonction du paramètre d'ordre. Comme il a été mentionné auparavant, dans les systèmes ferromagnétiques, le paramètre d'ordre est l'aimantation M. L'expansion en série de Taylor prend la forme :

$$F(T,M) = \sum_{j=0}^{\infty} L_j(T)M^j = L_0(T) + L_2(T)M^2 + L_4(T)M^4 + \cdots \tag{III.18}$$

Les puissances impaires ont été omises dans cette expression, car la fonction F est paire en termes d'aimantation. En effet, $F(T,M)$ est une fonction convexe de l'aimantation à température fixe et ayant un minimum en $M = 0$ dans le cas où $T \geq T_C$, ce qui correspond à l'état paramagnétique.

Néanmoins, pour $T < T_C$, l'énergie libre n'est plus convexe et elle présente deux minimums correspondant aux phases $+M_0$ et $-M_0$. C'est ce qu'on appelle une *brisure spontanée de la symétrie* [13, 62].

Les coefficients $L_j(T)$ eux-mêmes peuvent être développés autour de $T = T_C$ comme suit :

$$L_j(T) = \sum_{k=0}^{\infty} l_{jk}(T - T_C)^k = l_{j0} + l_{j1}(T - T_C) + \cdots \tag{III.19}$$

Et comme le champ appliqué H est lié à l'énergie libre magnétique par $H = (\partial F/\partial M)_T$ [13], en dérivant l'équation (III.18), on aboutit à :

$$H(T, M) = \sum_{j=1}^{\infty} j\, L_j(T)\, M^{j-1} = 2\, L_2(T)\, M + 4\, L_4(T)\, M^3 + \cdots \tag{III.20}$$

Le but de ce développement de l'énergie libre F est la détermination des exposants critiques permettant l'illustration des fonctions thermodynamiques au voisinage de T_C. Ainsi, le paramètre β peut être obtenu tout simplement en réécrivant l'équation (III.20) pour $H = 0$ et M très petite. Il en découle :

$$0 = 2\, L_2(T)\, M + 4\, L_4(T)\, M^3 + \cdots \tag{III.21}$$

Remplaçons maintenant $L_2(T)$ et $L_4(T)$ par leurs expressions données par (III.19) et divisons par $2M$, l'équation (III.21) devient :

$$0 = \{l_{21}(T - T_C) + \cdots\} + 2\{l_{40} + l_{41}(T - T_C) + \cdots\}M^2 + \cdots \tag{III.22}$$

En ce qui concerne l_{20}, le fait que la susceptibilité isotherme inverse $\chi_T^{-1} = (\partial H/\partial M)_T = (\partial^2 F/\partial M^2)_T$ doit être nulle en T_C implique que $l_{20} = 0$. Alors, il en résulte à partir de (III.22) que :

$$M = \left(\frac{l_{21}}{2\, l_{40}}\right)^{\frac{1}{2}} (T_C - T)^{\frac{1}{2}} \tag{III.23}$$

Donc, à partir de la théorie de Landau, on obtient $\beta = 1/2$. Et d'une façon similaire, on peut tirer que $\gamma = \gamma' = 1$. À noter que ces valeurs sont les mêmes que celles prédites par la théorie du champ moléculaire. En revanche, la théorie de Landau a permis la détermination des autres paramètres tels que $\delta = 3$ et $\alpha = \alpha' = 0$.

En fait, malgré que cette théorie présente une plateforme mathématique solide dans l'étude des phénomènes critiques, lorsqu'il s'agit des transitions de phase de second ordre, les valeurs des exposants critiques données ci-dessus ne sont pas en bon accord avec les valeurs expérimentales

[13,19].

III.2 Modèles théoriques des systèmes magnétiques

III.2.1 Modèle d'Ising

Le modèle d'Ising est un modèle développé par Ernst Ising en 1925 suite à la proposition de son professeur Wilhelm Lenz visant la description de la transition de phase ferromagnétique-paramagnétique [23]. Dans son modèle, Ising propose une chaine régulière d'aimants élémentaires (appelés simplement « spins » dans l'appellation moderne) dont les plus proches voisins interagissent entre eux par des effets mutuels, et non par l'intermédiaire d'un champ moléculaire comme Weiss l'a supposé auparavant [26]. D'ailleurs, chacun de ces moments est supposé n'avoir que deux orientations possibles qui sont désignées par la direction positive et celle négative [11,65]. L'énergie totale du système est donnée par l'hamiltonien d'Ising qui est présenté, sous sa forme moderne, par l'expression suivante :

$$\mathscr{H} = -J \sum_{<i,j>} S_i S_j - H \sum_i S_i \tag{III.24}$$

Le premier terme correspond à l'énergie d'échange entre les spins S_i du système ; J est l'interaction d'échange entre eux. Ainsi, la notation $< i, j >$ fait référence à ce que la somme ne se fait que sur des spins S_i et S_j voisins. Quant au deuxième terme, il correspond à l'interaction des spins avec un champ magnétique externe dont la magnitude est représentée par le paramètre H. À noter que cet hamiltonien est valable aussi pour une dimension $d \geq 1$ [23].

Contrairement à ce que Lenz envisagea, Ising a trouvé, en adoptant un traitement statistique pur, que le modèle unidimensionnel ne montre aucune aimantation spontanée, et de fait, aucune transition de phase. Dans les années qui ont suivi, le problème du modèle d'Ising pour $d = 2$ ou 3 a donné lieu à de nombreuses controverses, et en particulier parce qu'Ising lui-même a prédit que la solution du problème tridimensionnel pouvait se réduire à celle du modèle linéaire et conduirait par la suite à des résultats similaires [11,65].

En 1944, la solution exacte dans le cas bidimensionnel en absence du champ magnétique externe a été présentée par Lars Onsager en utilisant la méthode de la matrice de transfert [66]. Cette solution a fait preuve d'une transition de phase. Plus tard, l'existence d'une transition de phase pour $d = 3$ a été rigoureusement prouvée [23].

III.2.2 Modèle de Potts

Ce modèle fut premièrement proposé par Cyril Domb à son étudiant Renfrey Potts. Il consistait à reprendre le modèle d'Ising sur un réseau de spins S_i, et au lieu que les spins aient deux états possibles, dans ce modèle, ce sont des vecteurs unitaires, chacun d'eux peut pointer vers une des q directions équidistantes possibles (d'où l'expression anglaise "*q-Potts model*"). Ces vecteurs sont confinés dans un plan, et chaque deux vecteurs adjacents interagissent entre eux avec une énergie d'interaction proportionnelle à leur produit scalaire. L'hamiltonien du système correspondant à cette interaction est donné par :

$$\mathscr{H} = -J \sum_{<i,j>} cos(\theta_{ij}) \tag{III.25}$$

Avec θ_{ij} est l'angle entre les deux spins aux sites voisins i et j, et J est la constante de couplage.

Ce modèle est connu aussi sous le nom du "*modèle* Z_q", mais également d'autres noms existent dans la littérature tels que "*le modèle de Potts planaire*", "*le modèle de Potts vectoriel*" et "*le modèle d'horloge*" [16, 67].

Lorsque $q \to \infty$, on rencontre le modèle XY, qui représente une généralisation 2D du modèle de Potts. Dans le modèle XY, les vecteurs spins peuvent tourner selon n'importe quelle direction dans le plan auquel ils appartiennent [17]. Il y en a une autre généralisation du modèle de Potts vectoriel, mais cette fois-ci en 3D, il s'agit du modèle de Heisenberg classique dont les spins sont des vecteurs à trois dimensions dotés de la capacité d'orientation dans n'importe quelle direction (voir plus de détails ci-dessous).

En réalité, l'appellation "*modèle de Potts standard*" ou tout simplement "*modèle de Potts*" correspond au deuxième modèle introduit par Potts et qui diffère de celui proposé par son directeur de thèse par le fait que les spins sur chaque site i ne sont pas des vecteurs, mais simplement des scalaires qui peuvent prendre q valeurs [16, 67]. L'énergie de l'interaction mutuelle entre deux spins adjacents est $-J\,\delta(S_i, S_j)$, ce qui conduit à l'énergie totale du système donnée par l'hamiltonien suivant :

$$\mathscr{H} = -J \sum_{<i,j>} \delta(S_i, S_j) \tag{III.26}$$

Avec $\delta(S_i, S_j)$ est le symbole de Kronecker ; il vaut 1 si les deux spins ont la même valeur, sinon, il vaut 0. Autrement dit, le modèle de Potts considère qu'un lien ne se forme entre les spins voisins que s'ils sont dans le même état [17].

Compte tenu d'un champ magnétique externe appliqué sur le système, le modèle de Potts se généralise simplement par l'ajout d'un terme correspondant à l'interaction des spins avec ce

champ. L'hamiltonien total est donné par l'équation suivante :

$$\mathscr{H} = -J \sum_{<i,j>} \delta(S_i, S_j) - H \sum_i S_i \tag{III.27}$$

À noter que le modèle représente une généralisation du modèle d'Ising ; ainsi, dans le cas où $q = 2$, on rencontre ce dernier. Par ailleurs, le comportement critique relatif au modèle de Potts s'est révélé plus riche et plus général que celui du modèle d'Ising [67].

III.2.3 Modèle de Blume-Capel

Ce modèle a été proposé pour la première fois simultanément par Martin Blume et Hans Willem Capel en 1966. Le premier l'a suggéré pour expliquer la transition de phase de premier ordre observée dans le dioxyde d'uranium UO_2 [68]. Quant au deuxième, il a essayé, en introduisant ce modèle, d'investiguer la possibilité d'obtention d'une transition de phase de premier ordre pour un système d'Ising avec des ions triplets [69].

Ce modèle consiste en une généralisation du modèle d'Ising standard avec des spins S_i triplets, dont les valeurs admissibles sont 1, -1 et 0. L'hamiltonien correspondant est défini par :

$$\mathscr{H} = -J \sum_{<i,j>} S_i S_j + \Delta \sum_i S_i^2 - H \sum_i S_i \tag{III.28}$$

Le premier terme correspond à l'interaction d'échange, le deuxième représente l'influence du champ cristallin dont la magnitude est liée au paramètre Δ. Selon la valeur de ce dernier, chaque triplet $(1, 0, -1)$ se divise en un doublet ± 1 et un singulet 0 ; par exemple, lorsque $\Delta \to -\infty$, le doublet ± 1 devient plus favorable énergétiquement et le 0 disparait, le modèle devient équivalent à celui d'Ising. Cette séparation s'appelle la *"séparation en champ nul"* (zero-field splitting en anglais) [69].

Le modèle de Blume-Capel est caractérisé généralement par son diagramme de phase dans le plan (Δ, T), qui montre une ligne continue représentant les points critiques correspondant aux transitions de phase du second ordre qui deviennent du premier ordre (ligne pointillée) pour des basses températures et/ou des valeurs élevées du paramètre du champ cristallin Δ, comme montré sur la figure III.4. La lettre *O* sur la figure indique la région où la phase est ordonnée (ferromagnétique), tandis que *D* indique la région où la phase est désordonnée (paramagnétique). La ligne du deuxième ordre et celle du premier ordre se rencontrent dans un point T_C nommé *point tricritique* [70–72].

En 1971, une généralisation de ce modèle a été introduite, à savoir le modèle de Blume-Emery-Griffiths. Ce dernier a été utilisé pour étudier et expliquer le diagramme de phase et

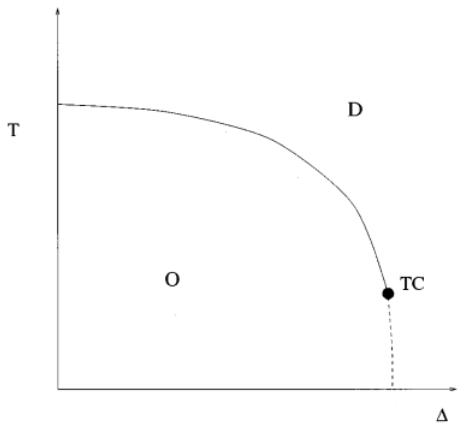

FIGURE III.4 – Diagramme de phase du modèle de Blume-Capel dans le plan (T, Δ) [72]

le comportement thermodynamique des mélanges $He^3 - He^4$. Ce modèle est décrit par le même hamiltonien que le modèle de Blume-Capel (équation (III.28)), avec l'ajout du terme $-K \sum_{<i,j>} S_i^2 S_j^2$, tel que le paramètre K est la constante d'échange biquadratique [72, 73].

III.2.4 Modèle de Heisenberg

Le modèle de Heisenberg trouve ses origines dans la description quantique du ferromagnétisme présentée par Werner Heisenberg, là où il a proposé que le couplage entre les spins se fait à travers une grandeur d'origine purement quantique, à savoir l'interaction d'échange. Le formalisme de cette dernière a été bien détaillé dans la section (I.2.5), et l'énergie d'échange totale dans un système de plusieurs spins est donnée par l'hamiltonien de l'équation (I.59). Et comme l'interaction d'échange est à courte portée, on réécrit (I.59) en ne considérant que les interactions entre les spins les plus proches voisins :

$$H = -\sum_{<i,j>} J_{ij}\, \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \tag{III.29}$$

Cet hamiltonien correspond au modèle de Heisenberg quantique dont les moments magnétiques sont considérés comme étant liés aux opérateurs de spin quantiques $\hat{S}_i$ et $\hat{S}_j$ et suppose que l'énergie d'échange est proportionnelle au produit scalaire de ces opérateurs [12–14].

D'autre part, vu la difficulté d'attaquer ce problème numériquement, la considération est dirigée vers le modèle de Heisenberg classique [14]. Ce dernier est un modèle vectoriel dont les spins sont considérés comme des vecteurs 3D de module unité. Chaque spin S_i sur un site i est donc défini par trois composantes, i.e., $S_i = (\ S_{ix}\ ;\ \ S_{iy}\ ;\ \ S_{iz}\ )$. Ce modèle permet une description plus concrète des phénomènes magnétiques, car il surmonte le problème d'anisotropie infinie qu'impliquent les modèles à états de spins discrets (notamment le modèle d'Ising). En prenant en

considération l'effet de l'anisotropie magnétocristalline et celui d'un champ magnétique appliqué, l'hamiltonien correspondant à ce modèle est composé de 3 termes comme suit [18] :

$$\mathscr{H} = -\sum_{<i,j>} J_{ij}\, S_i \cdot S_j - K \sum_i (S_i \cdot e)^2 - \sum_i S_i \cdot H \tag{III.30}$$

Le premier terme correspond à l'énergie d'échange où J_{ij} est l'interaction d'échange entre les spins S_i et S_j, le deuxième à l'énergie d'anisotropie magnétique, avec e étant un vecteur unitaire pointant vers l'axe de facile aimantation, et le dernier représente l'interaction des spins avec le champ magnétique externe symbolisé par le vecteur H.

En complément, signalons que le modèle XY et celui de Heisenberg classique sont désignés comme des modèles de spin continu, en contraste avec les autres modèles décrits ci-dessus dont les spins prennent des valeurs discrètes [17].

III.3 Simulation Monte Carlo et algorithmes de calcul

III.3.1 Aperçu sur la méthode Monte Carlo

L'utilité majeure de la fonction de partition Z dans la détermination des grandeurs magnétiques et thermodynamiques a été montrée d'une façon assez explicite dans la sous-section (III.1.2), là où on a montré que toutes les grandeurs thermodynamiques sont liées à Z. Malheureusement, pour tout système réel constitué de plusieurs particules en interaction et de taille macroscopique, l'évaluation de Z est désespérément difficile [16]. Cette difficulté liée à Z survient du fait que la somme dans son expression, donnée par l'équation (III.3), couvre tous les états s que le système peut adopter. Pour illustrer ce problème plus en détail, considérons l'exemple du modèle d'Ising 1D constitué de N spins. Chacun de ces spins peut prendre deux valeurs possibles, il en résulte que le nombre total des états admissibles par le système Ω est égal à 2^N. Pour le modèle de Potts avec un nombre q d'états de spins, on aura $\Omega = q^N$. Le nombre total Ω d'états du système augmente de façon exponentielle avec sa taille [62]. On est donc obligé d'adopter une méthode approximative dans la détermination des grandeurs thermodynamiques. L'une des méthodes les plus efficaces à cet égard est la simulation Monte Carlo (MC).

Une simulation MC est souvent utilisée pour traiter des modèles pour lesquels le changement, ou la croissance, ne se produit pas d'une manière rigoureusement prédéfinie, mais plutôt d'une manière stochastique. Ce caractère non déterministe correspond à une séquence de nombres aléatoires générée lors de la simulation. Avec une seconde séquence différente de nombres aléatoires, la simulation ne donnera pas des résultats identiques, mais donnera des valeurs qui concordent

avec celles obtenues à partir de la première séquence, à une certaine erreur près [17].

Cette méthode est de grande utilité dans plusieurs domaines, tels que l'économie dans l'analyse des risques financiers, la recherche opérationnelle lorsqu'il s'agit de l'optimisation des problèmes complexes et l'aide à la décision, aussi bien que la mécanique des fluides, notamment dans le traitement des problèmes d'écoulements en milieux poreux ou d'écoulements multiphases. En ce qui concerne les problèmes de la physique statistique, le but est souvent de calculer les moyennes thermiques de systèmes à plusieurs particules en interaction. Cela représente un terrain propice pour l'application de la méthode Monte Carlo afin de générer des résultats assez précis en tenant compte des fluctuations statistiques et de leurs effets dans de tels systèmes [17].

III.3.2 Formalisme de la méthode

Le principe de base de la méthode Monte Carlo consiste à calculer les valeurs moyennes (espérance mathématique) des grandeurs thermodynamiques sur la base des états admis par le système au fil du temps. Et au lieu de calculer Z afin d'aboutir à la valeur moyenne d'une certaine grandeur en utilisant l'équation (III.5), la valeur moyenne dans les simulations MC se calcule à travers un échantillonnage aléatoire sur un nombre raisonnable d'états, et puis la moyenne est calculée comme une espérance mathématique.

Soit S un sous-ensemble dans l'espace des configurations contenant N configurations possibles du système tel que $S = \{s_1, s_2, s_3, \cdots, s_N\}$. Le sous-ensemble S représente un échantillon aléatoire. Pour N assez grand, la valeur moyenne d'une certaine grandeur thermodynamique X peut être calculée comme une moyenne X_N sur les états $s_1, s_2, s_3, \cdots, s_N$ de la façon suivante [15,74] :

$$X_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} X_i \tag{III.31}$$

Avec X_i la valeur que prend la fonction X quand le système est dans l'état s_i.

Concernant la génération de l'échantillon S, une façon simple et directe consiste à choisir au hasard cet échantillon et puis à calculer une estimation de la moyenne requise. Cette approche peut être familière, car il s'agit d'une technique standard utilisée pour l'évaluation des intégrales.

Cependant, cela échoue ici en raison de la variation rapide du facteur de Boltzmann $e^{-E_{s_i}/K_B T}$ avec l'énergie ; ici, E_{s_i} est l'énergie correspondante à la configuration s_i. Très peu de configurations choisies seront pondérées par un facteur de Boltzmann suffisamment important pour apporter une contribution significative à la moyenne, et il en résultera une estimation très peu fiable et un temps de calcul assez long. Ce problème se produit car seule une partie extrêmement restreinte de l'espace

des configurations est importante pour déterminer les moyennes. Donc la simulation va passer la grande majorité de son temps sur des états dont la contribution est très peu significative [15].

Il semblerait donc judicieux de limiter l'échantillonnage aux états les plus significatifs dont le facteur de Boltzmann correspondant prend des valeurs importantes et ayant un poids remarquable lors de la pondération. Il s'agit d'une technique connue sous le nom de l'*échantillonnage par importance*. La meilleure stratégie et la plus adoptée dans ce contexte est l'échantillonnage par *chaines de Markov*. Il s'agit d'une séquence d'états dont chacun ne dépend que de celui qui le précède, c'est-à-dire que, si le système est à l'état s_i, la transition vers l'état suivant s_j dans la chaine de Markov ne dépend que de l'état s_i et du facteur de Boltzmann associé à s_j et non des autres états précédents. C'est pour cela qu'on l'appelle un processus «sans mémoire».

L'échantillonnage par le processus de Markov nécessite deux conditions majeures ; l'*ergodicité* et la *balance détaillée*. L'ergodicité exprime l'exigence que tous les états possibles du système soient accessibles [17], i.e., la probabilité de transition du système de l'état actuel s_i à l'état suivant s_j, qu'on note $p(s_i \to s_j)$, doit être non nulle quel que soit l'état s_j, même pour $s_j = s_i$, c'est-à-dire :

$$p(s_i \to s_j) > 0 \quad ; \quad \forall j \in \{1, 2, 3, \cdots, N\} \tag{III.32}$$

Tandis que la balance détaillée indique essentiellement que le taux de transition de l'état s_i à l'état s_j est égal au taux de transition de l'état s_j à l'état s_i lorsque le système est en équilibre [75], explicitement :

$$p(s_i) \cdot p(s_i \to s_j) = p(s_j) \cdot p(s_j \to s_i) \tag{III.33}$$

Tel que $p(s_i)$ est la probabilité d'adoption de la configuration s_i par le système, donnée par l'équation (III.4). Une chaine de Markov vérifiant la condition de la balance détaillée est dite *réversible* [74].

À noter que ces conditions sont bien respectées par les deux algorithmes décrits ci-dessous, à savoir l'algorithme de Métropolis et celui de Hinzke-Nowak [17, 18].

Et comme les simulations s'effectuent sur des systèmes finis, une question importante qui se pose est de savoir comment traiter les *effets de bords* aux extrémités du système simulé (qui est souvent un réseau). Ce problème peut être efficacement résolu en enveloppant le réseau de dimension d sur un tore de dimension $(d+1)$ de sorte que le premier élément d'une rangée interagit avec le dernier élément de la même rangée comme son voisin le plus proche et vice versa. Un tel traitement est appelé *conditions aux bords périodiques* [15, 17].

III.3.3 Algorithme de Metropolis

Dans l'algorithme de Metropolis, les configurations sont générées selon le processus de Markov. Le passage d'un état initial s_i à un état final s_j se fait selon une probabilité de transition qui dépend seulement de la différence d'énergie entre les deux états [76]. Cette probabilité de transition s'écrit :

$$p(s_i \rightarrow s_j) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \tag{III.34}$$

Avec ΔE la différence entre l'énergie $E(s_j)$ correspondant à l'état s_j, et $E(s_i)$ correspondant à s_i, i.e., :

$$\Delta E = E(s_j) - E(s_i) \tag{III.35}$$

Au cours de l'algorithme de Metropolis, on effectue la transition de l'état actuel s_i à un état s_j (par un flippement d'un seul spin dans le cas du modèle d'Ising), puis on évalue ΔE. Si cette dernière est négative, i.e., $\Delta E < 0$, la transition est acceptée sans condition, puisque ce résultat indique que la transition a induit une réduction de l'énergie du système. Sinon, la transition sera acceptée ou refusée après la comparaison de $\exp(-\Delta E/K_B\,T)$ avec un nombre réel r borné entre 0 et 1, et qui est choisi aléatoirement, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} si \;\; \exp(-\Delta E/K_B\,T) > r \;\; ; \;\; On\ accepte\ la\ transistion \\ si \;\; \exp(-\Delta E/K_B\,T) \leq r \;\; ; \;\; On\ refuse\ la\ transistion \end{cases}$$

Cette stratégie est schématisée graphiquement sur la figure III.5.

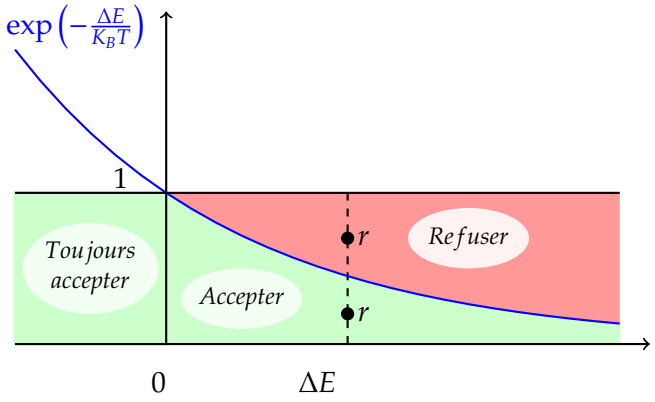

FIGURE III.5 – Représentation graphique de la condition d'acceptation de la transition dans l'algorithme de Métropolis.

Par la suite, si le passage $(s_i \rightarrow s_j)$ est accepté, on admet donc que l'état s_j est devenu l'état du système et on effectue une nouvelle transition $(s_j \rightarrow s_k)$ vers une nouvelle configuration s_k dans l'itération qui suit. Sinon, le système est toujours dans l'état s_i et, dans ce cas, un nouvel état

s_l est généré par le processus de Markov, et la transition au cours de l'itération suivante se fait directement entre les états s_i et s_l. Ainsi, la même stratégie est adoptée au cours des itérations qui suivent.

À chaque itération, les grandeurs recherchées sont calculées et cumulées. À la fin de la simulation, les cumuls sont divisés par le nombre d'itérations et les moyennes statistiques correspondant à chaque grandeur sont obtenues.

Il faut aussi noter que l'algorithme de Metropolis nécessite un *temps d'équilibre*. On désigne par « temps » ici la succession d'itérations. Au début de la simulation, le système présente des fluctuations qui gènent la détermination des moyennes thermiques avec précision [17]. On arrête donc le cumul des sommes statistiques sur les premières itérations pour que le système se stabilise. Après ce temps d'équilibre, le calcul des moyennes thermiques devient plus précis.

III.3.4 Algorithme de Hinzke-Nowak

Alors que l'algorithme de Metropolis a montré son efficacité dans le contexte du modèle d'Ising, que ce soit en 2D ou en 3D, l'algorithme de Hinzke-Nowak présente un outil parfaitement adéquat dans l'étude des systèmes magnétiques relevant du modèle classique de Heisenberg au travers de simulations Monte Carlo [77]. Il permet la prédiction du comportement des matériaux magnétiques et peut être appliqué soit suivant une approche micromagnétique, soit une approche atomistique [18, 77]. Dans les détails qui suivent, nous adopterons l'approche atomistique où les atomes du système magnétique sont considérés individuellement.

Il a été indiqué dans la sous-section (III.2.4) que, dans le modèle de Heisenberg, les moments atomiques de spin sont des vecteurs tridimensionnels. En tenant compte de cela, l'algorithme procède de la manière suivante :

Au début, un spin est choisi aléatoirement et une commutation du spin est effectuée en suivant une approche combinatoire, c'est-à-dire que le spin sélectionné aléatoirement peut soumettre un mouvement appartenant à une combinaison de trois possibilités de renversements, comme montré sur la figure III.6. Ces possibilités sont indiquées ci-dessous :

- Le premier type de mouvement consiste en un retournement de spin en inversant simplement le sens, il est donc identique à un mouvement dans le modèle d'Ising.
- La deuxième possibilité est d'effectuer une petite rotation dans un cône avec un angle d'ouverture donné autour de la direction initiale du spin.
- Pour le troisième type, le spin peut changer son orientation vers une direction arbitraire choisie aléatoirement, indépendamment de la direction initiale du spin.

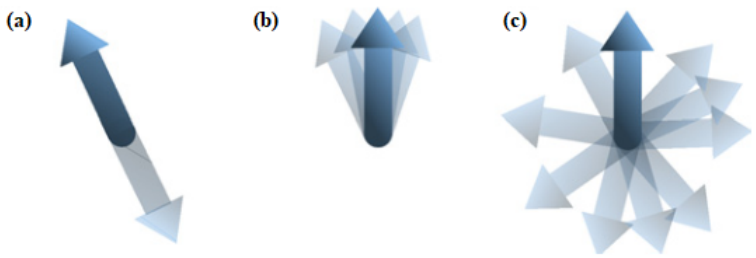

FIGURE III.6 – Illustration schématique des trois types distincts de mouvements : (a) renversement du spin, (b) rotation dans un cône et (c) rotation aléatoire [18]

Ensuite, la différence ΔE entre la nouvelle valeur de l'énergie du système et l'ancienne valeur est calculée. Ainsi, la probabilité de la transition est calculée par l'équation (III.34), et alors la transition est acceptée ou refusée selon la même procédure adoptée dans l'algorithme de Metropolis.

À chaque itération Monte Carlo, le code calcule et affiche l'aimantation totale M comme le module du vecteur $m = \sum_i \mu_i$ qui représente la somme de tous les vecteurs indiquant les moments magnétiques atomiques individuels μ_i, et on divise souvent par l'aimantation de saturation $M_S = \sum_i |\mu_i|$ afin d'obtenir des résultats normalisés. Explicitement, l'aimantation totale M est donnée par l'équation suivante (à noter que cette équation est adaptée aux matériaux monoatomiques aussi bien que ceux polyatomiques) :

$$M = \frac{|m|}{M_S} = \frac{\left|\sum_i \mu_i\right|}{\sum_i |\mu_i|} \tag{III.36}$$

Et comme μ_i est un vecteur tridimensionnel de composantes μ_i^X, μ_i^Y et μ_i^Z qui représentent les coordonnées selon l'axe X, Y et Z respectivement, il s'avère utile d'illustrer séparément les composantes $m_X = \sum_i \mu_i^X$, $m_Y = \sum_i \mu_i^Y$ et $m_Z = \sum_i \mu_i^Z$ du vecteur aimantation m, notamment dans le cas où on cherche les propriétés dynamiques des spins sous effet d'excitation magnétique à travers un champ externe H.

En complément, la susceptibilité magnétique liée au modèle de Heisenberg peut être calculée en fonction de la direction selon l'équation suivante :

$$\chi_\alpha = \frac{1}{K_B T}\left(\left\langle m_\alpha^2 \right\rangle - \langle m_\alpha \rangle^2\right) \tag{III.37}$$

Où $\alpha = X, Y, Z$ donnant les composantes directionnelles de l'aimantation. Et quant à la susceptibilité magnétique totale, elle s'obtient par la même équation, sauf qu'au lieu des composantes directionnelles de l'aimantation, on utilise la valeur de l'aimantation totale M.

Chapitre IV

Contributions : Propriétés magnétiques, thermodynamiques et magnétocaloriques des matériaux cœur–coquille

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les résultats que nous avons pu extraire pendant cette étude. Nos résultats, portant sur l'investigation des propriétés magnétiques de matériaux cœur–coquille, sont répartis sur trois contributions ; dans la première, nous avons étudié le modèle d'Ising 2D anisotrope en associant l'interaction avec les seconds proches voisins, dans la deuxième, nous avons appliqué le modèle de Heisenberg sur une nanoparticule sphérique de type cœur–coquille composée de deux matériaux, à savoir le fer et le nickel, et dans le troisième travail, nous avons calculé les diagrammes de l'état fondamental à température nulle avant d'extraire les propriétés magnétiques et magnétocaloriques d'un système cœur–coquille d'Ising bidimensionnel.

Dans chacune de ces contributions, les effets des paramètres intrinsèques et extrinsèques à nos systèmes sur les propriétés magnétiques et les phénomènes critiques ont été rapportés, en particulier le champ cristallin, la température et le champ magnétique externe.

IV.1 Contribution I : Critical Properties of 2D Anisotropic Ising Model with More Than Nearest Neighbor Interaction, SPIN, 12(02) 2250010 (2022).

La détermination des propriétés magnétiques des matériaux est un sujet portant une très grande importance dans le domaine de la science des matériaux en raison de la diversité de leurs applications. Outre la rerigération magnétique, on peut citer d'autres domaines d'application tels que l'enregistrement magnétique [78, 79], les capteurs magnétiques [80], le chauffage par induction [81,82] et les dispositifs de mémoire multi-états [83–85]. La compréhension approfondie de ces propriétés, en particulier les températures de Curie et de Néel, le comportement d'hystérésis et le décalage d'échange, permet de contrôler efficacement ces caractéristiques pour répondre aux exigences des différentes applications [86–88].

Notre première contribution s'insère dans ce contexte. Ainsi, en adoptant une approche cumulant théorie et simulation, nous avons contribué à l'étude des propriétés critiques d'un système d'Ising bidimensionnel anisotrope de spin-1/2 sur un réseau carré. En utilisant l'approximation des amas finis (Finite Cluster Approximation (FCA) en anglais) basée sur un seul site ainsi que la simulation Monte Carlo (Monte Carlo Simulation (MCS) en anglais) selon l'algorithme de Metropolis, nous avons analysé l'effet du paramètre d'anisotropie a et de l'interaction d'échange avec les spins les seconds plus proches voisins J'' sur la température critique T_C et sur les diagrammes de phase magnétiques.

L'étude s'étale sur trois parties ; nous avons évalué dans la première les propriétés critiques du modèle isotrope, i.e., $a = 1$, la deuxième concerne le modèle anisotrope, et dans la troisième, l'interaction avec les seconds proches voisins a été introduite.

IV.1.1 Modèle d'Ising 2D anisotrope avec les seconds proches voisins

Comme il a été introduit dans le chapitre III, le modèle d'Ising représente un des modèles les plus efficaces en matière de l'étude phénoménologique des substances magnétiques. Ainsi, il est connu comme le modèle le plus simple pour décrire les phénomènes de transition de phase magnétiques. En outre, il est utilisé pour étudier d'autres transitions ordre-désordre dans les alliages et les transitions de phase thermodynamiques [89–91].

Le système étudié dans cette première contribution consiste en un réseau d'Ising 2D carré de

taille $N \times N$, avec $N = 32$ et de spin-1/2 décrit par l'hamiltonien suivant :

$$H = -J \sum_{\delta=\pm1} \sigma_{i,j}\sigma_{i+\delta,j} - J' \sum_{\delta=\pm1} \sigma_{i,j}\sigma_{i,j+\delta} - J'' \sum_{\delta=\pm1;\delta'=\pm1} \sigma_{i,j}\sigma_{i+\delta,j+\delta'} - h \sum_{i} \sigma_{i,j}. \tag{IV.1}$$

Avec $\sigma_{i,j}$ est le moment de spin local sur le site de coordonnées (i, j) qui ne peut prendre que deux états ±1 (+1 pour un spin up et -1 pour un spin down). À noter ici que la convention spin-1/2 est introduite ci-dessus juste pour montrer que c'est un système à deux états et ne signifie pas que les valeurs de spins prises dans les simulations sont ±1/2. J est l'interaction d'échange entre les spins les plus proches voisins selon la direction X et J' est l'interaction d'échange entre les spins les plus proches voisins selon la direction Y, avec $J' = aJ$, où a est la constante d'anisotropie. $J'' = bJ$ est l'interaction d'échange entre les spins deuxièmes proches voisins. h désigne l'intensité du champ magnétique externe.

IV.1.2 Méthodes de calcul

Les dernières décennies ont vu plusieurs méthodes analytiques et numériques qui ont établi des solutions très acceptables aux différentes versions étendues du modèle Ising [92–94]. Nous citons, notamment, la théorie du champ effectif [95–97], le développement en séries [98–101], l'approximation d'amas finis [102] ainsi que la méthode du champ moyen [103] comme des méthodes analytiques très puissantes pour résoudre le modèle d'Ising. D'autre part, la méthode des simulations Monte Carlo est reconnue comme la méthode optimale pour déterminer les propriétés magnétiques à l'équilibre, à savoir, la magnétisation et la susceptibilité magnétique en fonction de la température [18]. La MCS a été récemment appliquée pour étudier le modèle Ising 3D étendu sur une grille cubique ainsi que certaines configurations plus complexes telles que les nanoparticules en alliage binaire et les nanostructures de type cœur–coquille [104–107]. De tels systèmes ont présenté des résultats intéressants tels que le comportement de compensation et les boucles d'hystérésis multiples.

Dans ce travail, nous avons choisi d'appliquer les méthodes FCA et MCS sur notre système d'étude pour évaluer les propriétés critiques et les diagrammes de phase. Quant à l'approximation FCA, c'est une généralisation de l'approximation du champ moyen qui dépend du nombre de coordinations. Elle permet d'obtenir l'aimantation m et la susceptibilité magnétique χ_m en calculant les valeurs moyennes de l'aimantation de l'ensemble des spins du système. La valeur moyenne

d'un spin $\langle \sigma_{i,j} \rangle$ en fonction de ses voisins s'exprime comme suit :

$$\langle \sigma_{i,j} \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left(\sigma_{i,j} \cdot e^{-\beta H}\right)}{\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H}\right)} \tag{IV.2}$$

Avec $\beta = 1/K_B T$ est le beta thermodynamique. Et par souci de simplicité, nous prenons $K_B = 1$. Le développement de l'équation (IV.2) en remplaçant l'hamiltonien H par son expression, donnée par l'équation (IV.1), nous permet d'obtenir $\langle \sigma_{i,j} \rangle$ sous la forme suivante :

$$\langle \sigma_{i,j} \rangle = \tanh\left[K\left(\sigma_{i-1,j} + \sigma_{i+1,j} \;\; + a\left(\sigma_{i,j-1} + \sigma_{i,j+1}\right) + \frac{h}{J}\right)\right] \tag{IV.3}$$

Où K est défini comme $K = \beta J$.

En considérant que tous les spins sont équivalents, nous avons $\langle \sigma_{i,j} \rangle = m$. Ainsi, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{i,j} \rangle = m = &\left(\frac{1}{2}\tanh\left[K\left(2 + 2a + \frac{h}{J}\right)\right] + \tanh\left[K\left(2 + \frac{h}{J}\right)\right]\right) \cdot m \\ &+ \left(\frac{1}{2}\tanh\left[K\left(2 + 2a + \frac{h}{J}\right)\right] - \tanh\left[K\left(2 + \frac{h}{J}\right)\right]\right) \cdot m^3 \end{aligned} \tag{IV.4}$$

En simplifiant par m, nous obtenons l'équation globale FCA qui exprime la dépendance de l'aimantation m à la température :

$$m = \left(\frac{2 - \tanh\left[K\left(2 + 2a + \frac{h}{J}\right)\right] - 2\tanh\left[K\left(2 + \frac{h}{J}\right)\right]}{\tanh\left[K\left(2 + 2a + \frac{h}{J}\right)\right] - 2\tanh\left[K\left(2 + \frac{h}{J}\right)\right]}\right)^{1/2} \tag{IV.5}$$

La susceptibilité magnétique χ_m est obtenue en dérivant l'expression (IV.5) par rapport au champ magnétique appliqué h. Il convient de noter que nous avons obtenu cette équation à partir du système que nous avons considéré, elle n'est donc pas valable pour d'autres configurations telles que les configurations hexagonales, pour les systèmes 3D ou lorsque l'on considère la contribution de l'interaction avec les seconds voisins proches.

À noter que dans les deux premières parties du travail (dont on a appliqué la FCA), nous n'avons pris en compte que les interactions avec les premiers proches voisins, i.e., ($b = 0$). C'est pour cela que le paramètre b n'apparait pas dans les expressions ci-dessus.

Pour les simulations MC, elles ont été effectuées selon l'algorithme de Metropolis, comme il a été explicité dans la sous-section (III.3.3). La différence d'énergie $\Delta E = E\left(-\sigma_{i,j}\right) - E\left(\sigma_{i,j}\right)$ résultant

après le flippement d'un seul spin $\sigma_{i,j}$ est donnée par :

$$\Delta E = -2\,J\,\sigma_{i,j}\left(a\,\sigma_{i,j+1} + a\,\sigma_{i,j-1} + \sigma_{i+1,j} + \sigma_{i-1,j} + \frac{h}{J}\right) \tag{IV.6}$$

À chaque itération, nous calculons la différence d'énergie, et puis nous évaluons la probabilité de l'inversion de spin donnée par l'équation (III.34). Et par la suite, l'aimantation moyenne du système m est calculée comme la somme algébrique de tous les spins $\sigma_{i,j}$ divisée par le nombre total des spins, i.e., $N \times N$.

IV.1.3 Propriétés critiques

Modèle isotrope

Dans cette première partie, nous avons effectué des calculs par les deux méthodes FCA et MCS de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le cas du modèle isotrope (i.e., $a = 1$) et sans interaction avec les seconds proches voisins (i.e., $b = 0$).

Les variations de l'aimantation en fonction de la température normalisée T/J générées par les deux méthodes sont illustrées dans la figure IV.1 pour différentes valeurs de h. En ce qui concerne les résultats obtenus par FCA, on remarque que pour $h \geq 0$, le comportement de l'aimantation en fonction de la température est physiquement logique et acceptable, et est en accord avec la littérature [108]. Cependant, dans le cas où $h < 0$, l'aimantation en fonction de la température présente quelques anomalies ; elle prend des valeurs supérieures à 1 et elle augmente avec la température, ce qui n'est pas acceptable pour le système étudié. De plus, nous remarquons qu'il n'y a pas de point d'inflexion au niveau des courbes d'aimantation, ce qui complique la détermination précise du point critique T_C (voir la figure IV.1(a)).

D'autre part, les variations de l'aimantation obtenues par MCS en fonction de la température sont illustrées dans la figure IV.1(b) pour les mêmes valeurs des paramètres a, b et h. Les courbes obtenues montrent que l'aimantation ne présente pas d'anomalies ; à température nulle, on a $m = 1$ quelle que soit la valeur de h, et elle diminue vers $m = 0$ dans la phase paramagnétique. De plus, la courbe correspondant à une valeur précise de h coïncide avec celle qui correspond à $-h$.

Pour mieux mettre en évidence ces comparaisons, nous avons présenté sur la figure IV.2 les variations de la susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température. Les courbes obtenues confirment les observations déduites à partir des résultats d'aimantation, puisque les courbes de la susceptibilité correspondant à des valeurs opposées de h coïncident pour la MCS, contrairement aux résultats obtenus par la FCA. De plus, pour cette dernière méthode, l'absence d'un point

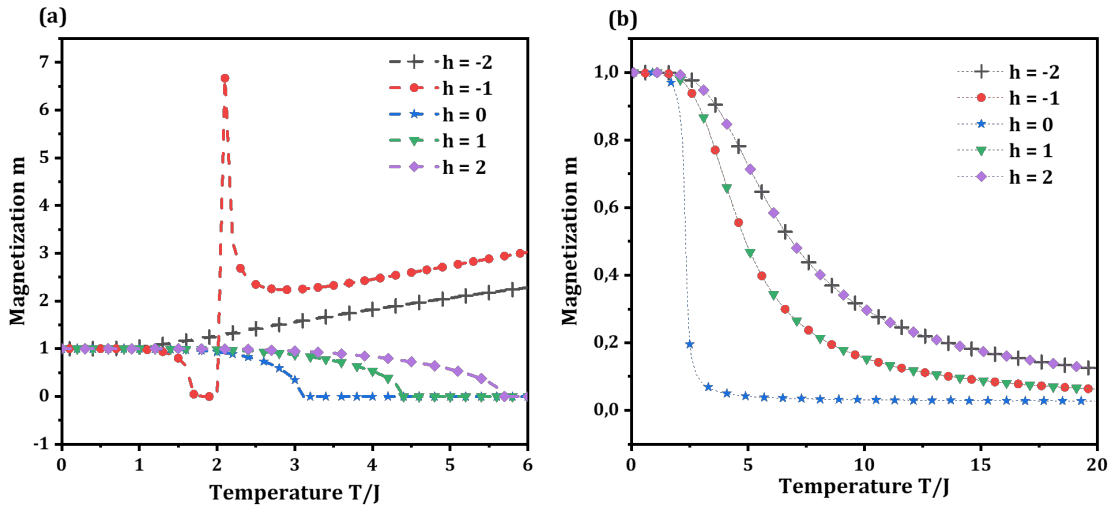

FIGURE IV.1 – Aimantation m en fonction de la température normalisée T/J obtenue par (a) FCA et (b) MCS pour différentes valeurs de h avec $a = 1$ et $b = 0$.

d'inflexion dans les courbes de l'aimantation en fonction de la température est bien mise en évidence par les courbes de la susceptibilité dont la continuité est rompue au point critique.

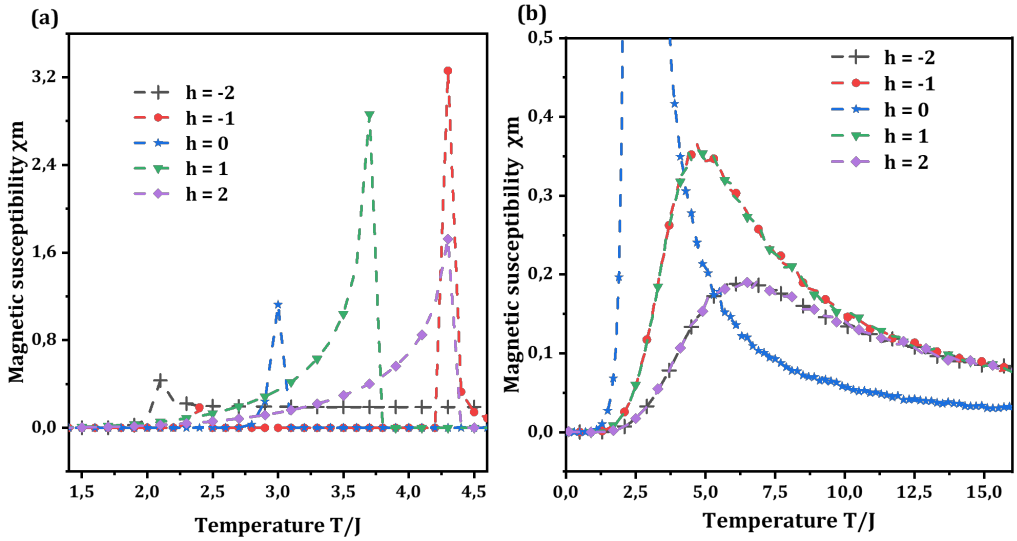

FIGURE IV.2 – Susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température normalisée T/J obtenue par (a) FCA et (b) MCS pour différentes valeurs de h avec $a = 1$ et $b = 0$.

À partir de ces résultats, nous pouvons déduire que la valeur de T_C augmente avec la valeur absolue de h pour la MCS, sinon, ce n'est pas le cas pour les résultats de la FCA, ce qui constitue un facteur important sous-tendant la robustesse de la méthode MCS.

L'effet du champ magnétique externe sur l'aimantation du système dans les phases ferromagnétique et paramagnétique est montré sur la figure IV.3 en utilisant les méthodes FCA et MCS. Les courbes obtenues montrent qu'il y a, généralement, un bon accord entre les résultats des deux

méthodes pour $h \geq 0$ dans les deux phases magnétiques. Cependant, pour $h < 0$, les valeurs des aimantations calculées par FCA et de MCS divergent. Notons que les courbes de l'aimantation en fonction de h obtenues par la MCS présentent un comportement plus acceptable, à savoir, en phase paramagnétique, i.e., $T/J > T_C/J$, on voit que l'aimantation est une fonction impaire qui a un point d'inflexion à l'origine (définie par $h = 0$ et $M = 0$) et qui tend vers des extremums ; +1 (respectivement −1) lorsque $h \to +\infty$ (respectivement $-\infty$). Dans la phase ferromagnétique où $T/J < T_C/J$, l'aimantation augmente de manière discontinue de −1 à +1 à $h = 0$.

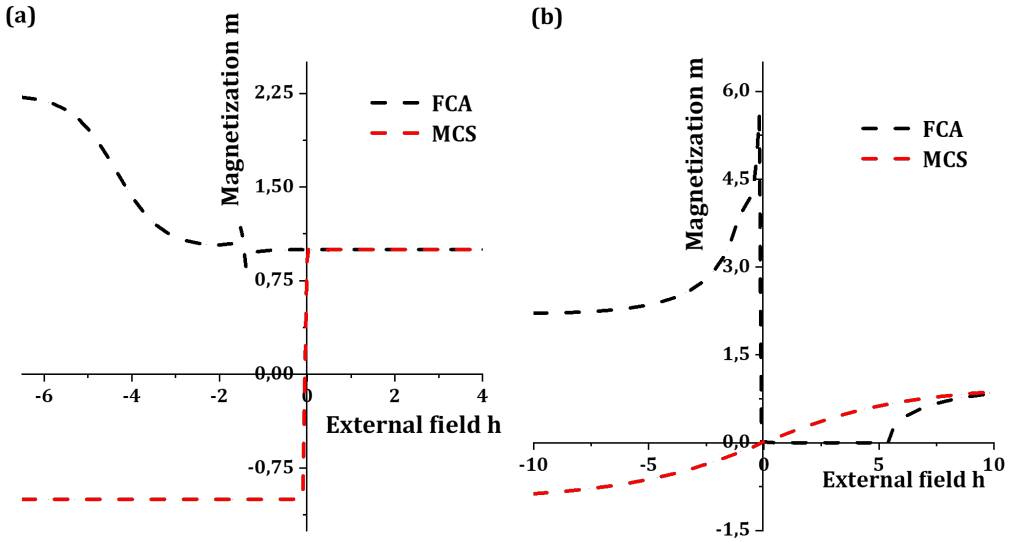

FIGURE IV.3 – Courbes d'aimantation en fonction de h obtenues par FCA et MCS. (a) cas ferromagnétique ; $T/J < T_C/J$ et (b) cas paramagnétique ; $T/J > T_C/J$ avec $a = 1$ et $b = 0$.

De l'autre côté, la méthode FCA donne des courbes comportant pas mal d'anomalies, notamment une valeur de m qui est supérieure à 1 pour h<0, ce qui n'est pas admissible. Alors ceci confirme fortement le fait que la méthode FCA ne produit pas de bons résultats pour des champs appliqués négatifs. D'après les résultats présentés ci-dessus, nous concluons que la méthode FCA est moins robuste que la méthode MCS dans la simulation des propriétés magnétiques.

Modèle anisotrope

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats que nous avons pu extraire concernant les mêmes propriétés magnétiques que ce qui précède, mais en intégrant ici l'effet de l'anisotropie, c'est-à-dire qu'on a choisi $a \neq 1$. Malgré qu'elle soit moins robuste, nous avons utilisé la méthode FCA pour calculer les propriétés magnétiques du modèle anisotrope. Cette utilisation est justifiée par le fait que le champ appliqué h a été fixé à des valeurs positives, ce qui nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants, que nous avons utilisés pour confirmer ceux obtenus par la MCS en ce qui

concerne ce modèle.

La figure IV.4 montre les variations de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique obtenues par FCA et MCS en fonction de la température pour différentes valeurs de a et en absence du champ magnétique externe.

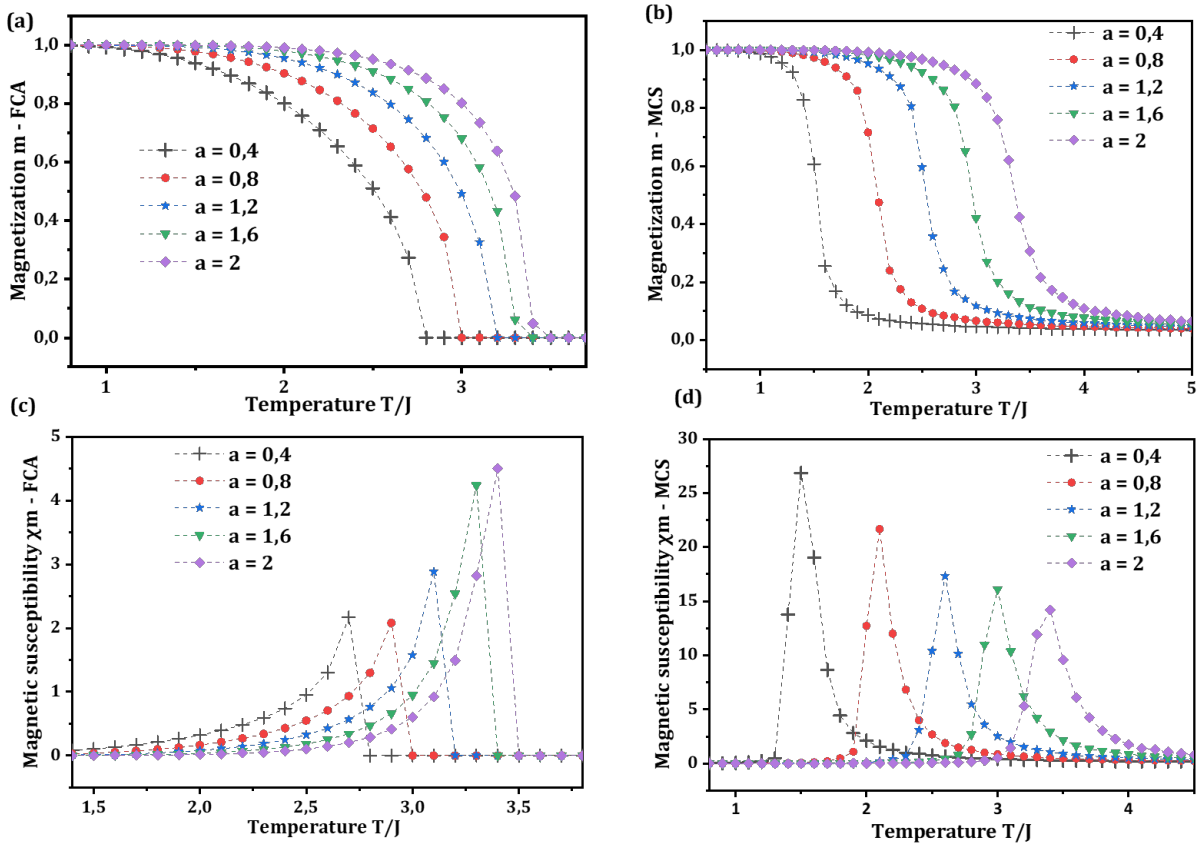

FIGURE IV.4 – Aimantation m et susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température normalisée T/J obtenues par FCA et MCS pour différentes valeurs de a pour $h = 0$.

Il parait à partir de ces courbes que FCA et MCS génèrent des résultats qui montrent que le modèle d'Ising anisotrope présente une transition de phase ferromagnétique–paramagnétique à une température critique T_C qui s'accroit avec le paramètre d'anisotropie a. L'aimantation donnée par FCA est une fonction décroissante qui garde la même concavité avant de s'annuler en T_C (figure IV.4(a)). Cependant, la courbe d'aimantation calculée via MCS a un point d'inflexion à la température critique T_C (figure IV.4(b)). Les figures IV.4(c) et IV.4(d) montrent les courbes de la susceptibilité correspondant à FCA et MCS respectivement.

Sur la figure IV.5, on a tracé la dépendance de T_C en a dans le cas de l'absence d'un champ magnétique externe ; $h = 0$, et même dans le cas où $h = 2$. Les courbes montrent que T_C augmente en fonction du paramètre d'anisotropie a et du champ magnétique externe h comme prévu. Par ailleurs, en l'absence de champ magnétique externe, les deux courbes représentant les valeurs de

T_C obtenues par FCA et MCS convergent l'une vers l'autre au fur et à mesure que le paramètre a augmente. En revanche, en présence d'un champ magnétique externe, aucune convergence n'est observée et l'écart entre les résultats de la FCA et ceux de la MCS devient plus évident à mesure que a augmente.

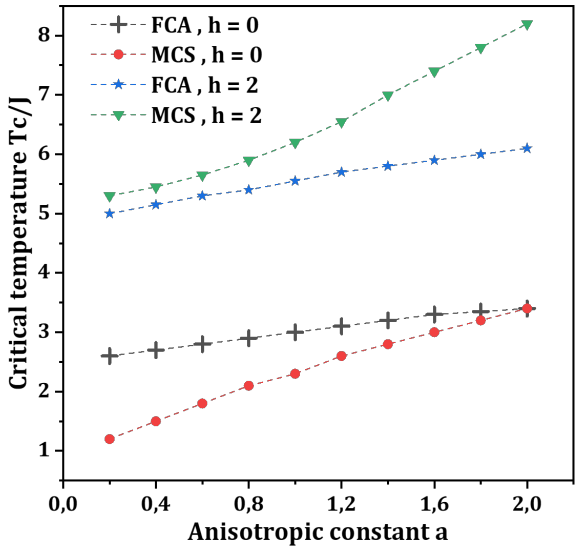

FIGURE IV.5 – Variation de T_C en fonction de a pour $h = 0$ et $h = 2$ tracée selon FCA et MCS.

Compte tenu de tous les résultats obtenus jusqu'ici, nous déduisons que la méthode MCS est plus précise dans l'étude des propriétés magnétiques du modèle d'Ising bidimensionnel anisotrope. Ainsi, dans ce qui suit, nous illustrons les résultats liés à l'impact des interactions d'échange avec les spins les seconds proches voisins sur les propriétés magnétiques du système carré de taille $N \times N$ à spin-1/2 en utilisant seulement la méthode MCS.

Modèle anisotrope impliquant l'interaction avec les spins les seconds proches voisins

Dans cette troisième partie, nous étudions la contribution des interactions avec les spins les seconds proches voisins (Next Nearest Neighbors (NNN) en anglais) sur les propriétés magnétiques du système (c'est-à-dire qu'on considère dès maintenant que $J'' \neq 0$) en utilisant la méthode MCS. Ainsi, nous présenterons les diagrammes de phase du système après avoir calculé les valeurs de la température critique pour des valeurs différentes du champ appliqué h, de la constante d'anisotropie a, et du couplage d'échange des spins avec leurs NNN J''.

Tout d'abord, nous maintenons a constante ($a = 1$; cas du modèle isotrope) et nous calculons la température de transition de phase T_C pour différentes valeurs de h et J''.

Pour le diagramme de phase dans le plan (T, h), les courbes présentées sur la figure IV.6 montrent que T_C a une dépendance linéaire en h dans la limite d'un champ magnétique externe faible

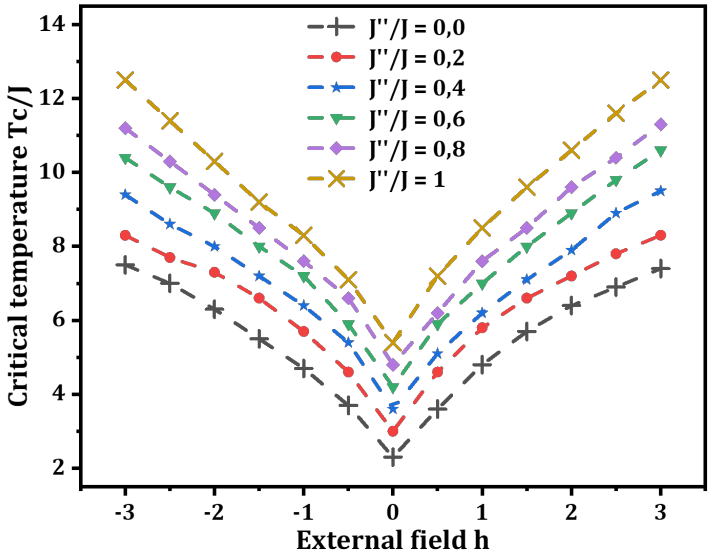

FIGURE IV.6 – Diagramme de phase dans le plan(T, h) pour différents J'' avec $a = 1$.

($|h| < 1$). Puis, elle suit une dépendance quasi-logarithmique (avec une pente plus faible que celle de la partie linéaire) dans le régime du champ magnétique externe fort, i.e., ($|h| \geq 1$). On note aussi que les courbes obtenues sont symétriques par rapport à l'axe défini par l'équation $h = 0$. Ainsi, l'aimantation calculée par la MCS montre que la température critique dépend de la valeur absolue du champ magnétique externe et non de sa direction. Ainsi, la dépendance de T_C en a et h obtenue dans les figures IV.5 et IV.6 peut donner lieu à de nombreuses applications. Dans ce cas, nous pouvons mentionner la réfrigération magnétique. Actuellement, la réfrigération magnétique basée sur des matériaux 2D représente un élément promoteur pour avoir des réfrigérateurs magnétiques à température ambiante [109]. Il est donc intéressant d'ajuster la température critique en agissant sur le paramètre d'anisotropie a afin d'avoir des systèmes magnétiques dont la température critique est très proche de la température ambiante.

En ce qui concerne le plan (T, J''), les courbes obtenues dans la figure IV.7 montrent que T_C a pratiquement une dépendance linéaire avec J''. On en déduit donc que le rapport $\Delta T_C/\Delta J''$ est indépendant de la valeur de J'', de plus, il augmente légèrement avec h.

Ensuite, nous fixons le champ magnétique externe à $h/J = 1$, puis les variations de T_C en fonction de J'' pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie a sont calculées et représentées sur la figure IV.8. De la même façon, les courbes obtenues montrent que T_C a une dépendance linéaire en J''.

Afin de vérifier qu'il n'existe aucune corrélation entre a et J'', nous introduisons le facteur de proportionnalité η, tel que $T_C = \eta J''$. Comme les courbes sont pratiquement parallèles, le coefficient de proportionnalité η est indépendant de J'', et, dans le cas où $h = 1$, on a

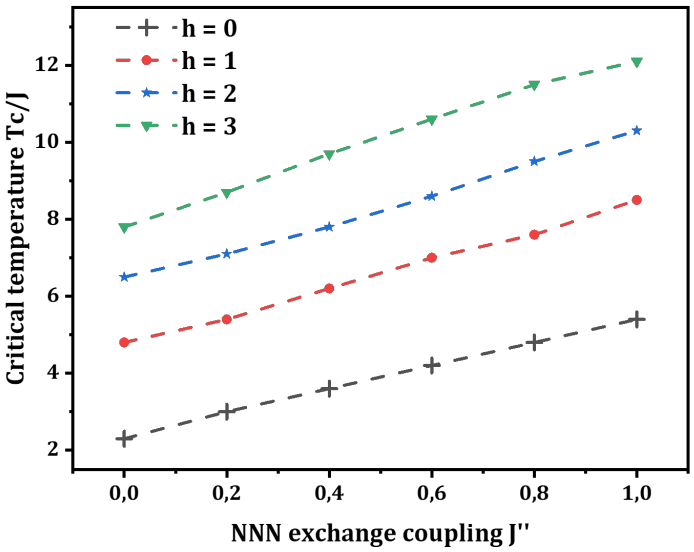

FIGURE IV.7 – Diagramme de phase dans le plan(T, J'') pour différents h avec $a = 1$.

$\eta = \Delta T_C/\Delta J'' = 3/0.8 = 3.75$ quelle que soit la valeur du paramètre d'anisotropie a. Ainsi, nous déduisons que la contribution des interactions avec les NNN dans les propriétés critiques du système est indépendante de l'anisotropie de l'interaction avec les premiers proches voisins.

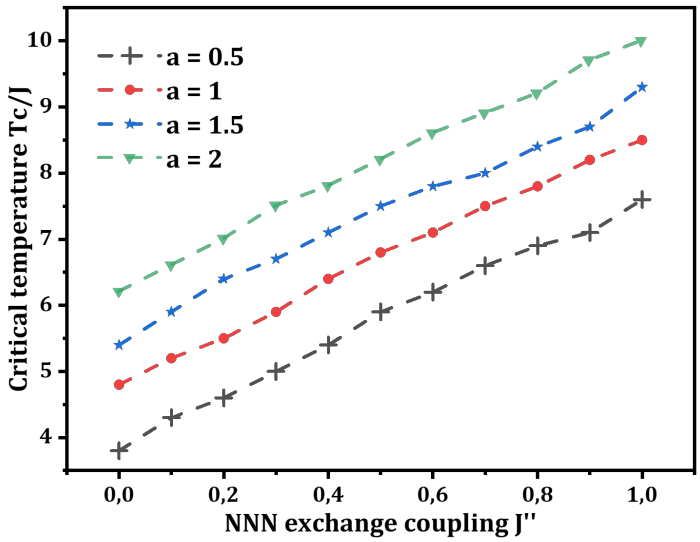

FIGURE IV.8 – Diagramme de phase dans le plan(T, J'') pour différents a avec $h/J = 1$.

Enfin, nous fixons la valeur de l'interaction d'échange avec les NNN à $J'' = J/2$ et nous traçons les variations de T_C en fonction de h pour différentes valeurs du paramètre a. À noter que $J'' = J/2$ correspond à la limite au-delà de laquelle le modèle perd son universalité, c'est-à-dire que les paramètres universels (voir la sous-section (III.1.3)) ne sont plus constants lorsque $b > 1/2$ selon les calculs du groupe de renormalisation [110].

La figure IV.9 présente le diagramme de phase dans le plan (T, h). On remarque à partir de

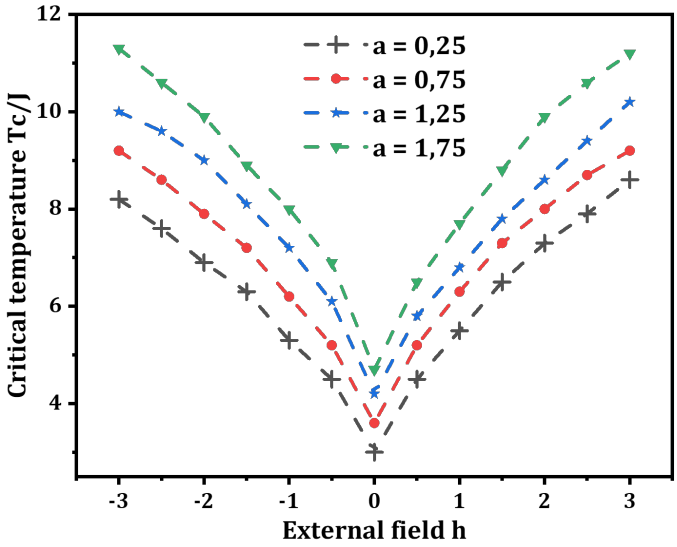

FIGURE IV.9 – Diagramme de phase dans le plan (T, h) pour différents a avec $J'' = J/2$.

la figure que la température critique T_C augmente avec $|h|$ et a. De plus, la figure montre que les courbes $T_C/J = f(h)$ sont des fonctions paires, ce qui signifie que le diagramme de phase dans le plan (T, h), obtenu par la MCS, présente une symétrie par rapport à l'axe $h = 0$.

En synthèse, sur la base de la comparaison entre les résultats obtenus pour le modèle d'Ising 2D isotrope ($a = 0$) par FCA et MCS, nous avons constaté que les résultats de la FCA commencent à diverger pour un champ magnétique externe négatif, i.e., $h < 0$, où ils présentent quelques anomalies qui sont des conséquences du fait que cette approximation ne dépend que du nombre de coordination dans le système des spins sans tenir compte de sa géométrie.

De même, nous avons effectué des simulations Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis pour étudier l'effet de a et de J'' sur les propriétés critiques du modèle d'Ising anisotrope 2D. Les calculs effectués ont généré des diagrammes de phase qui ont montré que la température critique T_C augmente avec ces deux paramètres. Il est donc possible de contrôler les propriétés magnétiques critiques d'un matériau ferromagnétique 2D en agissant sur ces deux paramètres.

IV.2 Contribution II : Compensation behavior in (Fe–Ni) core–shell nanostructures : Heisenberg Monte Carlo simulations, J. Stat. Mech. : Theory Exp., 2023(3), 033209 (2023).

Le comportement de compensation représente un phénomène intéressant lié au magnétisme : il s'agit d'une annulation de l'aimantation totale d'un matériau magnétique avant que celui-ci atteigne la température critique. Il apparaît généralement dans les matériaux formés de deux

éléments magnétiques (ou plus) couplés de manière antiferromagnétique. Les premières études expérimentales menées par Morishita et al. [111] et Kamiguchi et al. [112] sur un super-réseau Fe/Gd ont clairement mis en évidence le phénomène de compensation, qui s'estompe avec l'augmentation du champ appliqué. Parallèlement, Camley et ses collaborateurs ont examiné en détail, sur une base théorique, les propriétés magnétiques d'un super-réseau Fe/Gd [113,114]. Ils ont constaté que, pour un couplage interfacial antiferromagnétique, la transition de phase superficielle se produit à une valeur de champ environ 5 fois inférieure à celle nécessaire pour provoquer une transition de phase globale.

Des expériences récentes réalisées sur le CoTb ont également révélé un point de compensation de l'aimantation où les moments des sous-réseaux de Co et de Tb s'annulent mutuellement, donnant lieu à un état de type antiferromagnétique, qui a été utilisé pour étudier l'effet Hall topologique dans les antiferromagnétiques [115].

De nombreux autres travaux théoriques importants ont été réalisés dans le but de comprendre les observations expérimentales et de produire des prédictions plus significatives dans le domaine des propriétés magnétiques statiques et dynamiques, soit en travaillant sur le modèle d'Ising standard à l'aide des simulations MC [92, 94, 116], par la méthode du champ effectif [117, 118] ou la méthode de développement en séries [98], soit en effectuant des calculs basés sur le modèle de Heisenberg classique dans le cadre des MCS [14, 17, 77, 119].

Le modèle de Heisenberg a d'abord été établi sur la base des considérations de la mécanique quantique, mais les expressions quantiques ont été ramenées à l'espace 3D réel, ce qui a conduit au modèle de Heisenberg classique dans lequel les moments de spin atomique sont supposés être des vecteurs 3D ordinaires plutôt que des opérateurs de mécanique quantique (voir la sous-section (III.2.4)), et ce, dans le but de faciliter les calculs et les simulations [17]. Et comme les spins dans le modèle d'Ising sont limités à s'orienter vers le haut ou vers le bas le long d'un seul axe, on peut dire que le modèle d'Ising est similaire au modèle de Heisenberg avec une anisotropie infinie [18].

Le modèle de Heisenberg classique constitue une base théorique solide pour la compréhension des phénomènes magnétiques. Il a été récemment utilisé par H. Chamatia et D. V. Shopova [120] pour calculer les transitions de phase dans certains matériaux ferrimagnétiques ; les transitions de phase qui ont obtenues sont de second ordre avec l'émergence d'un point de compensation à des basses températures. Des résultats similaires ont été obtenus lorsque le modèle a été appliqué à une structure bimagnétique cœur–coquille composée d'un noyau de Co et d'une coquille de Gd pour différentes géométries [107] ; il a été rapporté que la géométrie de la particule n'a pas d'effet remarquable sur la courbe d'aimantation ni sur les valeurs de la température critique, alors que la taille du noyau a une influence sur l'aimantation à saturation, sur le champ coercitif et même sur

la forme de la courbe d'aimantation où un point de compensation émerge.

Sur la base des deux modèles susmentionnés, les simulations atomistiques permettent de comprendre en profondeur les phénomènes magnétiques d'un point de vue microscopique en traitant les atomes d'un réseau cristallin comme possédant un moment magnétique local [18] appelé "spin atomique" ou simplement "spin". En adoptant cette approche, notre objectif dans cette contribution est d'étudier les propriétés magnétiques des nanoparticules cœur–coquille en effectuant des calculs MC sur le modèle de Heisenberg classique.

IV.2.1 Généralités sur les nanostructures cœur–coquille

Les nanomatériaux sont, par définition, les matériaux ayant une ou plusieurs dimensions à l'échelle nanométrique ($\leq$ 100 nm) et qui présentent par conséquent de nouvelles propriétés par rapport aux matériaux en vrac. La synthèse, la caractérisation et les applications des nanoparticules comptent parmi les sections les plus importantes dans le domaine de la nanotechnologie.

Une attention particulière est attribuée à la manipulation des nanoparticules de type cœur–coquille ; celles-ci ont déclenché une avalanche dans plusieurs domaines scientifiques en raison de leurs performances exceptionnelles qui en ont fait un bon composant pour les applications médicales [121–123], pour les supports d'enregistrement [124, 125] ainsi que pour de nombreux autres domaines.

Bien que la présente contribution soit axée sur les simulations atomistiques, nous avons essayé, dans cette sous-section, d'évoquer les aspects techniques liés à la classification, à la synthèse et aux applications des matériaux cœur–coquille, ainsi qu'aux méthodes de synthèse.

Classes et propriétés

Les nanoparticules cœur–coquille peuvent être classées selon différentes bases, que ce soit selon la géométrie, le nombre de matériaux ou même le type de matériaux qui les composent [126, 127]. Ainsi, une classification exhaustive comportant la majorité des structures cœur–coquille étudiées dans la littérature est donnée dans la figure IV.10. Chacune de ces classes de nanoparticules noyau-coquille possède ses propriétés physico-chimiques uniques et exclusives qui dépendent principalement des matériaux du noyau et de la coquille. En revanche, parmi ces 10 structures, nous n'aborderons que quelques structures, celles qui sont généralement les plus abondantes dans la littérature, notamment la structure cœur–coquille simple (figure IV.10(a)) qui est constituée d'un noyau unique d'un matériau quelconque entouré d'une seule coquille d'un autre matériau.

Une autre structure cœur–coquille présentant un intérêt particulier dans la littérature, c'est

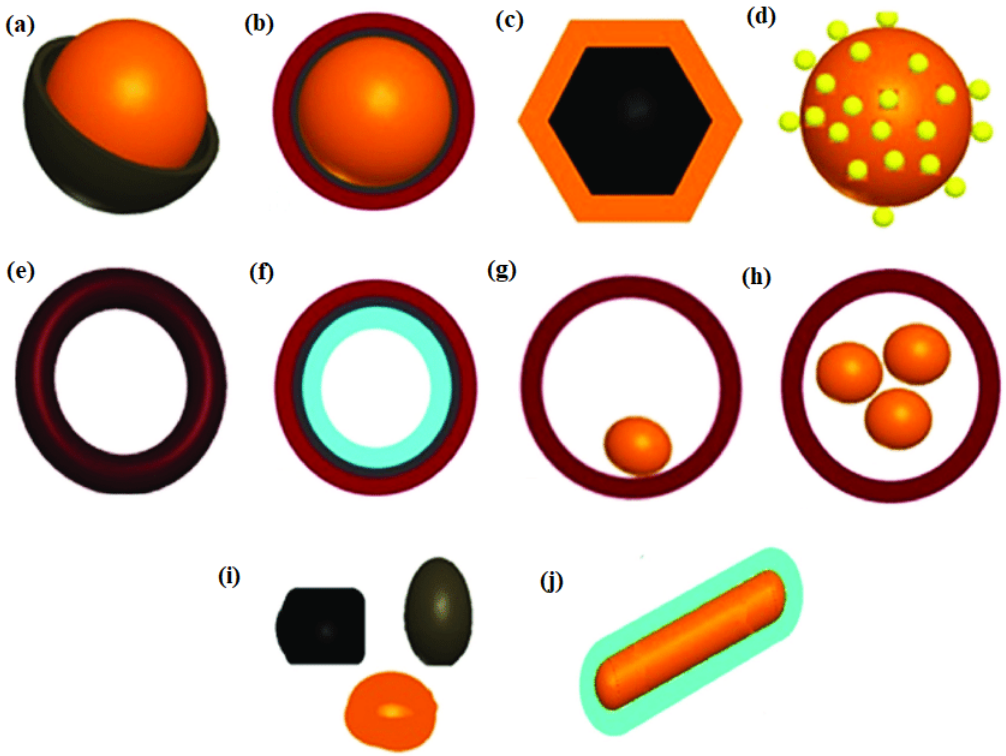

FIGURE IV.10 – Schémas de différentes structures de nanoparticules cœur–coquille : (a) cœur–coquille simple, (b) cœur–multi–coquilles, (c) cœur–coquille polyédrique, (d) cœur–coquille poreuse, (e) cœur–coquille creuse, (f) cœur-double-coquille creuse, (g) cœur–coquille mobile, (h) nanoparticules à cœurs multiples, (i) cœur–coquille de forme irrégulière et (j) cœur–coquille en bâtonnet [128].

celle à coquilles multiples (figure IV.10(b)). En effet, un exemple marquant de cette configuration est la nanoparticule α-Fe_2O_3–Ag–SiO_2–SnO_2 comportant un seul cœur en hématite α-Fe_2O_3 et trois coquilles successives en argent Ag, en silice SiO_2 et en dioxyde d'étain SnO_2 respectivement. Cette structure, en forme de fuseau, a été synthétisée par la méthode de synthèse par matrice (décrite ci-dessous) [129]. Ainsi, trois morphologies différentes d'architectures ont été obtenues avec différentes épaisseurs de la couche intermédiaire de SiO_2 qui a été introduite pour contrôler le couplage du métal noble (Ag dans ce cas) avec le semi-conducteur SnO_2 comme illustré sur la figure IV.11.

En ce qui concerne leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications, il a été mis en évidence que les nanocomposites α-Fe_2O_3–Ag–SiO_2–SnO_2 présentent des capacités photocatalytiques améliorées en lumière visible ou ultraviolette (UV), remarquablement supérieures aux produits commerciaux purs SnO2, aux graines α-Fe_2O_3 nues et aux nanocomposites α-Fe_2O_3–SnO_2. De plus, les nanoparticules synthétisées avec une couche intermédiaire de silice plus épaisse ont présenté une activité photocatalytique plus élevée, une bonne stabilité et une recyclabilité sous l'irradiation de lumière mixte UV et visible. L'origine de l'activité photocatalytique améliorée sur les nano-

composites multicouches cœur–coquille α-Fe_2O_3–Ag–SiO_2–SnO_2 a été principalement attribuée au couplage entre le métal noble Ag et les deux semi-conducteurs Fe_2O_3 et SnO2. D'autre part, en raison de leur structure unique, les nanoparticules dépourvues de feuille de silice, c'est-à-dire α-Fe_2O_3–Ag–SnO_2, ouvrent de nouvelles perspectives dans diverses applications telles que les capteurs de gaz, les batteries au lithium et la photocatalyse [129].

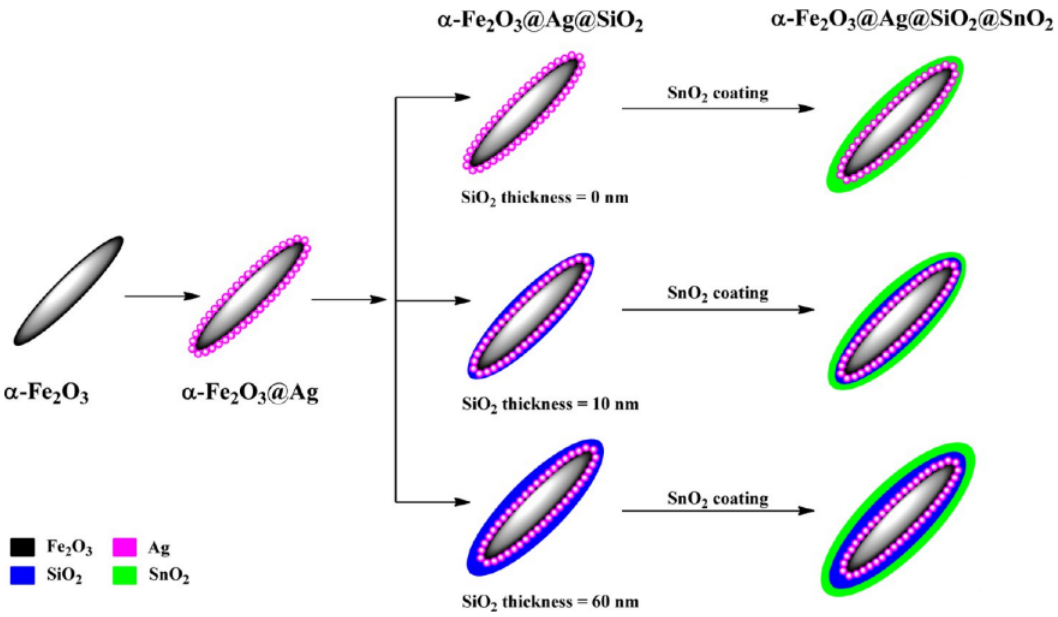

FIGURE IV.11 – Schéma de procédure de la fabrication de la nanoparticule cœur–coquille α-Fe_2O_3–Ag–SiO_2–SnO_2 [129].

Les structures à cœurs multiples sont généralement constituées de plusieurs noyaux à l'intérieur d'une seule coquille qui les entoure (figure IV.10(h)). Cette configuration est bien observée dans les travaux réalisés par Yang et al. sur des nanoparticules multicœurs à noyau–coquille Fe_3O_4–SiO_2 avec différentes quantités de noyaux magnétiques. Ces particules sont obtenues après croissance de la couche de silice SiO_2 sur des nanoparticules dispersées de l'oxyde de fer Fe_3O_4 avec différents temps de traitement par ultrasons [130].

Il a été constaté que la taille des nanoparticules dépend inversement du temps de traitement par ultrasons, tel que, lorsque la durée du traitement augmente, la dispersibilité des nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 s'améliore substantiellement et, par conséquent, la quantité (i.e., le nombre) de cœurs magnétiques dans les nanoparticules diminue.

Par ailleurs, il convient de mentionner que les nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 présentent des propriétés magnétiques uniques et sont utilisées dans des applications diverses, notamment en imagerie par résonance magnétique (IRM) [131]. Pourtant, elles sont caractérisées par une faible stabilité chimique. De ce fait, leur revêtement par une couche de silice porte un grand intérêt, car

il permet l'amélioration de leur stabilité ainsi que leur protection chimique [130].

Par ailleurs, les nanoparticules magnétiques présentent de nombreux inconvénients qui font encore l'objet d'études, notamment ceux liés aux effets de taille finie tels que les champs démagnétisants [132] et la limite superparamagnétique dans les supports d'enregistrement [62] (voir la sous-section (II.2.4)). De nombreux efforts ont été déployés pour surmonter ces problèmes. À titre d'exemple, la limite superparamagnétique a déjà été abordée en exploitant l'anisotropie d'échange [133], une propriété qui, selon Iglesias et al., provient de l'interaction d'échange interfaciale dans les nanoparticules cœur–coquille [134]. Ainsi, il a été démontré que l'anisotropie d'échange peut être ajustée en modifiant la rugosité interfaciale des nanoparticules cœur–coquille [135].

Méthodes de synthèse

Les techniques de synthèse des nanoparticules cœur–coquille sont le plus souvent complexes et elles dépendent de la nature des nanoparticules à synthétiser et des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés, il existe donc une large gamme de processus disponibles pour produire différents types de nanoparticules. De ce fait, il est impossible d'inclure dans la présente sous-section toutes les techniques de synthèse actuellement disponibles. Cependant, d'une façon générale, toutes ces techniques se répartissent essentiellement en trois grandes catégories : (*i*) la condensation à partir de vapeur, (*ii*) la synthèse via des réactions chimiques et (*iii*) les procédés à l'état solide [127]. En ce qui suit, nous mettons en exergue trois techniques qui sont les plus utilisées dans la synthèse des particules cœur–coquille.

Synthèse par matrice

La synthèse à l'aide d'un modèle nanostructuré préexistant, appelé aussi matrice ou template, est l'une des stratégies les plus efficaces pour atteindre des degrés élevés de contrôle synthétique. Cet outil puissant utilise un guide préexistant avec les caractéristiques nanométriques souhaitées pour diriger la formation de nanomatériaux dans des formes qui sont difficiles à obtenir autrement. En conséquence, la synthèse par matrice est capable de produire des nanoparticules avec des structures, des morphologies et des propriétés uniques [136].

Cette méthode de synthèse se déroule, généralement, selon les étapes suivantes :

1. Préparation du modèle
2. Synthèse dirigée des matériaux cibles à l'aide du modèle
3. Élimination du modèle (si nécessaire)

La manipulation du matériau déposé, de la composition chimique de la matrice et des paramètres de traitement, par exemple la concentration, l'échelle de pH et la température, permet de contrôler la morphologie des nanoparticules synthétisées. Il est possible ainsi de fabriquer des particules de structure creuse telles que des nanoparticules cœur–coquille creuses (figure IV.10(e)) et des nanotubes [127, 129, 137].

En synthèse à l'échelle nanométrique, théoriquement, une matrice peut être n'importe quelle substance présentant des caractéristiques nanostructurées. Il existe donc de nombreux types de matériaux qui peuvent être pris en considération. Leurs propriétés physiques peuvent varier considérablement, des matériaux mous tels que les assemblages moléculaires aux matériaux durs tels que les particules colloïdales, les membranes poreuses et les surfaces solides à motifs. En ce qui concerne leurs propriétés chimiques, ils peuvent se comporter soit comme un agent directeur physique pur, qui est appelé *matrice physique*, soit comme un directeur physique qui est également impliqué dans une transformation chimique au cours de la synthèse, qui est appelé *modèle chimique* [127, 136].

Microémulsion

Dans un système de microémulsion, deux phases non miscibles (souvent phase aqueuse et phase huileuse) sont mises ensemble, et afin de les solubiliser, des composés tensioactifs sont utilisés. Il se forment ainsi des micelles inverses (i.e., un agrégat sphéroïdal de molécules possédant une chaîne hydrophobe dirigée vers la phase huileuse et une chaîne hydrophile dirigée vers l'intérieur). En conséquence, la phase aqueuse est présente sous la forme d'une nanogouttelette discrète à l'intérieur de la phase huileuse continue, et la réaction de formation des particules se déroule à l'intérieur des gouttelettes. Les micelles inverses agissent comme un centre à la fois pour la nucléation et la croissance épitaxiale des nanoparticules [127, 138].

Dans un processus de microémulsion, la taille et la morphologie des particules dépendent principalement de la taille des gouttelettes. Cette dernière, à son tour, dépend du composé tensioactif utilisé. Cette méthode est principalement utilisée pour différents types de synthèse de nanoparticules inorganiques pour lesquelles la réaction chimique se déroule dans la phase aqueuse [138].

La synthèse de nanoparticules à l'aide d'une microémulsion comme nanoréacteur a suscité un intérêt considérable en raison du contrôle facile de la taille des particules, de la distribution de taille étroite et également du revêtement uniforme. Pourtant, lors d'une microémulsion, la séparation et la purification des particules sont difficiles à cause de l'utilisation des tensioactifs et des huiles [127].

Pyrolyse par pulvérisation

La pyrolyse par pulvérisation est une stratégie hautement applicable, facile et efficace pour

synthétiser différentes nanostructures fonctionnelles avec une taille de pores et une chimie de surface ajustables. Cette technique fait référence au processus dans lequel un aérosol (c'est-à-dire un ensemble de fines particules, solides ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux) est formé à partir d'une solution précurseur avec un nébuliseur. Une telle opération est appelée *atomisation*.

L'aérosol atomisé est transporté ensuite vers un four par le gaz porteur et chauffé à une température donnée. Un schéma de principe de la technique est illustré dans la figure IV.12. Chaque gouttelette agit comme un microréacteur et subit plusieurs changements chimiques et physiques, notamment [139] :

1. Évaporation du solvant de la surface de la gouttelette
2. Précipitation du soluté
3. Thermolyse ou dissociation thermique
4. Frittage et formation de particules solides

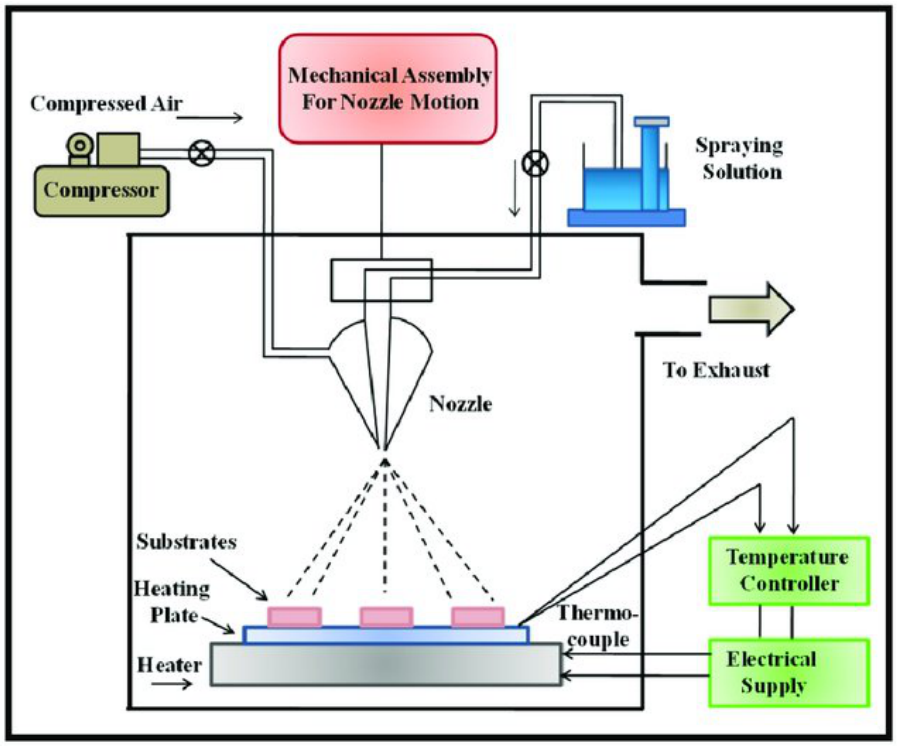

FIGURE IV.12 – Schéma de principe de la technique de pyrolyse par pulvérisation [140].

Plusieurs facteurs impliqués dans le processus de pyrolyse par pulvérisation peuvent être facilement contrôlés pour développer des architectures poreuses ajustables, telles que les compositions de la solution précurseur et les paramètres de réaction. Les propriétés de la solution

précurseur, notamment la solubilité, la concentration, la densité, la viscosité et la tension superficielle, influencent directement la taille du microréacteur ou de la gouttelette atomisée. De même, les paramètres de réaction tels que la température, le temps de pyrolyse et l'atmosphère au sein du four peuvent influencer la précipitation des gouttelettes [126, 139].

IV.2.2 Propriétés critiques et comportement de compensation de la nanoparticule cœur–coquille sphérique

Dans la présente contribution, nous avons réalisé des simulations atomistiques basées sur le modèle classique de Heisenberg, décrit en détail dans la sous-section (III.2.4), où l'hamiltonien correspondant, incluant l'interaction d'échange, l'anisotropie et l'interaction avec un champ magnétique externe, a été présenté. Pour ce faire, nous avons appliqué la méthode de Monte Carlo en adoptant l'algorithme de Hinzke-Nowak décrit dans la sous-section (III.3.4).

En ce qui concerne le système étudié, nous avons travaillé sur une nanoparticule sphérique cœur–coquille de 10 nm de diamètre dont la moitié – 1/2 du diamètre – est occupée par le cœur, comme illustré à la figure IV.13. Nous avons adopté la structure cubique à faces centrées (CFC) comme structure cristalline commune pour le noyau et la coquille. Dans la présente sous-section, nous avons traité un modèle ayant la géométrie susmentionnée avec des propriétés magnétiques spécifiques. Par ailleurs, dans la sous-section suivante, la géométrie est conservée, mais les propriétés magnétiques et structurales ont été extraites de la littérature afin de correspondre à une particule cœur–coquille constituée d'un cœur en fer et d'une coquille en nickel.

Notons que dans notre système, trois types d'interaction d'échange sont présents, à savoir J_c qui fait référence à l'interaction entre les spins du noyau, J_{sh} qui correspond à ceux de la coquille et J_{int} correspondant à l'interaction à l'interface.

Par ailleurs, il convient de signaler que, lorsqu'il s'agit d'une faible anisotropie, chaque particule constituant le système tourne de manière cohérente [18]. Cependant, pour une anisotropie élevée, il est énergétiquement favorable pour le système de former des domaines magnétiques séparés par des parois de domaine (voir la sous-section portant sur les domaines magnétiques (II.2.1)), c'est-à-dire que le système se divise en parties avec des sens d'aimantation opposés parallèles à l'axe de facile aimantation [34, 39]. Dans le modèle considéré, l'énergie d'échange de Heisenberg domine par rapport à l'énergie d'anisotropie, ce qui permet à la totalité des spins du système de tourner de manière cohérente et, par conséquent, on n'a pas pris en considération la formation de domaines magnétiques.

Ainsi, nous avons considéré que la structure CFC adoptée a un paramètre de maille $a = 0,358nm$

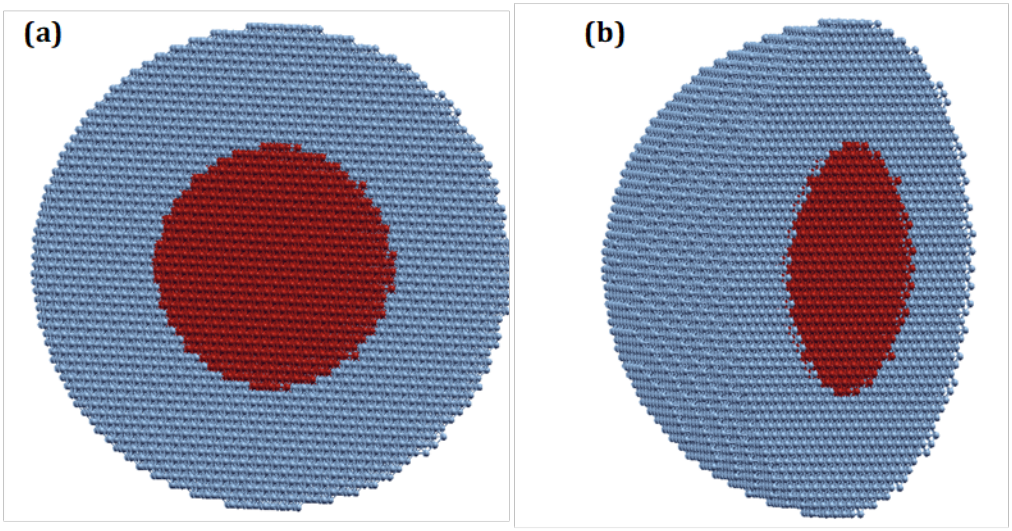

FIGURE IV.13 – (a) Vue de face et (b) Vue de côté de la section transversale de la nanoparticule cœur–coquille sphérique avec un diamètre d = 10 nm.

et, sachant que le diamètre total de la nanoparticule est $d = 10\ nm$, elle compte donc 47741 spins au total, dont 1/8 appartiennent au noyau et 7/8 à la coquille. Quant aux propriétés magnétiques, nous avons pris les valeurs du moment de spin atomique comme étant $\mu_c = 2,5\mu_B$ pour les spins du cœur, alors que $\mu_{sh} = 0,5\mu_B$ pour ceux de la coquille, où μ_B est le magnéton de Bohr. Les propriétés du système sont choisies pour correspondre, ou au moins se rapprocher, aux propriétés structurales et magnétiques des matériaux réels choisis pour l'application dans la deuxième partie de ce travail.

Afin d'évaluer l'influence des interactions d'échange du cœur, de la coquille et de l'interface sur la variation de l'aimantation de la nanoparticule en fonction de la température, nous avons normalisé J_c et J_{int} en les divisant par J_{sh} après avoir fixé ce dernier, et les propriétés magnétiques ont été calculées en fonction des rapports J_c/J_{sh} et J_{int}/J_{sh}. La figure IV.14 présente l'aimantation de la particule en fonction de la température pour différentes valeurs de J_c/J_{sh} et J_{int}/J_{sh}.

Étant donné que le moment de spin atomique du cœur est plusieurs fois supérieur à celui de la coquille et que le nombre de spins des deux matériaux est très différent, la représentation de l'aimantation du cœur, de la coquille et de la particule cœur–coquille entière en fonction de la température sur le même graphique peut nuire à la clarté des résultats. Afin d'éviter ce problème, l'aimantation calculée est normalisée par l'aimantation à saturation M_S. Les résultats sont donc présentés sous la forme de rapports M/M_S. Ainsi, dans la suite, la notation M/M_S(cœur) sera utilisée pour désigner l'aimantation normalisée du cœur, M/M_S(coquille) pour représenter celle de la coquille et M/M_S pour indiquer celle de la particule entière.

En commençant par une interaction d'échange ferrimagnétique dans l'interface, c'est-à-dire

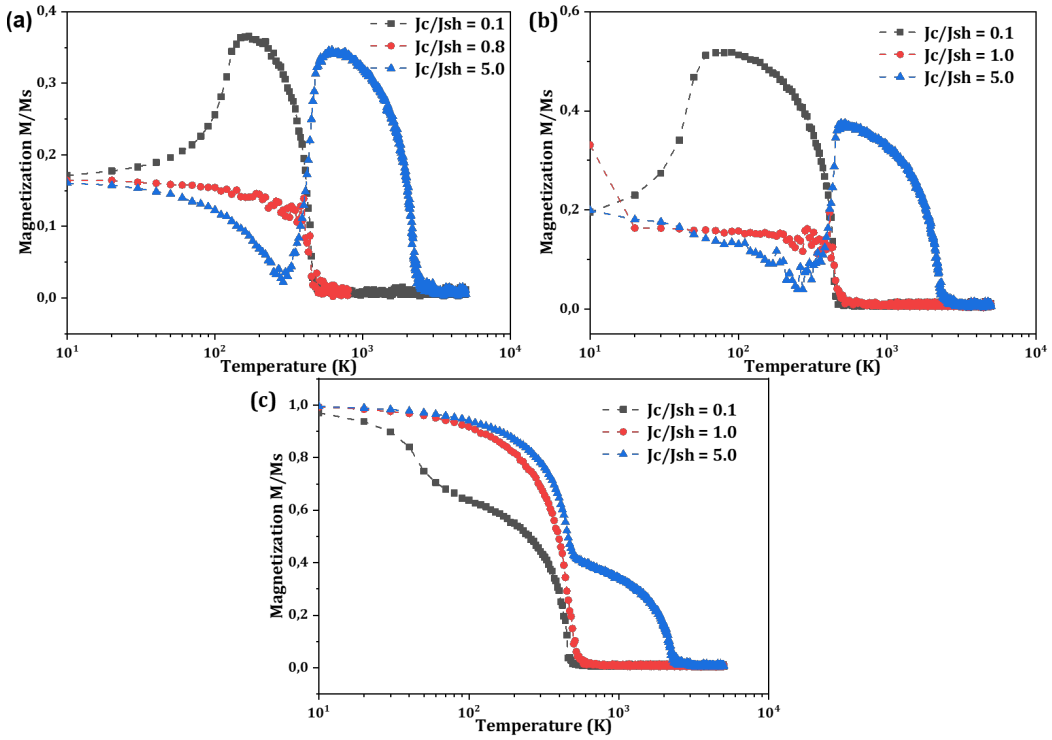

FIGURE IV.14 – Aimantation en fonction de la température pour (a) $J_{int}/J_{sh} = -2,5$, (b) $J_{int}/J_{sh} = -0,1$ et (c) $J_{int}/J_{sh} = 2,5$ avec différentes valeurs de J_c/J_{sh}.

$J_{int}/J_{sh} = -2,5$, les résultats obtenus sur la figure IV.14(a) montrent trois types distincts de la courbe d'aimantation : le type P pour les petites valeurs de J_c/J_{sh}, puis elle passe au type Q pour des valeurs de J_c/J_{sh} comprises entre 0,7 et 0,9, et pour $J_c/J_{sh} \geq 1$, le type N est observé avec l'apparition d'une température de compensation. Ce dernier comportement de l'aimantation s'explique comme suit : en l'absence d'anisotropie, comme dans notre cas, la grande valeur négative de J_{int}/J_{sh} favorise, à T=0, un état fondamental de la particule dans lequel les spins du cœur sont orientés dans la direction opposée à ceux de la coquille, mais avec une valeur absolue différente. C'est pour cela que l'aimantation est initialement plus faible que la valeur attendue à saturation. Et avant d'atteindre le point critique T_C où l'ensemble du système change de phase pour devenir paramagnétique, une compensation magnétique se produit lorsque $J_c/J_{sh} \geq 1$. Cette compensation se manifeste par une annulation de l'aimantation totale, c'est-à-dire que les aimantations partielles, i.e., du cœur et de la coquille, s'annulent mutuellement lorsqu'elles ont la même valeur absolue [107].

La figure IV.14(b) montre des comportements quasi-identiques à ceux observés précédemment, excepté que l'aimantation au voisinage du point de compensation est mal déterminée à cause de l'apparition de fluctuations. Cela pourrait être dû à la faible valeur de J_{int}/J_{sh} qui vaut -0,1 dans ce cas, ce qui implique une corrélation beaucoup plus faible entre les spins du cœur et de la coquille au niveau de l'interface, comme il a été expliqué par H. Tsukahara pour un cas similaire [39]. On

pourrait également supposer qu'il s'agit d'un effet d'interface appelé "spin canting" (inclinaison des spins) où une interaction d'échange interfaciale réduite permet aux spins les plus proches de l'interface de dévier localement des structures colinéaires [141]. Ainsi, une annulation complète de l'aimantation n'est pas atteinte au point de compensation.

Pour une valeur positive élevée de J_{int}/J_{sh} (figure IV.14(c)), les courbes d'aimantation commencent à la valeur de saturation pour les trois valeurs choisies de J_c/J_{sh}. Cela est dû à l'état fondamental de la particule qui tend à aligner l'ensemble des spins parallèlement dans le cas d'une interaction d'échange positive à l'interface. L'aimantation en fonction de la température montre un comportement de type S, sauf pour les valeurs de J_c/J_{sh} comprises entre 0,6 et 1,3 où le type Q domine. Dans cet intervalle étroit, les aimantations partielles évoluent ensemble vers l'état paramagnétique. Cependant, la courbe de type S est due au fait que les deux sous-réseaux réagissent différemment à l'augmentation de la température. Le cœur sera le premier à passer à l'état paramagnétique pour $J_c/J_{sh} < 0,6$, tandis que pour $J_c/J_{sh} > 1,3$, le cœur peut conserver son aimantation jusqu'à ce que la coquille change de phase. Cette analyse permet également de comprendre la légère différence observée entre les deux courbes correspondant à $J_c/J_{sh} = 0,1$ et $J_c/J_{sh} = 5,0$.

Il est également important de noter que nos simulations atomistiques ne produisent aucun comportement de compensation pour une valeur positive de J_{int}/J_{sh}. Néanmoins, les courbes de susceptibilité magnétique présentent deux pics prononcés dans les deux cas, que ce soit pour les courbes de type N (J_{int}/J_{sh} négative) ou celles de type S (J_{int}/J_{sh} positive), comme illustré sur la figure IV.15. Étant donné que l'aimantation de type S présente trois phases principales : une première diminution rapide, suivie d'une diminution lente dans la gamme de températures intermédiaires, et enfin une seconde diminution rapide à proximité de la température critique (figure IV.14(c)), on peut évidemment conclure que les deux pics de susceptibilité montrés sur la figure IV.15(c) correspondent aux deux diminutions rapides de l'aimantation. En accord avec l'analyse fournie dans le paragraphe précédent, on peut affirmer que chacun des deux pics correspond à la température de transition de phase d'un des deux sous-systèmes.

En utilisant les valeurs $J_{int}/J_{sh} = 2,5$ et $J_c/J_{sh} = 1$, nous obtenons la susceptibilité magnétique illustrée sur la figure IV.15(b). Celle-ci correspond à la courbe simple d'aimantation de type Q présentée sur la figure IV.14(c) (la courbe rouge). Par conséquent, on observe un seul pic correspondant à la température critique de la nanoparticule.

En plus d'illustrer la susceptibilité magnétique, nous avons également calculé les aimantations partielles des deux sous-systèmes composant la particule dans le but d'examiner de plus près les trois types de courbes obtenues. Nous avons forcé tous les spins du système à s'orienter selon l'axe

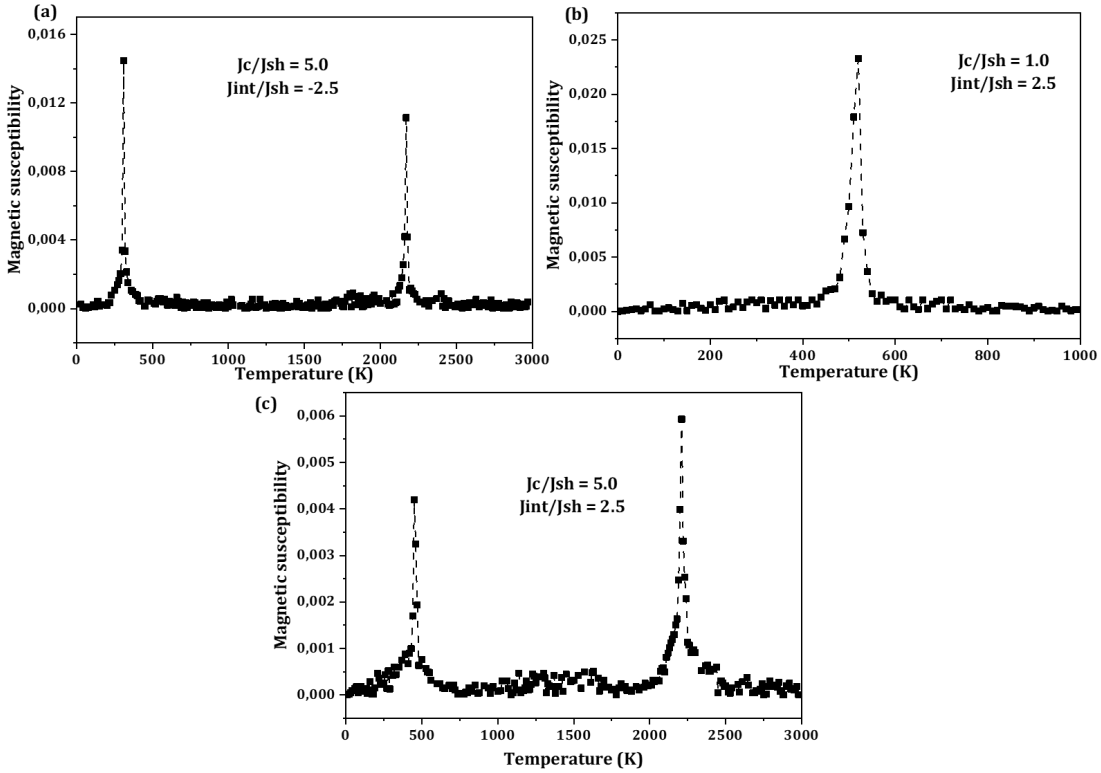

FIGURE IV.15 – Susceptibilité magnétique pour (a) $J_{int}/J_{sh} = -2,5$ et $J_c/J_{sh} = 5$, (b) $J_{int}/J_{sh} = 2,5$ et $J_c/J_{sh} = 1$ et (c) $J_{int}/J_{sh} = 2,5$ et $J_c/J_{sh} = 5$.

z, puis nous avons calculé la composante z des aimantations normalisées m_z/M_S. La figure IV.16 explique comment les aimantations partielles se comportent en fonction de la température pour donner un des trois types de courbe N, Q ou S.

La figure IV.16(a) montre qu'à $T = 0$ K, la composante z de l'aimantation du cœur devient négative, i.e., $m_z/M_S(\text{cœur})|_{T=0K} = -1$, cela signifie que tous les spins du cœur changent spontanément leur orientation vers le sens antiparallèle à l'axe z, contrairement à ceux de la coquille qui maintiennent leur orientation du départ, c'est-à-dire $m_z/M_S(\text{coquille})|_{T=0K} = 1$. Comme mentionné précédemment, cet arrangement à l'état fondamental est imposé par la valeur négative de J_{int}/J_{sh}. Bien que les aimantations du cœur et de la coquille aient des directions opposées, leurs composantes suivant z ne sont pas égales en valeur absolue, c'est pourquoi l'aimantation totale à $T = 0$ K est différente de 0 ; en fait, elle prend une valeur positive, imposée par la coquille ayant un nombre élevé de spins. En revanche, la coquille a une faible interaction d'échange entre ses spins par rapport au cœur ($J_c/J_{sh} = 5$), il en découle un désordre provoqué par l'augmentation de la température, de sorte que m_z/M_S(coquille) diminue continuellement. À une température de 290 K, l'égalité suivante est obtenue :

$$m_z/M_S(\text{coquille})|_{T=290K} = -m_z/M_S(\text{cœur})|_{T=290K}$$

Cela signifie que les deux aimantations partielles s'annulent. Lorsque la température dépasse cette valeur, l'aimantation totale passe immédiatement à une valeur négative en suivant l'aimantation du noyau. Enfin, la température critique de la particule n'est autre que celle du noyau.

Pour une interaction interfaciale positive, les aimantations totales ou partielles commencent par leurs valeurs de saturation correspondantes à $T = 0$ K en raison de la colinéarité de tous les spins du système. Lorsque $J_c = J_{sh}$, les aimantations partielles atteignent ensemble la valeur 0 (figure IV.16(b)), et on observe alors une courbe de type Q pour l'aimantation totale. En revanche, si $J_c > J_{sh}$, la coquille se désordonne en premier et on obtient une courbe d'aimantation de type S (voir figure IV.16(c)).

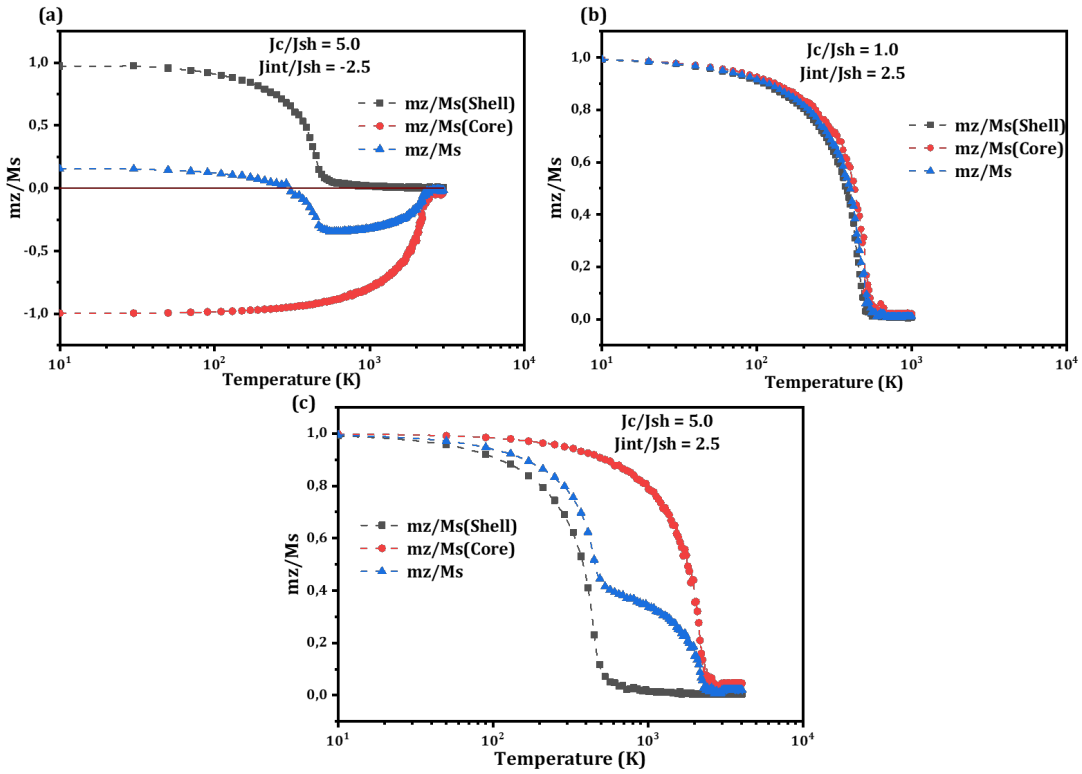

FIGURE IV.16 – Aimantations partielles de la nanoparticule cœur–coquille avec (a) $J_{int}/J_{sh} = -2.5$ et $J_c/J_{sh} = 5$, (b) $J_{int}/J_{sh} = 2.5$ et $J_c/J_{sh} = 1$, et (c) $J_{int}/J_{sh} = 2.5$ et $J_c/J_{sh} = 5$.

Étant donné que le premier pic de la figure IV.15(a) correspond à la température de compensation et le second à la température critique, et sachant que les courbes de la susceptibilité magnétique facilitent la détection des points critiques, nous avons calculé, à partir de ce type de courbe et pour différentes valeurs de J_c/J_{sh}, les températures de compensation et critiques afin d'analyser leur dépendance vis-à-vis de l'interaction d'échange dans le noyau, en fixant J_{int}/J_{sh}. Nous avons ainsi obtenu le diagramme de phase dans le plan (T, J_c/J_{sh}) illustré à la figure IV.17.

Le diagramme de phase ne présente aucune température de compensation (T_{comp}) pour $J_c/J_{sh} <$

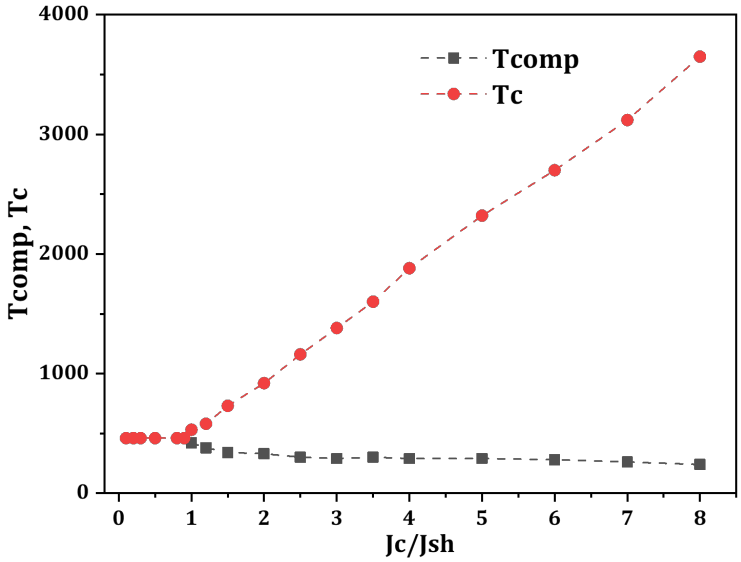

FIGURE IV.17 – Diagramme de phase dans le plan (T, J_c/J_{sh}) calculé pour une valeur fixe de l'interaction d'échange à l'interface $J_{int}/J_{sh} = -2.5$.

1. De plus, la température critique (T_C) dans cet intervalle ne dépend pas de J_c/J_{sh}, restant stable à 460 K. En revanche, pour $J_c/J_{sh} \geq 1$, on observe une corrélation marquée entre J_c/J_{sh} et T_C. Cette dernière se multiplie plusieurs fois en suivant une croissance linéaire en fonction de l'interaction d'échange dans le noyau. Des comportements similaires ont été mis en évidence dans la littérature pour des systèmes cœur–coquille tels que, par exemple, le système cœur–coquille cubique [142]. Après son apparition, lorsque J_c/J_{sh} devient supérieur à 1, la température de compensation diminue légèrement avec l'augmentation de J_c/J_{sh}.

IV.2.3 Application à la nanoparticule cœur–coquille (Fe–Ni)

Dans cette sous-section, nous cherchons à implémenter le modèle de Heisenberg dans une configuration réelle présentant la même géométrie que celle présentée ci-dessus et en suivant la même stratégie que précédemment. La structure étudiée est une compilation de deux matériaux : des atomes de fer (Fe) occupant la région centrale de la particule entourés d'une coquille de nickel (Ni). Cette structure sera désignée par Fe–Ni dans la suite du texte. Le nickel a un moment magnétique atomique d'environ $\mu_{Ni} = 0,606\ \mu_B$ et une interaction d'échange interatomique $J_{ij} = 2,757 \times 10^{-21} J/lien$. Pour le fer, on a $\mu_{Fe} = 2,22\ \mu_B$ et $J_{ij} = 7,05 \times 10^{-21} J/lien$ [18, 143, 144].

Dans le fer, il y a 4 électrons *3d* non appariés par atome, ce qui correspond à un moment magnétique atomique total attendu de 4 μ_B par atome. Cependant, il a été constaté expérimentalement que le moment atomique du fer est de 2,22 μ_B, comme mentionné dans le paragraphe précédent. Cette réduction s'explique par le fait que, dans les systèmes métalliques, les électrons

sont partiellement délocalisés et, par conséquent, on ne peut pas facilement décrire le système en termes d'orbitales discrètes [145]. Dans cette sous-section, nous avons utilisé les mêmes détails géométriques que dans la sous-section précédente, c'est-à-dire un réseau cristallin cubique à faces centrées pour le cœur en fer et pour la coquille en nickel, avec un paramètre de maille $a = 0,358$ nm. Cela conduit au même nombre total de spins, i.e., 47741 spins.

Il convient de mentionner que, dans nos calculs, nous n'avons pas pu attribuer un réseau cristallin spécifique à chacun des deux matériaux composant la nanoparticule Fe–Ni. C'est pour cela que nous avons utilisé un réseau CFC pour l'ensemble de la particule. Ce choix étant basé sur les considérations suivantes :

- Près de 7/8 du volume de la particule est composé du nickel qui adopte une structure cristalline CFC avec un paramètre de maille $a_{Ni} = 0,352$ nm [18, 27].
- Outre la structure cristalline cubique centrée (CC) avec un paramètre de réseau $a_{Fe}^{BCC} = 0,287$ nm, le fer peut se présenter à l'état naturel sous la forme d'une structure cristalline CFC avec un paramètre de maille $a_{Fe}^{CFC} = 0,364$ nm [27, 144, 146].
- En passant de la structure CC à la structure CFC (augmentation du nombre de coordination de 8 à 12), nous avons sous-estimé l'interaction d'échange J_{ij}^{Fe} pour qu'elle corresponde à la valeur expérimentale de la température de Curie, comme illustré sur la figure IV.18. Ce choix est bien justifié, car l'unité de J_{ij}^{Fe} est J/lien [18].

En tenant compte des considérations précédentes, nous avons pris $a_{(Fe-Ni)} = 0,358$ nm comme valeur moyenne entre a_{Ni} et a_{Fe}^{CFC}.

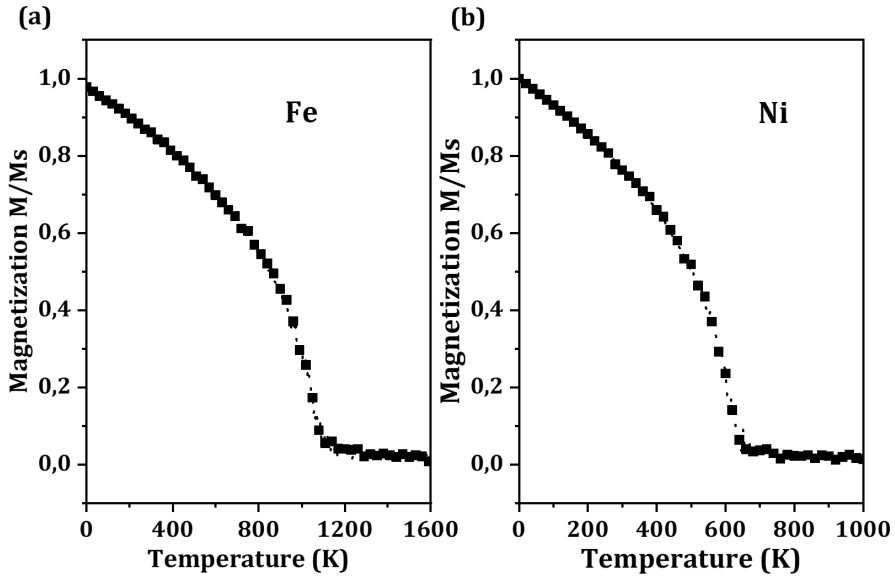

FIGURE IV.18 – Aimantation en fonction de la température pour le fer (a) et le nickel (b).

Avant d'effectuer des simulations sur la nanoparticule Fe–Ni, nous avons d'abord calculé l'aimantation en fonction de la température pour les deux matériaux séparément (résultats présentés sur la figure IV.18). Nous avons vérifié que les paramètres utilisés pour le modèle reproduisent avec un bon accord les résultats expérimentaux, en particulier les températures de Curie correspondantes, c'est-à-dire $T_C^{Ni} = 623$ K et $T_C^{Fe} = 1043$ K, comme mentionné dans la référence [27].

Ensuite, nous avons effectué des simulations sur la particule entière afin de calculer l'aimantation totale et la susceptibilité magnétique ainsi que les aimantations partielles correspondant à chaque matériau. Les résultats obtenus pour une interaction d'échange négative sont présentés sur la figure IV.19. Conformément à nos prédictions de la figure IV.17, pour une interaction d'échange interfaciale négative ($J_{int} = -5\times10^{-21}$ J/lien dans ce cas), représentant un couplage ferrimagnétique en interface entre les deux matériaux, une température de compensation est observée une fois que J_c devient supérieur à J_{sh}. On voit clairement que la valeur de la température de compensation coïncide avec la température critique du nickel, étant donné que ce dernier est le premier à passer à l'état paramagnétique. De même, lorsque l'aimantation du fer s'annule, l'aimantation totale s'annule également au même point (voir figure IV.19(a)).

Cette courbe de type N observée a été prédite pour la première fois par Louis Néel en 1948 [28]. Elle a été également confirmée par des mesures expérimentales pour des matériaux présentant une interaction d'échange ferrimagnétique, comme c'est le cas pour le ferrimagnétique multicouche Gd/Fe [147] et les films minces de CoTb [115].

Comme prévu, les calculs de la susceptibilité magnétique (figure IV.19(b)) présentent deux pics. Le premier correspond à la température de compensation, tandis que le second est lié à la température critique de la particule entière.

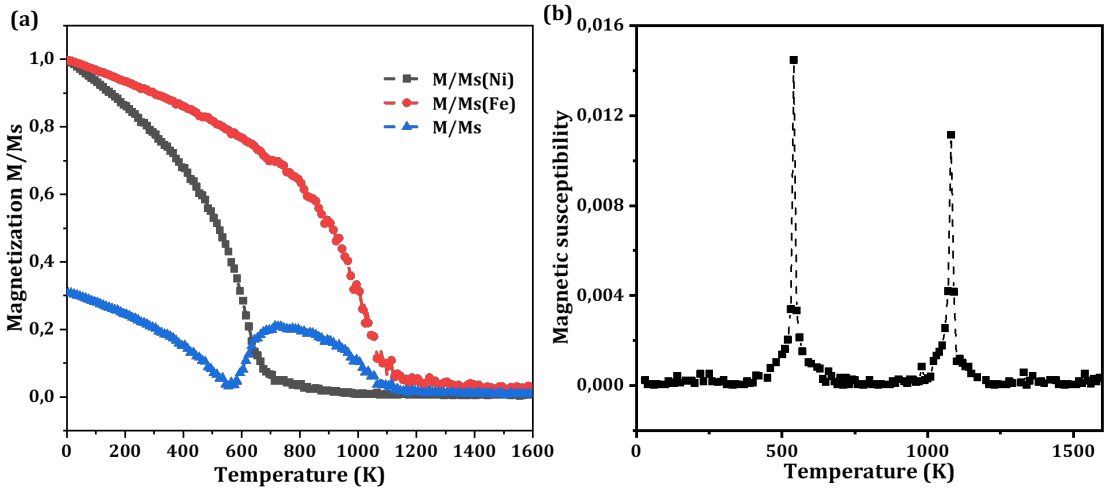

FIGURE IV.19 – (a) Aimantations totale et partielles et (b) susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la nanoparticule Fe–Ni avec $J_{int} = -5 \times 10^{-21}$ J/lien.

La présence d'une température de compensation dans la nanoparticule Fe–Ni avec une interaction interfaciale ferrimagnétique en fait un système prometteur pour l'exploitation et le contrôle de l'effet Seebeck de spin (Spin Seebeck Effect (SSE) en anglais). En effet, le SSE est considéré comme un effet pertinent dans les applications thermoélectriques, et ainsi, il a été rapporté qu'il dépend fortement de la température de compensation dans les matériaux ferrimagnétiques [148]. La température de compensation peut également conférer un grand intérêt à la particule étudiée dans le présent travail pour application dans le domaine de la réfrigération magnétique, où des transitions de phases magnétiques successives s'avèrent de très grande utilité [5]. Elle présente également un intérêt pour le stockage magnétique, où le phénomène de compensation est crucial pour obtenir une inversion rapide de l'aimantation dans les dispositifs de mémoire magnétique [149].

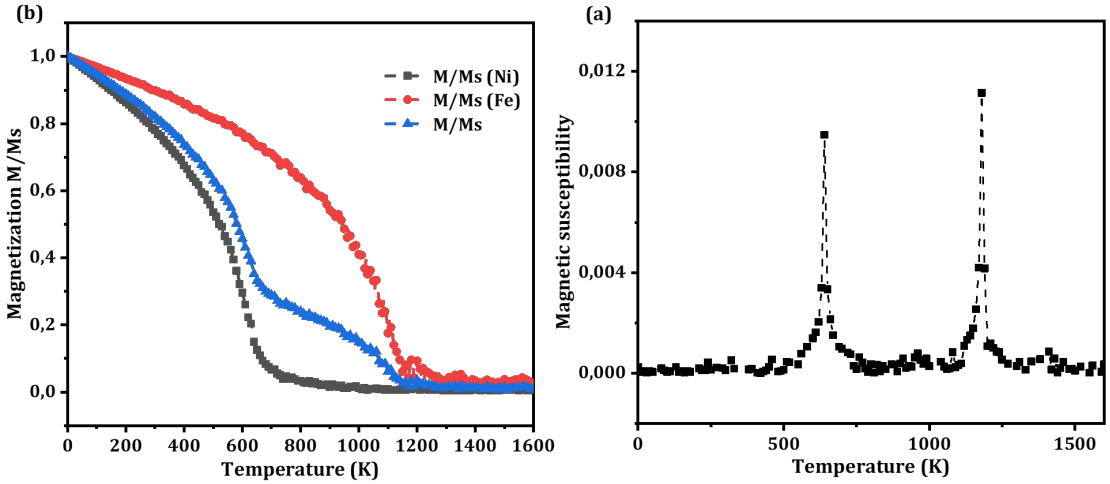

FIGURE IV.20 – (a) Aimantations totale et partielles et (b) susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la nanoparticule Fe–Ni avec $J_{int} = 5 \times 10^{-21}$ J/lien.

En revanche, en adoptant une interaction d'échange interfaciale ferromagnétique ($J_{int} = 5 \times 10^{-21}$J/lien dans ce cas), l'aimantation totale présente une courbe de type S, comme illustré sur la figure IV.20(a). Ceci est corroboré par les deux pics observés sur la courbe de susceptibilité (figure IV.20(b)). D'ailleurs, on ne note aucune compensation, ce qui est parfaitement en accord avec les prédictions des figures IV.14(c) et IV.15(c). La première décroissance rapide correspond à la transition de phase de la coquille composée de nickel, et la seconde au point critique du fer. Ce comportement a également été observé expérimentalement dans l'alliage ferromagnétique FeCoNiCrGa [150].

Pour conclure, en l'absence d'une forte anisotropie, nous avons constaté que les paramètres d'interaction d'échange jouent le rôle principal dans le comportement de l'aimantation avec l'augmentation de la température dans une nanostructure magnétique de type cœur–coquille. Dans ce contexte, nous avons obtenu un comportement de type N dans les courbes d'aimantation dans

le cas d'une interaction d'échange ferrimagnétique à l'interface. Ce type de courbe d'aimantation est caractérisé par le point de compensation qui s'explique par la compétition magnétique naissante lors de l'assemblage ferrimagnétique de deux matériaux ferromagnétiques. D'autres types de courbes de l'aimantation en fonction de la température ont été obtenus, à savoir les types Q et S.

L'essentiel de nos résultats a été étayé par de nombreux travaux expérimentaux, ce qui les rend plus solides et plus fiables, et ils peuvent être exploités dans des applications industrielles telles que le stockage magnétique et la réfrigération magnétique. En plus de ses propriétés exotiques, la particule étudiée présente un autre avantage : il s'agit de sa géométrie sphérique qui peut faciliter sa synthèse et sa manipulation.

IV.3 Contribution III : Magnetic and magnetocaloric properties of a 2D core–shell Ising system using Monte Carlo calculations, Solid State Commun., 390, 115579 (2024).

Les matériaux 2D constituent actuellement le cœur battant de la majorité des nouvelles technologies utilisées dans divers domaines. Les matériaux 2D à structure en nid d'abeille, tels que les matériaux semblables au graphène [151–154] et les matériaux à base de graphène [155–157], ont attiré une grande attention. De nombreuses études ont été menées dans le but d'utiliser ces matériaux dans diverses applications nanotechnologiques, en tirant parti de leur structure hexagonale ainsi que des réponses physiques et des performances intéressantes qu'ils présentent [116,158,159].

Une grande importance a été accordée aux propriétés magnétiques des matériaux bidimensionnels, notamment dans le cadre du modèle d'Ising à spins mixtes. Ce dernier a été abordé à l'aide de nombreuses méthodes de résolution, notamment l'approximation du champ moyen, l'approximation des amas finis et la théorie du champ effectif [160,161]. Par exemple, une structure sandwich de type graphyne avec un spin mixte (5/2, 2) a été étudiée à l'aide de la théorie du champ effectif avec corrélations, ce qui a permis d'obtenir des résultats distinctifs tels que des comportements d'hystérésis à boucles multiples et le phénomène de réentrée [162]. La même approche a été adoptée pour étudier les propriétés magnétiques d'un réseau bidimensionnel carré-octogone avec un mélange de spin 5/2 et de spin 1 dans un champ magnétique dynamique. Ce système a présenté des comportements intéressants liés aux propriétés magnétiques et thermodynamiques en fonction des champs magnétiques oscillants et de la température pour différentes valeurs des paramètres de couplage d'échange et d'anisotropie [163].

Des propriétés magnétiques remarquables ont ainsi été mises en évidence lors de l'étude de semi-conducteurs dopés magnétiquement à travers des simulations MC, des calculs *ab initio* et des études expérimentales. En effet, il a été constaté que la densité de porteurs de charge contrôle de manière significative le comportement magnétique de divers matériaux fonctionnels [164,165]. De plus, une température de Curie supérieure à la température ambiante a été rapportée pour différents dopants [166,167]. Dans le même contexte, une explication approfondie de la dépendance de la température de transition sur les concentrations de cations magnétiques et sur la densité de trous a été présentée à l'aide de simulations MC [87].

En outre, les matériaux cœur–coquille ont occupé une place importante dans le cadre de l'étude de l'effet magnétocalorique [10]. Les meilleurs matériaux pour la réfrigération magnétique sont les ferromagnétiques ou les antiferromagnétiques présentant la valeur la plus élevée du moment de spin atomique total [168]. Fait intéressant, les matériaux cœur–coquille magnétiques à domaine unique peuvent présenter d'excellentes performances magnétiques telles qu'un grand moment magnétique (superspin) et de nombreuses autres propriétés particulières [29,169].

À la lumière de la discussion ci-dessus, on peut déduire que l'étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques dans les systèmes cœur–coquille est un domaine qui évolue rapidement en raison de ses applications potentielles dans la réfrigération magnétique et les dispositifs spintroniques. Bien que des travaux importants aient été réalisés sur divers systèmes d'Ising, nous nous concentrons, dans cette troisième contribution, sur la structure 2D cœur–coquille en raison de ses caractéristiques intéressantes et très pertinentes pour le développement de technologies de réfrigération magnétique efficaces. En outre, la combinaison de différents matériaux magnétiques dans ces nanostructures peut introduire des interactions complexes entre les spins du noyau et de la coquille, ce qui peut potentiellement renforcer l'effet magnétocalorique par rapport aux systèmes homogènes.

Afin de comprendre la physique fondamentale qui sous-tend ces systèmes, d'explorer les améliorations possibles de leurs propriétés et de chercher les configurations optimales, nous visons, dans le présent travail, à étudier en profondeur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques d'un système cœur–coquille d'Ising sur un réseau carré en 2D pour une application potentielle en tant que réfrigérant à l'état solide. À l'aide des simulations Monte Carlo, nous fournissons une analyse complète des interactions à l'interface noyau-coquille. Cet examen détaillé est crucial pour comprendre comment les composants du noyau et de l'enveloppe s'influencent mutuellement, ce qui est un domaine relativement peu exploré dans la littérature existante. Les diagrammes de phase de l'état fondamental (Ground-State Diagrams (GSD) en anglais), les propriétés magnétiques et l'effet magnétocalorique sont tous étudiés. Nous examinons également la corrélation entre

la température de compensation et l'EMC, ce qui constitue une étape inégalée. L'influence du paramètre de champ cristallin Δ sur l'EMC est également discutée.

IV.3.1 Système cœur–coquille d'Ising bidimensionnel sur un réseau carré

Géométrie du système

Notre principale motivation dans le présent travail est d'explorer des matériaux alternatifs qui pourraient offrir des avantages pratiques malgré des moments de spin atomique petits. Comme il est bien connu, les matériaux ayant des moments de spin plus petits sont souvent plus abondants, plus économiques et plus faciles à traiter, ce qui les rend plus accessibles pour des applications à grande échelle. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler sur un système d'Ising ayant des spins à valeurs relativement faibles. Il s'agit d'un réseau carré 2D distribué sur deux régions, de forme cœur–coquille et d'une taille totale $N = L \times L$ avec $L = 80$ spins. Le cœur est composé des 40×40 nœuds intérieurs de type σ tels que $\sigma = \pm 3/2; \pm 1/2$, tandis que les nœuds extérieurs du réseau appartiennent à la coquille et sont considérés comme étant de type s qui a trois états de spin possibles $s = \pm 1; 0$. Nous notons $N_\sigma = 1600$ le nombre de spins σ et $N_{sh} = 4800$ celui correspondant aux spins s. Ainsi, l'étude de l'interaction entre des spins atomiques petits et de magnitudes différentes fournit des informations précieuses sur la physique fondamentale des interactions magnétiques.

L'hamiltonien du système

En considérant uniquement les interactions avec les premiers proches voisins et en présence d'un champ magnétique externe et d'un champ cristallin, le système d'Ising cœur–coquille est décrit par l'hamiltonien suivant :

$$\mathscr{H} = -J_\sigma \sum_{<nn>} \sigma_i \sigma_j - J_{sh} \sum_{<nn>} s_k s_l - J_{int} \sum_{<nn>} \sigma_i s_k - h \sum_{i,k} (\sigma_i + s_k) - \Delta \sum_{i,k} (\sigma_i^2 + s_k^2) \tag{IV.7}$$

Où $< nn >$ indique que la somme s'effectue sur toutes les paires de spins qui sont premiers proches voisins entre eux. Les paramètres d'échange J_σ et J_{sh} correspondent respectivement aux interactions $\sigma - \sigma$ et $s - s$, tandis que J_{int} représente l'interaction $\sigma - s$ à l'interface. h correspond au champ magnétique appliqué et Δ est le paramètre du champ cristallin moyen.

Nous devons mentionner que le noyau et la coquille sont considérés comme ferromagnétiques avec une interaction d'échange positive entre leurs spins, c'est-à-dire $J_\sigma > 0$ et $J_{sh} > 0$. Et comme l'interface entre eux est caractérisée par l'interaction d'échange J_{int}, l'ensemble du système peut

être semblable à un ferromagnétique si J_{int} est positif, de sorte que les spins du cœur et ceux de la coquille pointent tous dans la même direction. En revanche, si J_{int} est négatif, les spins du cœur pointeront dans une direction antiparallèle par rapport à ceux de la coquille, le système est alors semblable à un ferrimagnétique.

Méthode de calcul

La méthode Monte Carlo basée sur l'algorithme de Metropolis [76] est l'une des techniques les plus utilisées dans la simulation des modèle théoriques de spin. En adoptant cette technique de calcul, des recherches importantes ont été menées sur les systèmes à spins mixtes, notamment le ferrimagnétique d'Ising à spins mixtes sur un réseau carré avec des spins 1 et 3/2 [170], le ferrimagnétique d'Ising à spins mixtes sur un réseau cubique [171], la nanoparticule hexagonale décorée avec une configuration à spins mixtes (3/2, 1) [172] ainsi que des systèmes de type cœur–coquille tels que le nanotube d'Ising à spins mixtes (3/2, 5/2) avec une structure cœur–coquille hexagonale [173] et la nanoparticule cubique ferrimagnétique (nanocube) avec un cœur de spin 3/2 entouré d'une coquille de spin 1 avec un couplage antiferromagnétique en interface [142]. En ce qui concerne ces systèmes, des phénomènes magnétiques importants ont été signalés, tels que la présence de la température de compensation, l'hystérésis en boucles multiples et une variété de formes de courbes d'aimantation et de topologies des diagrammes de phase.

Dans la même perspective, des simulations MC ont été effectuées dans le présent travail comme moyen d'investigation des propriétés magnétiques du modèle proposé. Et pour éviter les effets de surface, nous avons appliqué des conditions aux limites périodiques. Presque tous les résultats obtenus ont été calculés en utilisant 10^5 étapes de Monte Carlo en ignorant les 2×10^4 premières étapes qui sont utilisées pour l'équilibration. Les principales propriétés calculées sont les aimantations partielles M_σ et M_{sh} telles que :

$$M_\sigma = \frac{\sum_i \sigma_i}{N_\sigma} \quad ; \quad M_{sh} = \frac{\sum_i s_i}{N_{sh}} \tag{IV.8}$$

L'aimantation totale M et la susceptibilité magnétique totale χ sont également calculées, leurs expressions sont données comme suit :

$$M = \frac{N_\sigma M_\sigma + N_{sh} M_{sh}}{N_\sigma + N_{sh}} \quad ; \quad \chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{K_B T} \tag{IV.9}$$

Où K_B est la constante de Boltzmann et, par souci de simplicité, nous l'avons fixée à $K_B = 1$.

Comme il a été mentionné dans la sous-section (II.3.2), l'effet magnétocalorique peut être évalué en examinant la variation isotherme d'entropie ΔS_m [1,3,5,8,168,174]. Pour calculer cette dernière,

nous avons utilisé la méthode des mesures calorimétriques décrite en détails dans la sous-section (II.3.4). Nous avons procédé d'abord par le calcul des propriétés thermodynamiques appropriées, notamment la chaleur spécifique magnétique $C_m(T,h)$ et l'entropie magnétique $S_m(T,h)$ qui dépendent de la température T et du champ h, et dont les expressions sont données ci-dessous :

$$C_m(T,h) = \frac{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}{K_B T} \quad ; \quad S_m(T,h) = \int_0^T \frac{C_m}{T} dT \tag{IV.10}$$

Avec E est l'énergie magnétique totale du système calculée à travers l'hamiltonien du système (équation (IV.7)). L'entropie magnétique peut être calculée en fonction de la température par intégration numérique [47].

Les variations isothermes d'entropie avec le champ magnétique externe $\Delta S_m(T,\Delta h)$ peuvent être obtenues simplement en effectuant une soustraction de la valeur de l'entropie magnétique avec un champ magnétique nul $S_m(T,0)$ à partir de la valeur de l'entropie magnétique en présence d'un champ magnétique $S_m(T,h)$, comme indiqué dans l'équation suivante :

$$\Delta S_m(T,\Delta h) = S_m(T,h) - S_m(T,0) \tag{IV.11}$$

Et sachant que l'entropie magnétique diminue avec l'augmentation du champ magnétique, $\Delta S_m(T,\Delta h)$ est généralement négative, c'est pourquoi le plus souvent dans la littérature, les valeurs de $-\Delta S_m(T,\Delta h)$ sont présentées à la place de $\Delta S_m(T,\Delta h)$, et c'est aussi le cas dans le présent travail.

IV.3.2 Diagrammes de phase de l'état fondamental

Une étude intégrale des propriétés magnétiques est généralement associée à l'étude des diagrammes de phase de l'état fondamental GSD [142, 171, 175]. L'élaboration des diagrammes d'état fondamental des systèmes d'Ising, basée sur la minimisation de l'énergie, permet d'identifier la configuration magnétique appropriée que le système choisirait à température nulle. Par conséquent, avec cette configuration fondamentale, nous pouvons prévoir comment l'aimantation se comportera avec l'augmentation de la température ou lorsqu'un des paramètres du modèle est modifié [176]. Dans cette perspective, l'étude du diagramme de phase de l'alliage ternaire AB_pC_{1-p} impliquant le paramètre d'anisotropie monoionique ainsi que la concentration p afin de simuler la structure du métal ternaire analogue au bleu de Prusse. Différents types de diagrammes de phase ont été obtenus, ainsi qu'une variété de points multicritiques [177]. Les diagrammes de phase impliquant la température obtenus ont été confirmés ultérieurement sur la base de la MCS [178]. En outre, l'étude des diagrammes de phase du modèle d'Ising à spins mixtes 2D sur un réseau

carré avec des spins $s = \pm 2, \pm 1, 0$ et $\sigma = \pm 1, 0$ a révélé que le paramètre d'anisotropie modifie considérablement les diagrammes, de sorte que la symétrie disparaît une fois que ce paramètre est introduit [179].

Relativement à notre modèle, l'équation (IV.7) fait remarquer que l'énergie du système dépend de cinq paramètres, par conséquent, une multitude de GSD est prévue. Pour les calculer, nous remplaçons d'abord la sommation sur les spins par une sommation sur les liaisons [169, 180, 181], puis nous calculons le nombre de chaque type de liaison ($\sigma - \sigma$, $s - s$ et $\sigma - s$). Ensuite, nous minimisons l'énergie correspondant à chaque configuration possible. Les comparaisons entre les énergies permettent de tracer les lignes de coexistence et les points multiphases, ce qui permet de délimiter les régions où les conditions d'existence d'une configuration possible (au moins) sont vérifiées.

Contrairement aux systèmes d'Ising ferrimagnétiques à spins mixtes conventionnels [94, 171, 179, 182], l'interaction $\sigma - s$ dans notre cas est située juste à l'interface entre le noyau et la coquille et, sachant que le nombre d'interactions est incorporé dans les calculs, on s'attend à ce que l'interaction J_{int} joue un rôle moins important comparé à celui de l'interaction entre les spins de différents types dans les systèmes à spins mixtes. Cette faible influence sera remarquablement visible dans l'évolution des comportements critiques et de compensation. Néanmoins, à l'état fondamental, J_{int} modifie significativement la topologie des diagrammes et il montre une grande compétition versus les autres paramètres.

Si l'on considère que le système cœur–coquille est similaire à une jonction de deux parties ferromagnétiques avec des spins différents, on peut supposer que tous les spins de chaque région ferromagnétique, à basse température, sont alignés de manière parallèle et qu'ils passent ensemble d'un état à l'autre. Sur la base de cette considération, une expression sous forme de couple (σ, s) est suffisante pour décrire toutes les configurations possibles. Comme mentionné ci-dessus, les spins σ ont quatre états possibles, et trois états sont autorisés pour les spins s. Par conséquent, 12 configurations (4×3) sont possibles. Dans ce travail, nous avons considéré que $J_\sigma = J_{sh} = J > 0$ et nous avons normalisé les paramètres du modèle par J.

Pour évaluer l'influence de J_{int} sur les configurations stables à température nulle, nous avons calculé le modèle J_{int} en considérant que h et Δ sont nuls, i.e., $h = \Delta = 0$. Le diagramme de phase de l'état fondamental obtenu est illustré sur la figure IV.21(a) ; il se compose simplement de deux régions, comme il a été trouvé pour le modèle d'Ising à spins mixtes [94, 179, 183]. Le diagramme est doublement dégénéré ; J_{int} positif favorise l'émergence des configurations de type ferromagnétique (+3/2,+1) et (-3/2,-1) désignées par I et II respectivement sur la figure. Dans cette région, les spins du noyau et ceux de la coquille ont tendance à s'aligner tous ensemble dans

la même direction. Cependant, les configurations de type ferrimagnétiques (+3/2,-1) et (-3/2,+1), désignées respectivement par III et IV, sont plus favorables lorsque $J_{int} < 0$; dans ce cas, les spins du noyau ont tendance à s'aligner antiparallèlement à ceux de la coquille à $T = 0$. Les deux régions sont séparées par la ligne de coexistence paramétrée par l'équation $J_{int} = 0$. Par ailleurs, les valeurs de J_σ et J_{sh} n'ont pas d'influence significative sur le diagramme puisqu'elles ont des valeurs positives. Cependant, pour des valeurs négatives de J_σ et J_{sh}, les deux sous-systèmes (noyau et coquille) se transforment en état antiferromagnétique, et, dans ce cas, une configuration du type (σ, s) ne sera pas suffisante pour décrire toutes les configurations possibles du système.

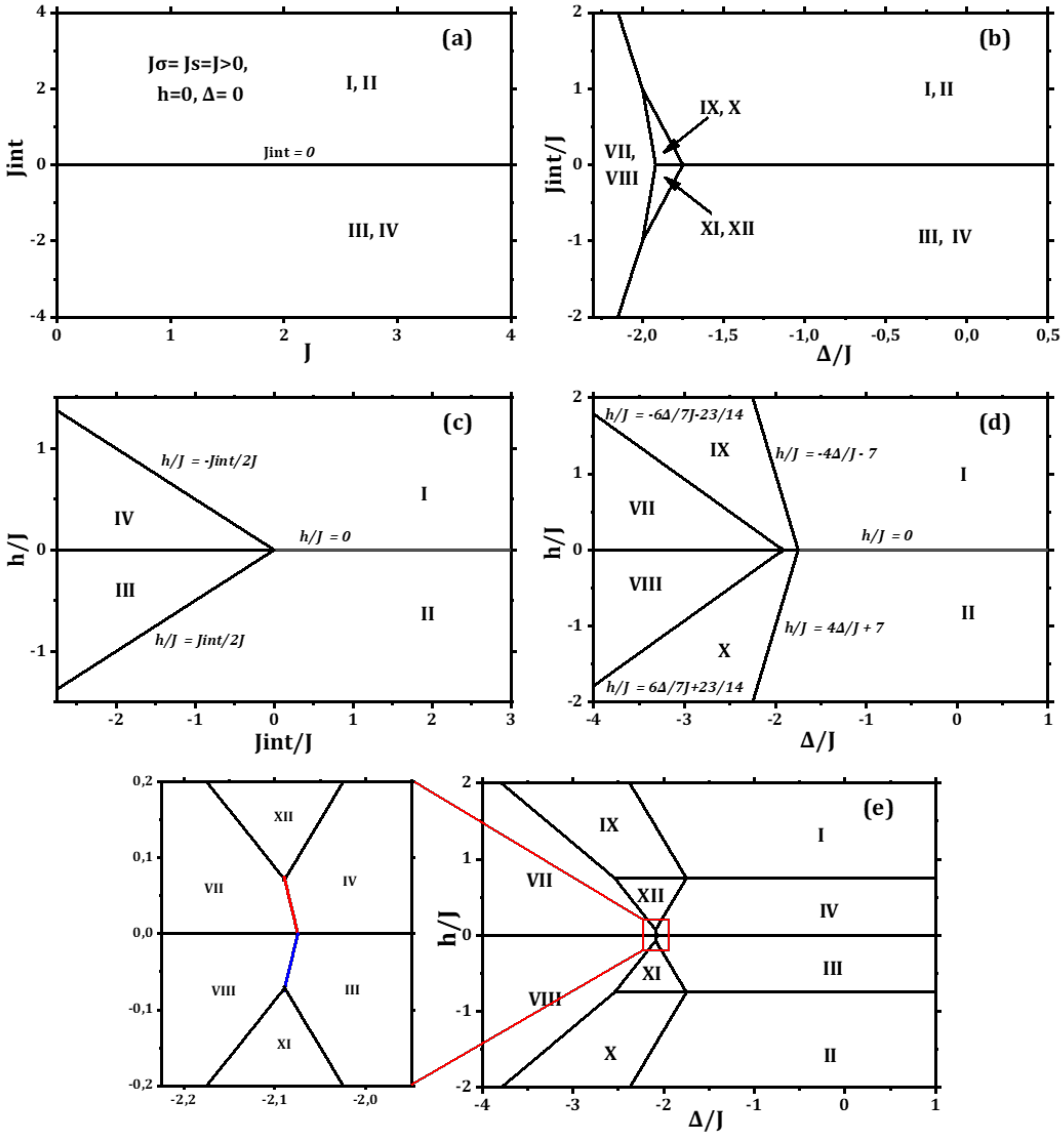

FIGURE IV.21 – Diagrammes de phase de l'état fondamental pour (a) le modèle J_{int} avec $h = \Delta = 0$, (b) le modèle $J_{int} - \Delta$ avec $h = 0$, (c) le modèle $h - J_{int}$ avec $\Delta = 0$, (d) le modèle $h - \Delta$ avec $J_{int} = 0$ et (e) le modèle $h - \Delta$ avec $J_{int}/J = -1,5$.

Pour le modèle $J_{int} - \Delta$, le diagramme de l'état fondamental a été réalisé dans le plan $(J_{int}/J, \Delta/J)$,

et le champ magnétique externe h a été fixé à zéro. Une symétrie est observée autour de l'axe $J_{int}/J = 0$, en parallèle avec l'apparition de six nouvelles configurations réparties sur trois nouvelles régions, comme le montre la figure IV.21(b). On observe aussi que la dégénérescence est maintenue. Et à cause du manque d'espace sur la figure, les équations des lignes de coexistence séparant les régions n'ont pas été insérées dans le diagramme, elles sont plutôt rassemblées dans le tableau IV.1.

Pour de grandes valeurs négatives de Δ, les configurations stables dominantes sont (+1/2,0) et (-1/2,0), indiquées sur la figure par les régions VII et VIII respectivement. Cela peut s'expliquer par le fait que le paramètre Δ, tel qu'il apparaît dans l'hamiltonien du système (équation (IV.7)), favorise les configurations avec les valeurs les plus faibles des moments de spin lorsqu'il est négatif, alors que les valeurs positives de Δ favorisent les configurations de l'état fondamental avec les valeurs de spins les plus élevées possibles, et c'est pourquoi nous remarquons l'existence des régions I, II, III et IV simultanément une fois Δ/J devient supérieur à -1,75. Des effets similaires du paramètre du champ cristallin Δ ont été rapportés dans l'antiferromagnétique d'Ising bidimensionnel à spin-3/2 [183], le modèle d'Ising à spin-3/2 avec des interactions d'échange bilinéaires et biquadratiques [184] ainsi que d'autres systèmes d'Ising à spins mixtes [94, 171, 179, 181, 185].

Les régions présentant des valeurs de spin intermédiaires apparaissent dans des triangles symétriques étroits ; l'un d'eux correspond à des configurations de type ferromagnétique (IX et X correspondant respectivement à (+1/2,+1) et (-1/2,-1)) et l'autre à des configurations de type ferrimagnétique (XI et XII correspondant respectivement à (+1/2,-1) et (-1/2,+1)).

TABLE IV.1 – Lignes de coexistence pour le modèle $J_{int} - \Delta$ (correspondant à la figure IV.21(b))

Phases	Lignes de coexistence
I – III, IX – XI	$J_{int}/J = 0$
IX – I	$J_{int}/J = -4 \times \Delta/J - 7$
VII – I	$J_{int}/J = -20/3 \times \Delta/J - 37/3$
VII – IX	$J_{int}/J = -12 \times \Delta/J - 23$
XI – III	$J_{int}/J = 4 \times \Delta/J + 7$
VII – III	$J_{int}/J = 20/3 \times \Delta/J + 37/3$
VII – XI	$J_{int}/J = 12 \times \Delta/J + 23$

Ensuite, nous avons évalué l'impact de h sur la topologie du diagramme de l'état fondamental en fixant Δ à 0. Le diagramme de phase de l'état fondamental dans le plan $(h/J, J_{int}/J)$ illustré à la figure IV.21(c) présente les mêmes configurations que celles obtenues dans le modèle J_{int} (figure IV.21(a)), sauf qu'ici la dégénérescence est levée et chaque configuration occupe une seule région.

En lien avec ce résultat, l'étude du composé $LiHoF_4$ a démontré que le champ magnétique appliqué lève continuellement la dégénérescence entre les états fondamentaux du système d'Ising [184].

En effet, la plupart des travaux mentionnés ci-dessus abordant le modèle d'Ising ont abouti à la même remarque. Ils n'ont conduit à aucune dégénérescence des états fondamentaux en présence de h, même pour les systèmes d'Ising montrant un ordre élevé de dégénérescence tel qu'une dégénérescence quadruple [185] ou même une dégénérescence octuple [173]. Cette dégénérescence disparaît dès que le champ appliqué devient différent de zéro. Cependant, il faut noter que la levée de la dégénérescence n'est pas totale ; même en présence de h, on peut remarquer la dégénérescence en certains points à phases multiples tels que les lignes de coexistence et les points multicritiques [182].

On note également l'existence d'une symétrie autour de l'axe $h/J = 0$. Par conséquent, on voit que h a une forte influence sur l'état fondamental du système. Ainsi, pour $J_{\text{int}} > 0$, on pourrait anticiper qu'un léger champ magnétique externe positif (respectivement négatif) puisse forcer le feuillet noyau–coquille à adopter la configuration $(+3/2, +1)$ (respectivement $(-3/2, -1)$). Cependant, pour $J_{\text{int}} < 0$, des configurations de type ferrimagnétique apparaissent et persistent en présence d'un faible champ magnétique. Les lignes $h/J = J_{\text{int}}/2J$ et $h/J = -J_{\text{int}}/2J$ (séparant les régions II - III et I - IV respectivement) présentent la compétition entre J_{int} (de valeur négative) qui tend à aligner le noyau et la coquille de manière antiparallèle et h qui force tous les spins à suivre la direction du champ appliqué. Pour certains systèmes impliquant le modèle d'Ising à spins mixtes [94, 179, 180], y compris les systèmes cœur–coquille, une topologie analogue a été obtenue dans le plan $(h/J, J_{\text{int}}/J)$ via des calculs exacts de l'état fondamental.

Sans tenir compte de l'interaction d'échange à l'interface (i.e., $J_{int} = 0$), le diagramme d'état fondamental dans le plan $(h/J, \Delta/J)$ montre que h impose également une symétrie autour de l'axe $h/J = 0$ avec l'apparition de six régions non dégénérées. Le rôle de Δ est assez évident, de sorte que l'on voit la dominance des configurations VII et VIII ((+1/2,0) et (-1/2,0), respectivement) associées à de grandes valeurs négatives de Δ et I et II ((+3/2,+1) et (-3/2,-1), respectivement) du côté opposé (figure IV.21(d)). On peut noter que toutes les configurations obtenues sont de type ferromagnétique.

Le diagramme d'état fondamental dans le même plan est présenté dans la figure IV.21(e), mais avec $J_{\text{int}}/J = -1.5$. Une telle valeur négative modifie significativement la topologie du diagramme, induisant l'émergence de quatre configurations de type ferrimagnétique : III, IV, XI et XII correspondant respectivement à $(+3/2, -1)$, $(-3/2, +1)$, $(+1/2, -1)$ et $(-1/2, +1)$. Ces nouvelles régions obtenues se situent dans la zone où le champ magnétique h est faible, dans ce cas $-3/4 \leq h/J \leq 3/4$, cette condition pouvant être élargie en augmentant la valeur de $|J_{\text{int}}|/J$, en d'autres termes, les

lignes horizontales $h/J = \pm 3/4$ représentent la compétition entre h et J_{int}. Les lignes de coexistence correspondant à ce diagramme sont rassemblées dans la table (IV.2). Dans l'encart, nous mettons en évidence la zone étroite au milieu du diagramme (rectangle rouge), montrant deux interfaces ; une entre les régions IV et VII et l'autre entre III et VIII, ainsi que les lignes de coexistence associées.

TABLE IV.2 – Lignes de coexistence pour le modèle $h - \Delta$ avec $J_{int}/J = -1,5$ (correspondant à la figure IV.21(e))

Phases	Lignes de coexistence
I – IV, IX – XII	$h/J = 3/4$
II – III, X – XI	$h/J = -3/4$
III – IV, VII – VIII	$h/J = 0$
I – IX	$h/J = -2\Delta/J - 11/4$
IV – XII	$h/J = 2\Delta/J + 17/4$
VII – IX	$h/J = -\Delta/J - 43/24$
VII – XII	$h/J = -3/2\Delta/J - 49/16$
IV – VII	$h/J = -5\Delta/J - 83/8$
III – VIII	$h/J = 5\Delta/J + 83/8$
II – X	$h/J = 2\Delta/J + 11/4$
III – XI	$h/J = -2\Delta/J - 17/4$
VIII – X	$h/J = \Delta/J + 43/24$
VIII – XI	$h/J = 3/2\Delta/J + 49/16$

Il est important de noter que nous avons identifié plusieurs points de forte dégénérescence, notamment ceux où trois ou quatre phases peuvent coexister. De plus, dans certains cas, la dégénérescence peut atteindre six, voire huit, comme l'illustre la figure IV.21(b).

IV.3.3 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques

Propriétés critiques et phénomène de compensation

Cette section est consacrée à l'examen de l'influence des paramètres du modèle sur les comportements critiques et de compensation du système. Dans la suite, nous fixons $J = 1$ (c'est-à-dire $J_\sigma = J_{sh} = J = 1$) comme unité d'énergie et de température. En négligeant le champ appliqué et le champ cristallin, nous commençons par étudier l'effet de l'interaction à l'interface J_{int}. La figure IV.22(a) illustre l'effet de J_{int} sur l'aimantation totale du système. À température nulle, on observe que les valeurs de saturation de l'aimantation M_S sont fortement corrélées au signe de J_{int}. Pour une valeur positive, on obtient $M_S = 1,125$, ce qui est cohérent avec la configuration d'état fonda-

mental correspondante (+3/2,+1) présentée sur la figure IV.21(a). En augmentant la température, la courbe d'aimantation obtenue est de type S, caractérisée par deux diminutions rapides dues au fait que les deux sous-réseaux réagissent différemment à la température ; l'aimantation de la coquille s'annule en premier, puis elle est suivie par celle du cœur. Dans le cas contraire, lorsque l'on considère un J_{int} négatif, on obtient $M_S = 0,375$, qui correspond à la configuration favorable dans ce cas, à savoir (-3/2,+1), et de plus, un point de compensation est observé dans la courbe de type N obtenue. Comme il est susmentionné, ce point correspond à une annulation de l'aimantation totale [181,186] où les aimantations des deux sous-réseaux ont la même valeur absolue, mais avec des signes opposés.

Comme nous l'avons prédit, aucune différence notable n'est obtenue dans les courbes en faisant varier $|J_{\text{int}}|$ de sorte que les températures de compensation et critique restent inchangées, même si la valeur de $|J_{\text{int}}|$ est multipliée plusieurs fois. On peut donc conclure que, dans notre cas, l'interaction à l'interface modifie considérablement l'aimantation à saturation, mais elle n'a qu'un impact négligeable sur les transitions de phase en fonction de la température. Ce résultat peut être d'un grand intérêt dans des applications où l'on cherche à réguler l'aimantation à saturation sans modifier les valeurs des températures de transition de phase, par exemple dans les applications cryogéniques, où les températures de fonctionnement sont extrêmement basses.

L'explication des courbes de types S et N est bien illustrée sur la figure IV.22(b) où les aimantations partielles des deux sous-réseaux sont présentées séparément. Comme la forme des courbes de l'aimantation totale ne dépend pas de la valeur de $|J_{\text{int}}|$, nous n'avons présenté les aimantations partielles et la susceptibilité magnétique (figure IV.22(c)) qu'en fonction de deux valeurs opposées de J_{int}. Le premier pic de la courbe de susceptibilité observé pour $J_{\text{int}} = 0,1$ correspond à la première diminution rapide de l'aimantation, et le second pic est associé à la seconde. Dans le cas de J_{int} négatif, le premier pic correspond à la température de compensation et le second à la température critique à laquelle l'aimantation de la particule entière disparaît.

Il convient de mentionner que les deux pics au niveau de la courbe de susceptibilité magnétique ont également été obtenus dans l'étude d'un système cœur–coquille cubique constitué d'un cœur à spins $\sigma = 3/2$ entouré d'une coquille à spins $S = 1$ [142]. Relativement à ce système, le pic obtenu au point critique est très prononcé par rapport à celui correspondant au point de compensation.

Ensuite, nous avons évalué l'effet du champ magnétique externe h en fixant $J_{\text{int}} = 1$ et en l'absence du champ cristallin, c'est-à-dire $\Delta = 0$. Les courbes d'aimantation obtenues sont représentées sur la figure IV.23(a). Comme J_{int} est positif, aucune compensation n'est observée. Pour $h = 0$, la courbe est de type S et elle montre des diminutions abruptes de l'aimantation. Lorsque la valeur de h augmente, on observe que le comportement de la courbe change ; l'aimantation diminue

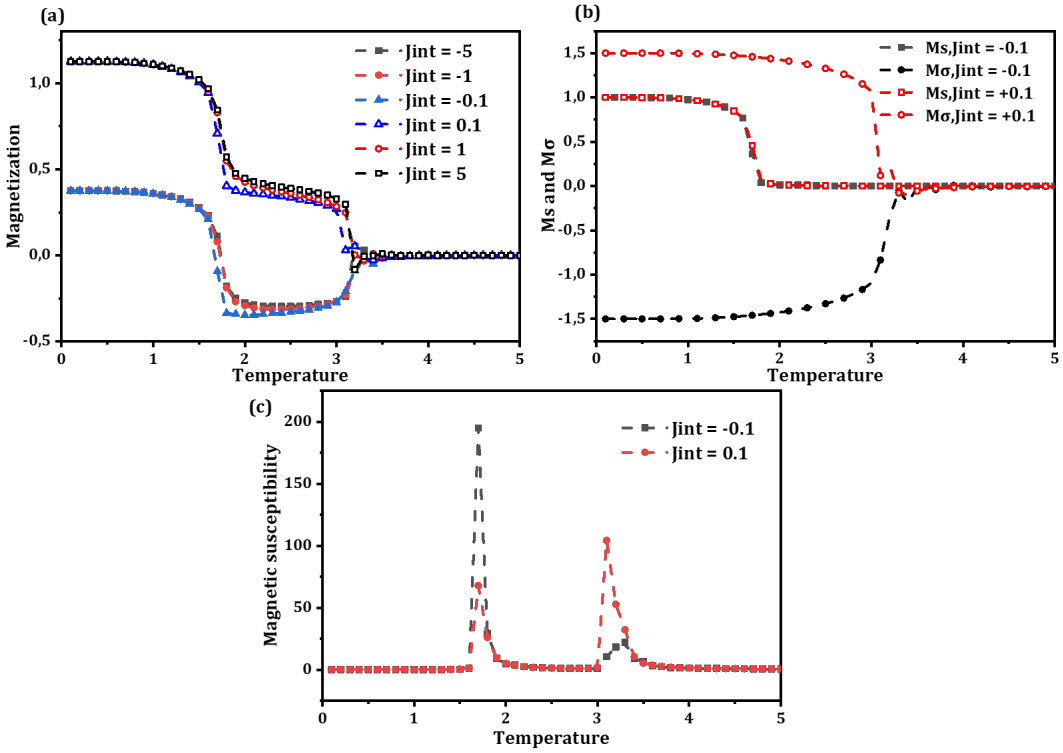

FIGURE IV.22 – (a) Aimantation totale M pour $J_{\text{int}} = -5;\ -1;\ -0,1;\ 0,1;\ 1$ et 5, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_σ pour $J_{\text{int}} = \pm 0,1$ et (c) susceptibilité magnétique χ pour $J_{\text{int}} = \pm 0,1$ en fonction de la température avec $h = \Delta = 0$.

lentement jusqu'à atteindre zéro.

Cela est plus clairement illustré par les courbes d'aimantations partielles présentées sur la figure IV.23(b) qui diminuent plus doucement à mesure que h augmente. Au niveau de la susceptibilité magnétique, on remarque un aplatissement des pics des courbes et une diminution des valeurs de la susceptibilité de plus en plus avec l'augmentation de la valeur de h (figure IV.23(c)), et pour des valeurs de $h \geq 1$, on observe même une fusion des deux pics. De plus, il convient de mentionner que, d'après ces résultats, la valeur de l'aimantation de saturation M_S ne varie en aucun cas avec la valeur de h tant que ce dernier est positif.

Pour J_{int} positif, nous avons étudié le comportement critique du système cœur–coquille en fonction du paramètre Δ. On observe que ce dernier impose les valeurs des moments de spin comme prévu par le diagramme d'état fondamental dans le plan $(J_{\text{int}}/J, \Delta/J)$ (figure IV.21(b)). Ce fait se reflète dans les valeurs de saturation de l'aimantation ; c'est pour cela qu'on observe sur la figure IV.24(a) que $M_S = 0,125$, ce qui est en accord avec la configuration (+1/2,0) qui s'impose lorsque $\Delta = -2,5$. En augmentant la valeur de Δ, on se déplace vers la région I et on obtient donc $M_S = 1,125$. Il est également remarquable que plus Δ est grand, plus la température critique augmente et plus le comportement de type S devient évident. La figure IV.24(b) montre la variation

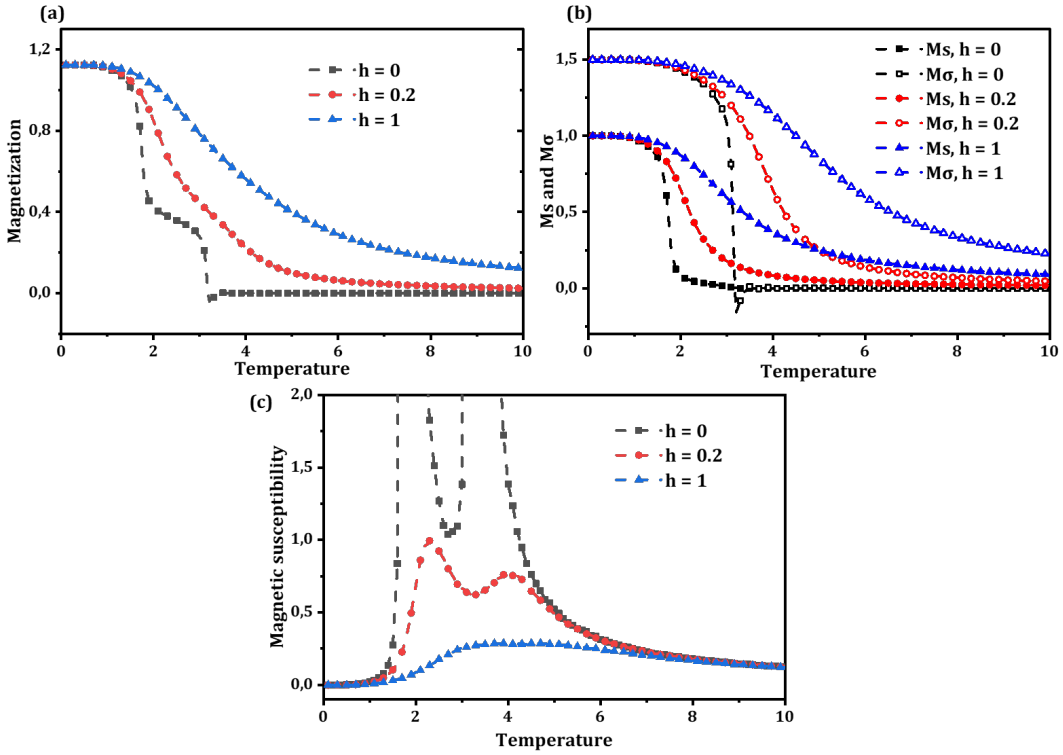

FIGURE IV.23 – (a) Aimantation totale M, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_σ et (c) susceptibilité magnétique χ pour $h = 0;\ 0,2$ et 1, $J_{\text{int}} = 1$ et $\Delta = 0$ en fonction de la température.

des aimantations partielles en fonction de la température, et la figure IV.24(c) montre les courbes de susceptibilité magnétique. On observe que pour des valeurs négatives élevées de Δ, la susceptibilité ne présente qu'un seul pic correspondant à la transition entre la phase semi-ordonnée (+1/2,0) et la phase paramagnétique. En augmentant Δ, les deux pics correspondant aux courbes de type S deviennent plus prononcés et s'éloignent l'un de l'autre.

Nous avons également étudié l'influence du paramètre du champ cristallin Δ sur les températures critique et de compensation en adoptant une interaction J_{int} négative. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.25. Dans ce cas, les valeurs de l'aimantation à saturation sont totalement différentes de celles du cas précédent. Plus précisément, pour $\Delta = -2,5$, on obtient $M_S = -0,125$, ce qui signifie que le système est dans la région VIII où la configuration de l'état fondamental $(-1/2, 0)$ domine. Dans ce cas, on observe une courbe d'aimantation de type Brillouin, comme le montre la figure IV.25(a), et lorsque $\Delta \geq -1,9$, M_S change de signe et de valeur absolue ; elle devient $M_S = 0,375$, correspondant à $(-3/2, +1)$ apparaissant dans la région IV (voir figure IV.21(b)). Par ailleurs, un point de compensation apparaît de manière évidente avant d'atteindre la température critique. Ces deux températures s'accroissent avec l'accroissement de Δ. La figure IV.25(b) montre comment M_{sh} et M_σ se comportent en fonction de l'augmentation de la température, et la figure IV.25(c) montre les courbes de susceptibilité magnétique ; les deux pics sont

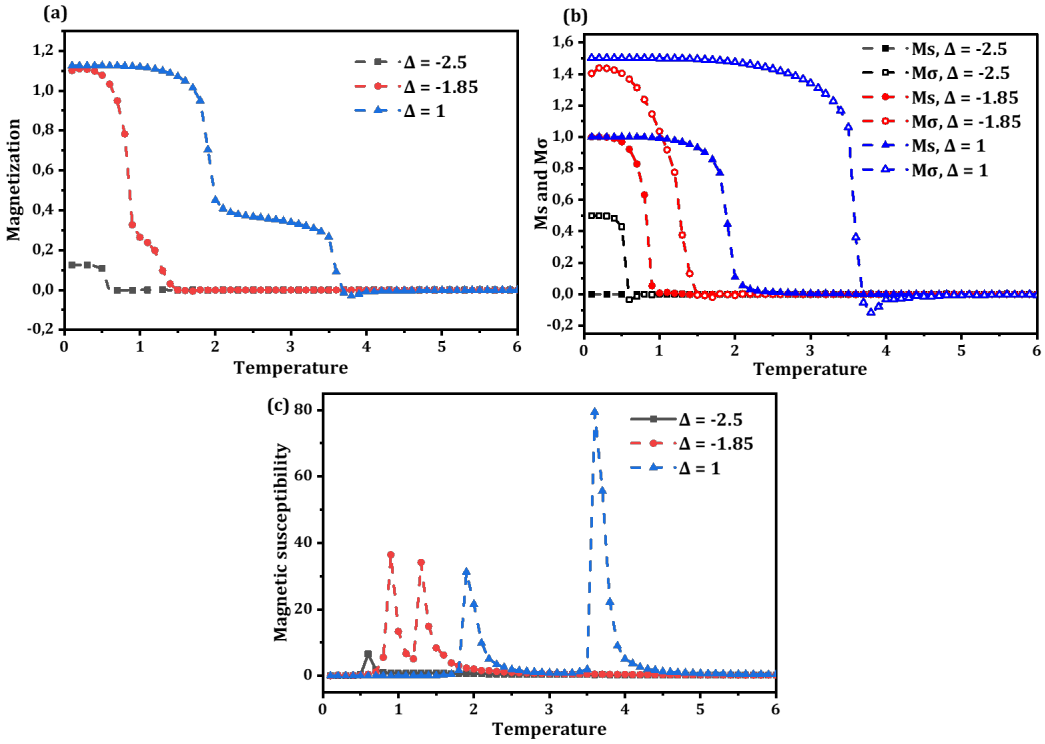

FIGURE IV.24 – (a) Aimantation totale M, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_σ et (c) susceptibilité magnétique χ pour $\Delta = -2,5;\ -1,85$ et 1, $J_{\text{int}} = 0,2$ et $h = 0$ en fonction de la température.

toujours observés, sauf dans le cas où $\Delta \leq -1,9$. Des résultats similaires ont été obtenus pour le système cœur–coquille cubique mentionné ci-dessus, lorsqu'une interaction ferrimagnétique est adoptée à l'interface [142].

Il est important de noter que pour les systèmes à spins mixtes, l'obtention de deux pics dans la courbe de susceptibilité n'est pas évidente même si l'interaction entre les deux sous-réseaux est négative. Par exemple, Nmaila et al. ont étudié un nanotube d'Ising hexagonal ferrimagnétique à spins mixtes $(3/2, 5/2)$ avec une structure cœur–coquille. Ils ont obtenu une température de compensation sur une large gamme de Δ, mais un seul pic a été observé dans les courbes de susceptibilité [173]. Cette remarque s'applique également à certains résultats concernant les systèmes à spins mixtes [94, 171, 181]. Néanmoins, de nombreuses autres études ont montré deux pics de susceptibilité une fois la compensation obtenue, notamment dans les références [142, 185]. De même, ce phénomène a été observé expérimentalement pour certains composés magnétiques tels que le tellurate de fer (III) Fe_2TeO_6 [187].

Comme on le sait, la susceptibilité magnétique représente la mesure des fluctuations de M, et par conséquent, elle indique la limite de phase magnétique [70] où elle subit une augmentation qui est maximale au point critique T_C ainsi qu'au point de compensation T_{Comp}. En se basant sur cette considération, on pourrait exploiter les pics des courbes de susceptibilité pour déterminer préci-

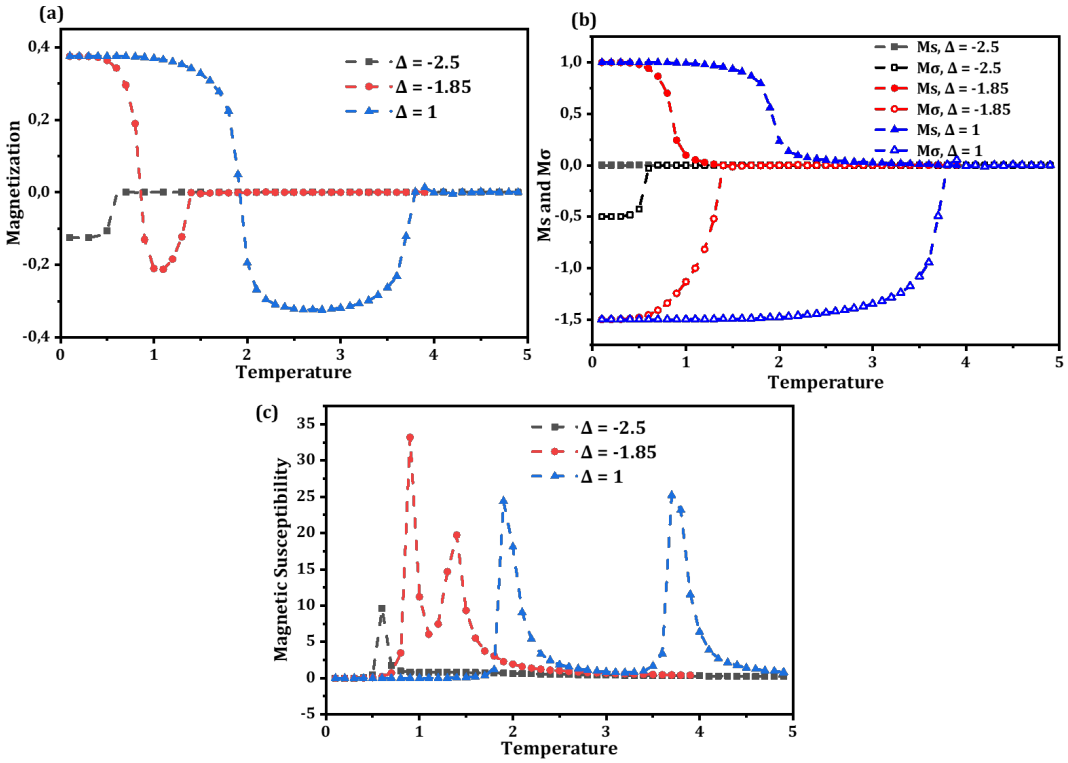

FIGURE IV.25 – (a) Aimantation totale M, (b) aimantations partielles M_{sh} et M_{σ} et (c) susceptibilité magnétique χ pour $\Delta = -2,5;\ -1,85$ et 1, $J_{\text{int}} = -1$ et $h = 0$ en fonction de la température.

sément les valeurs des températures de compensation et critiques afin de tracer des diagrammes de phase incorporant la température.

La figure IV.26(a) montre la dépendance de la température critique en h. Au début, elle subit une augmentation rapide, et à partir de $h = 2$, elle adopte une variation linéaire. Il faut mentionner que la ligne formée par la séquence de points critiques présente le diagramme de phase du modèle, de telle sorte que la région en dessous de la ligne correspond à la phase ordonnée, et celle au-dessus à la phase désordonnée. Aucune température de compensation n'est obtenue en raison de la valeur positive de J_{int}, et il en est de même pour la figure IV.26(b). Cette dernière illustre les valeurs de T_C en fonction de Δ. Comme on peut le voir, pour des valeurs négatives importantes de Δ, $T_C = 0,6$, et elle reste constante jusqu'à $\Delta = -1,9$. À partir de cette valeur, T_C augmente progressivement jusqu'à $\Delta = 10$, où elle tend à se stabiliser à une valeur constante. Un comportement presque identique de T_C par rapport à Δ a été obtenu en utilisant des calculs de mise à l'échelle de taille finie par la méthode de la matrice de transfert et des simulations de Monte Carlo pour étudier le modèle Blume-Capel antiferromagnétique à spin-3/2 [70].

Dans la figure IV.26(c), nous avons présenté le diagramme de phase introduisant la dépendance de T_C et T_{Comp} sur Δ, mais pour J_{int} négatif. En ce qui concerne T_C, le comportement observé est identique à celui du diagramme précédent (figure IV.26(b)). En complément, T_{Comp} adopte les

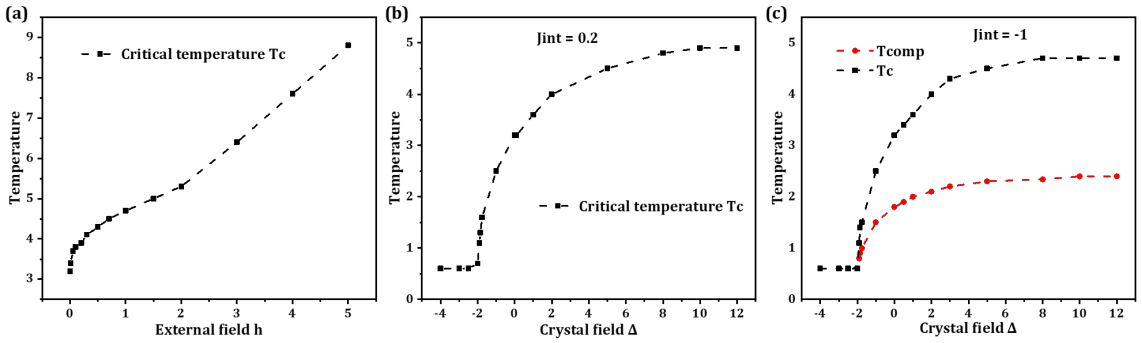

FIGURE IV.26 – Températures critiques et de compensation en fonction de (a) champ externe h avec $J_{int} = 1$ et $\Delta = 0$, (b) champ cristallin Δ avec $J_{int} = 0.2$ et $h = 0$ et (c) champ cristallin Δ avec $J_{int} = -1$ et $h = 0$.

mêmes variations que T_C mais avec des valeurs plus faibles, et lorsque $\Delta = -1,9$, elle se confond avec T_C avant de disparaître pour des valeurs de Δ inférieures à -1,9. Un comportement similaire a été obtenu dans la référence [181] pour un système ferrimagnétique d'Ising à spins mixtes (spin-2 et spin-5/2). Cependant, contrairement au présent travail (où T_C est toujours différente de 0), ils ont trouvé qu'à des valeurs négatives importantes du champ cristallin, la température critique reste constante à $T_C = 0$.

Effet magnétocalorique EMC

Dans le but de développer des dispositifs de réfrigération magnétique efficients et compétitifs, l'EMC a fait l'objet de nombreux développements tant sur le plan expérimental que théorique [10]. Outre les transitions magnétiques du premier ordre (voir la sous-section (II.3.5)), les transitions magnéto-structurelles jouent également un rôle dominant dans l'émergence d'un EMC géant [8]. Cette hypothèse a conduit à une étude approfondie de cet effet sur les matériaux qui subissent des transitions de phase magnéto-structurelles comme, à titre d'exemple, l'alliage de Heusler Ni_2MnGa qui subit une transition de l'austénite cubique à la martensite tétragonale pendant le refroidissement [9]. En outre, dans l'alliage de Heusler $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$, il a été démontré que cette structure présente l'EMC inverse qui pourrait être améliorée en affaiblissant les couplages d'échange magnétique ou en « désactivant » les interactions ferromagnétiques [188]. Et pour l'EMC dans les structures cœur–coquille, les nanoparticules $Co_{cœur} - Ag_{coquille}$ ont démontré un phénomène de désordre de spins de surface qui se traduit par un EMC significatif bénéfique pour la réfrigération magnétique [189]. Dans le même système, le changement d'entropie magnétique a indiqué que les propriétés de la coquille n'ont aucun effet sur la nature de la transition de phase [186].

Pendant la réalisation du présent travail, nous avions comme objectif d'investiguer les propriétés magnétocaloriques du modèle cœur–coquille proposé après l'investigation de ses caractéristiques critiques. Dans la section précédente, nous avons affirmé que le signe de J_{int} affecte M_S, alors qu'il n'a presque aucun effet notable sur l'évolution de l'aimantation en fonction de la température. De même, il convient de mentionner ici que la valeur de $|J_{int}|$ n'a pas d'effet notable ni sur la chaleur spécifique ni sur l'entropie magnétique. De plus, en raison de la dégénérescence de l'état fondamental (voir la figure IV.21(a) et (b)), le signe de J_{int} n'affecte pas l'énergie du système, et comme les grandeurs $C_m(T,h)$ et $S_m(T,h)$ ne dépendent que de l'énergie totale $\langle H \rangle$, elles ne subissent, pratiquement, aucune variation lorsque J_{int} change de valeur ou de signe. En tenant compte de cela, nous n'avons étudié les variations de $C_m(T,h)$ et $S_m(T,h)$ et des grandeurs qui leur sont associées seulement par rapport à Δ et Δh en fixant J_{int} à la valeur -1.

La figure IV.27(a) illustre la variation de $C_m(T,h)$ en fonction de la température lorsque le système est soumis à différentes valeurs du champ magnétique appliqué h. On observe que pour des valeurs de champ faibles, la courbe présente deux pics de manière similaire aux courbes de susceptibilité obtenues pour un champ faible. En augmentant h, les deux pics deviennent moins pointus et se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à la formation d'un sommet de courbe applatie, ce qui signifie l'obtention de valeurs élevées de $C_m(T,h)$ sur une large plage de températures. La disparition de deux pics lorsque h augmente est liée au passage d'une configuration de type ferrimagnétique à une configuration de type ferromagnétique dans l'état fondamental (voir la figure IV.21(c)). On remarque aussi que le maximum se déplace vers des températures plus élevées lorsque h augmente.

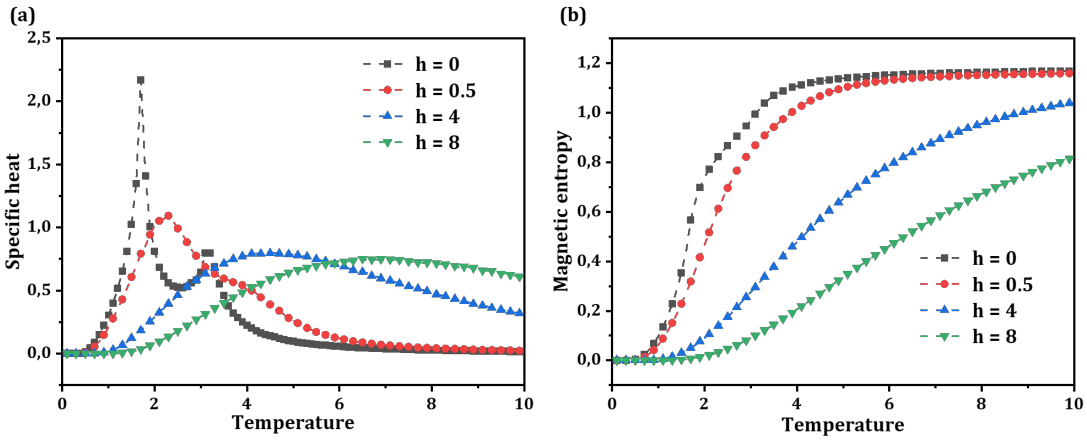

FIGURE IV.27 – (a) Chaleur spécifique $C_m(T,h)$ et (b) entropie magnétique $S_m(T,h)$ en fonction de la température avec $h = 0;\ 0,5;\ 4$ et 8.

L'entropie du système présente une tendance à augmenter en fonction de la température avant

de se saturer à une valeur fixe correspondant à l'état paramagnétique, comme le montre la figure IV.27(b). Cette figure montre également que l'augmentation de h réduit l'entropie et retarde la saturation. En travaillant sur une chaîne d'Ising polyédrique à spins mixtes, Yang et al. ont mis en évidence une évolution similaire de l'entropie qui dépend également des valeurs du nombre quantique de spin [174].

En se basant sur ces deux grandeurs, nous avons pu évaluer la dépendance de la variation isotherme d'entropie $-\Delta S_m$ à la température; les résultats correspondants sont présentés sur la figure IV.28. Nous avons observé que la courbe de la chaleur spécifique présente deux pics pour des valeurs faibles de h, ce qui affecte donc la courbe de $-\Delta S_m$ qui présente deux pics pour des valeurs faibles de Δh. Dans le cas contraire, un seul pic est obtenu au voisinage du point de transition de phase. On peut également noter que $-\Delta S_m$ augmente avec Δh, notamment pour les faibles valeurs de Δh où la dépendance est plus notable. De plus, les courbes présentent deux caractéristiques importantes :

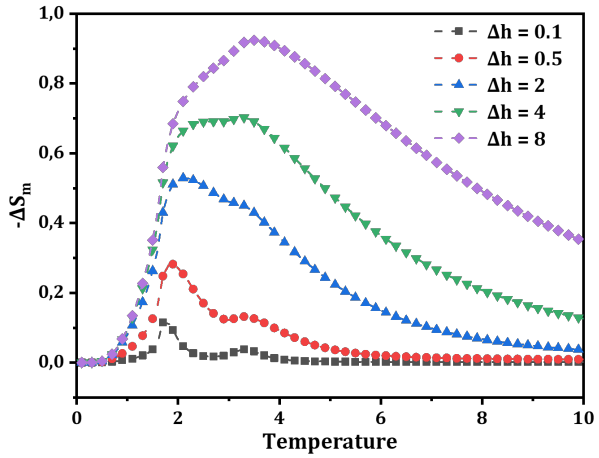

FIGURE IV.28 – Variation isotherme d'entropie $-\Delta S_m$ en fonction de la température pour différentes valeurs de Δh.

Premièrement, les courbes se caractérisent par un sommet large autour de la valeur maximale, ce qui signifie que les structures cœur–coquille permettent une large gamme de température où $-\Delta S_m$ est à son maximum. Un tel effet est fortement recherché en réfrigération magnétique [5]. Cela permet aux aimants cœur–coquille d'être des candidats sérieux à l'utilisation en tant que réfrigérants à une large plage de température.

Deuxièmement, lorsque l'on augmente la valeur de Δh, les valeurs maximales de $-\Delta S_m$ se rapprochent les unes des autres en suivant une tendance logarithmique. Pour mettre en évidence ce comportement, nous avons collecté ces valeurs maximales, qu'on note $-\Delta S_m^{\text{Max}}$, et les avons tracées en fonction de Δh. Le graphique correspondant est illustré à la figure IV.29.

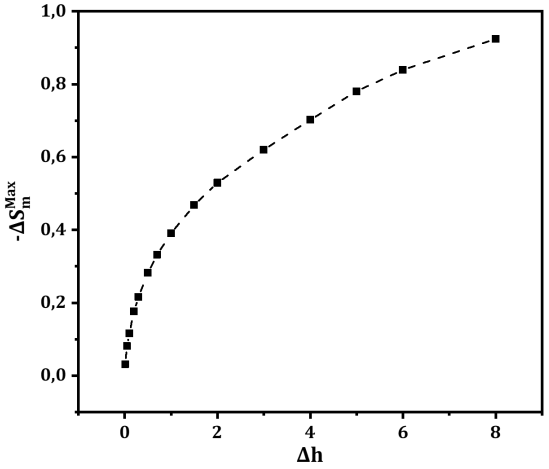

FIGURE IV.29 – Dépendance de $-\Delta S_m^{\mathrm{Max}}$ en Δh.

Les deux caractéristiques mentionnées précédemment sont en accord avec les résultats issus de l'évaluation expérimentale de l'EMC des nanoparticules cœur–coquille Co–Au via des mesures de capacité thermique [10]. Cette structure a montré que $-\Delta S_m^{\mathrm{Max}}$ apparait sur une large gamme de température, ainsi qu'une tendance logarithmique dans la variation de cette quantité en fonction de Δh. Pour des structures autres que cœur–coquille, ce comportement est souvent linéaire [8,174].

En l'absence de champ magnétique h, nous avons étudié l'influence du champ cristallin Δ sur les propriétés thermodynamiques du système. La figure IV.30(a) montre que pour des valeurs faibles de Δ, les courbes de chaleur spécifique présentent un seul pic à basse température. Cela est dû aux configurations d'état fondamental correspondantes (+1/2,0) et (-1/2,0) (voir la figure IV.21(b)). Cependant, des valeurs plus élevées de Δ favorisent les configurations d'état fondamental (+3/2,+1), (-3/2,-1), (+3/2,-1) et (-3/2,+1). On observe donc deux pics, et à mesure que Δ augmente, les deux pics se déplacent vers la région des températures élevées.

De même, les courbes d'entropie, sur la figure IV.30(b), montrent une augmentation « régulière » avec la température jusqu'à saturation avec un champ cristallin faible. Dans le cas contraire, les courbes adoptent une augmentation « non régulière » caractérisée par deux courbures, chacune étant liée à la transition de phase d'un sous-réseau du système.

Les courbes correspondantes de $-\Delta S_m$ en fonction de la température pour différentes valeurs de Δ sont présentées à la figure IV.31. Les remarques les plus importantes que nous pouvons soulever ici sont les suivantes :

Premièrement, excepté le cas où $\Delta = -1.85$, toutes les courbes de $-\Delta S_m$ en fonction de la température indiquent, en plus d'un sommet étroit, un petit plateau à une température supérieure à celle de T^{Max} (T^{Max} est la température à laquelle le pic apparaît). Un tel plateau a été observé par

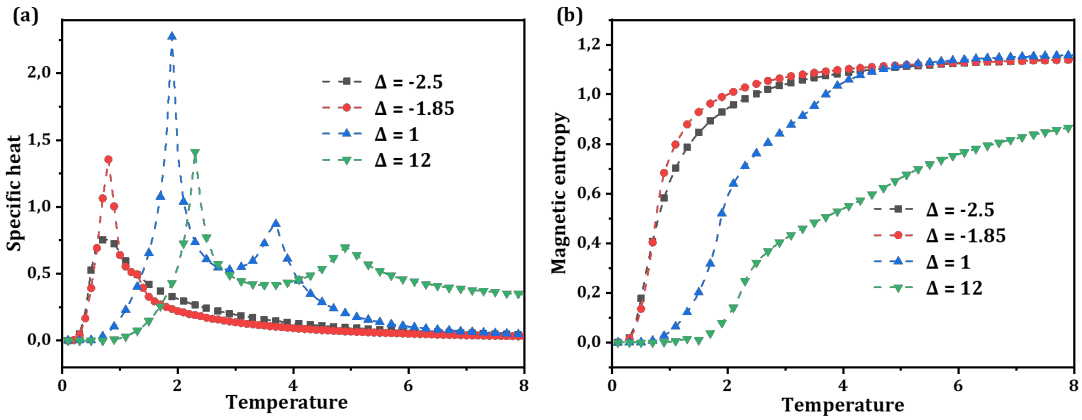

FIGURE IV.30 – (a) Chaleur spécifique magnétique $C_m(T,h)$ et (b) entropie magnétique $S_m(T,h)$ en fonction de la température avec $h = 0$ et $\Delta = -2,5;\ -1,85;\ 1$ et 12.

H. Drulis et al. en étudiant des dihydrures de terbium avec différentes concentrations d'hydrogène TbH_x (x = 1,92 ; 2,03 et 2,09). Ils ont expliqué cette anomalie par la coexistence de deux phases magnétiques (phases antiferromagnétiques commensurée et non commensurée) [61]. Dans notre cas, ce phénomène correspond au retard entre les deux sous-réseaux lors de l'entrée dans l'état paramagnétique.

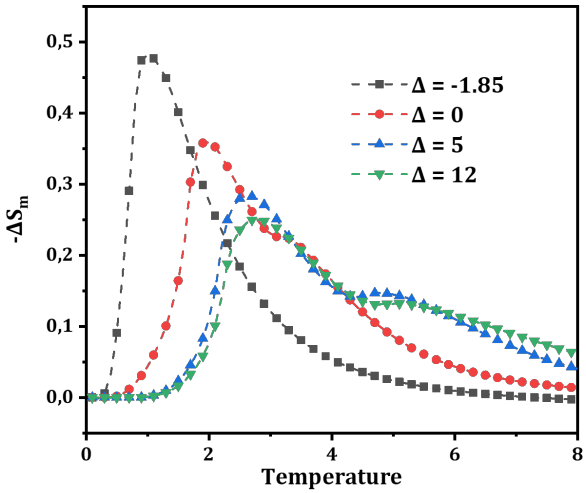

FIGURE IV.31 – Variation isotherme de l'entropie $-\Delta S_m$ en fonction de la température pour différentes valeurs de Δ avec $\Delta h = 1$.

Deuxièmement, à mesure que Δ augmente, le pic des courbes diminue et se déplace vers des températures plus élevées. Ce phénomène est bien illustré sur la figure IV.32 où les courbes de $-\Delta S_m^{\mathrm{Max}}$ et leurs T^{Max} correspondantes sont présentées. Cette remarque révèle qu'on peut ajuster efficacement T^{Max} en jouant sur le champ cristallin afin d'adapter un tel matériau à une certaine application spécifique. Néanmoins, des valeurs élevées du champ cristallin affaiblissent

considérablement $-\Delta S_m^{\text{Max}}$, et par conséquent, l'EMC du matériau.

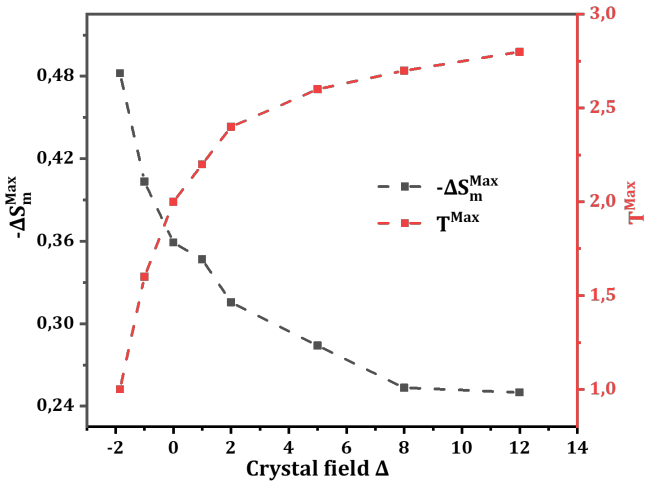

FIGURE IV.32 – Variations des $-\Delta S_m^{\text{Max}}$ et de leurs T^{Max} correspondantes en fonction du champ cristallin Δ pour $\Delta h = 1$.

En synthèse, ce travail consiste en une étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques d'un système cœur–coquille carré bidimensionnel avec des spins de cœur de type σ tels que $\sigma = \pm 3/2; \pm 1/2$ et des spins de la coquille de type s qui ont trois états de spin possibles $s = \pm 1; 0$. Nous avons commencé notre étude par le calcul exact des diagrammes de phases de l'état fondamental, puis nous avons exploré les propriétés magnétiques critiques et on a terminé par une évaluation du potentiel magnétocalorique du système en calculant le paramètre principal correspondant $-\Delta S_m$.

Les diagrammes obtenus ont présenté diverses topologies en fonction des paramètres du modèle. Ainsi, les principales quantités que nous avons calculées sont les aimantations totales et partielles en fonction de la température et la susceptibilité magnétique, aussi bien que les propriétés thermodynamiques, à savoir, la capacité thermique magnétique et l'entropie magnétique qui nous ont permis d'évaluer les changements d'entropie pendant l'aimantation et la désaimantation du système afin de mesurer l'EMC. Les résultats obtenus montrent deux types de courbes d'aimantation qui varient légèrement avec le paramètre d'échange interfacial, ainsi qu'une large gamme de température où les valeurs de changement d'entropie sont maximales, ce qui est un phénomène intéressant pour l'EMC.

Pour conclure, ce travail identifie les combinaisons de paramètres qui favorisent un EMC maximal sur une large gamme de températures, ce qui présente une étape cruciale qui précède la mise en œuvre réussie d'un tel matériau dans un système de réfrigération magnétique. Une telle tentative peut ouvrir la voie à la prédiction du potentiel magnétocalorique des matériaux noyau-coquille 2D avec des moments de spin mixtes modérés et peut dévoiler de nouvelles possibilités pour les applications de réfrigération magnétique qui sont à la fois économiquement

et techniquement réalisables.

Conclusion générale

Vue la diversité des applications de matériaux magnétiques, que ce soit en électronique, en électrotechnique, dans le domaine médical ou en énergétique (comme la climatisation et le conditionnement d'air) et presque dans tous les domaines industriels, et vue la tendance continue à développer et à utiliser des systèmes de plus en plus miniaturisés et les problèmes qui facent cette tendance, notamment ceux liés aux effets de taille, le domaine du magnétisme connaît une croissance rapide afin de suivre cette tendance et de relever les défis et les obstacles qui y s'affrontent, et la compétition entre les laboratoires de recherche, au niveau international est acharnée, où chaque équipe de recherche vise à développer des systèmes plus compacts, plus performants et plus résilients faces aux effets restreignant leur bon fonctionnement que ce soit la température, les courants de Foucault ou les champs démagnétisants.

Dans cette perspective, nous avions pour objectif, dans le cadre de cette thèse, de mettre en relief les jalons principaux dans le développement des matériaux magnétiques et leurs applications, commençant par les découvertes et les formulations mathématiques du XIX^{e} siècle jusqu'aux découvertes récentes publiées ces dernières années, puis d'explorer les potentialités de quelques combinaisons de matériaux, particulièrement les structures de type cœur–coquille, pour leur application en tant que matériaux magnétiques de haute performance dans divers domaines scientifiques et techniques, notamment en réfrigération magnétique.

Pour ce faire, nous avons commencé cette thèse par introduire les éléments de base liés au magnétisme et à ses origines dans les matériaux dans le premier chapitre, là où on a adopté, dans un premier lieu, une approche classique dont les lois fondamentales du magnétisme à l'échelle macroscopique ont été détaillées. Puis, nous sommes passés à l'échelle microscopique pour donner une explication quantique des origines du magnétisme au sein des solides, et en nous basant sur ces considérations, une classification approfondie et détaillée des matériaux magnétiques les plus notables a été présentée sur la base de la théorie du champ moyen. Dans le second chapitre, nous avons présenté une description poussée de trois propriétés importantes associées au magnétisme, à savoir, l'anisotropie magnétique, les domaines magnétiques et l'effet magnétocalorique. Le choix

de ces propriétés se justifie par leur pertinence, puisque le domaine d'application de tout matériau magnétique repose principalement sur ces propriétés.

Le troisième chapitre est consacré à une présentation exhaustive des grandeurs magnétiques et thermodynamiques dont la détermination est nécessaire dans notre contexte d'étude. Mais avant de développer les expressions mathématiques de ces grandeurs, nous avons mis l'accent sur les principes fondamentaux liés aux transitions de phases en utilisant l'analogie entre les systèmes magnétiques et les fluides en termes de transitions de phases. Puis, nous avons illustré les modèles les plus réussis en matière de la description du magnétisme dans les solides et on a terminé le chapitre par une présentation de la méthode de Monte Carlo et des algorithmes qu'on a utilisés, à savoir, l'algorithme de Métropolis et celui de Hinzke-Nowak.

Et par la suite, nous avons rassemblé nos contributions, les plus significatives, dans l'étude des propriétés magnétiques de quelques matériaux spécifiques dans le dernier chapitre. Là où on a rapporté les travaux répartis sur trois papiers ; le premier porte sur le modèle d'Ising 2D anisotrope en introduisant l'interaction avec les seconds proches voisins, le deuxième sur le modèle de Heisenberg appliqué sur une nanoparticule sphérique de type cœur–coquille composée de deux matériaux, i.e., le fer et le nickel, et dans le troisième article, nous avons extrait les propriétés magnétiques et magnétocaloriques d'un système cœur–coquille d'Ising bidimensionnel. Généralement, nos études ont été concentrées sur les structures de type cœur–coquille en performant des calculs exacts de l'état fondamental à température nulle et en étudiant les effets des paramètres intrinsèques et extrinsèques à nos systèmes d'études, notamment le champ cristallin, la température et le champ magnétique externe.

À noter que les trois premiers chapitres ne permettent pas seulement un accès facile et direct au chapitre dédié aux résultats, mais ils donnent un état de l'art et un inventaire des avancées scientifiques et techniques liées au magnétisme au cours d'environ deux siècles. Et comme les frontières de ce domaine de recherche progressent rapidement, il n'est pas possible d'en donner un compte rendu actualisé dans toutes ses facettes. Pourtant, nous nous sommes concentrés sur les aspects qui sont les moins susceptibles de changer avec le temps et, ainsi, nous avons essayé de présenter un inventaire aussi complet et exhaustif que possible du cumul scientifique en la matière.

En guise de complétude de notre projet de recherche, nous visons dans les prochaines étapes de se concentrer plus sur l'investigation et la recherche des matériaux les plus convenables à être utilisés en réfrigération magnétique, mais aussi sur les aspects physiques et techniques liés à cette technologie, à savoir, le transfert de la chaleur entre le matériau magnétique et le fluide dont il est submergé et entre ce dernier et les sources chaude et froide, ce qui implique ainsi une étude

qui fait appel à la mécanique des fluides et aux phénomènes physiques associés tel que les modes d'écoulement et les propriétés des fluides caloporteurs et frigorigènes à utiliser, afin de rendre cette technologie plus compétitive sur le plan technologique aussi bien qu'économique et de contribuer à sa maturité.

Bibliographie

[1] A. M. Tishin et Y. I. Spichkin : *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. IOP Publishing, 2003.

[2] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt et A. Poredoš : *Magnetocaloric energy conversion :From Theory to Applications*. Springer International Publishing, 2015.

[3] A. Smith, C. R. Bahl, R. Bjork, K. Engelbrecht, K. K. Nielsen N. et Pryds : *Adv. Energy Mater.*, 2(11):1288–1318, 2012.

[4] G. Diguet, G. Lin et J. Chen : *Int. J. Refrig.*, 35(4):1035–1042, 2012.

[5] N. K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam, S. K. Malik, A. A. Coelho et S. Gama : *J. Magn. Magn. Mater.*, 317(1-2):68–79, 2007.

[6] P. Weiss et A. Piccard : *J. Phys. Theor. Appl.*, 7(1):103–109, 1917.

[7] A. Smith : *Eur. Phys. J. H*, 38(4):507–517, 2013.

[8] V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, S. V. Taskaev, V. V. Khovaylo, A. .A. Aliev, L. N. Khanov, A. B. Batdalov, P. Entel, H. Miki et T Takagi : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 44(6):064012, 2011.

[9] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town et M. S. Peak : *Philos. Mag. B*, 49(3):295–310, 1984.

[10] O. Kapusta, A. Zelenakova, R. Tarasenko, P. Hrubovcak et V. Zelenak : *Int. J. Refrig.*, 86:107–112, 2018.

[11] E. Ising : *Zeits. für Physik*, 31:253, 1925.

[12] W. Blum, W. Heisenberg, H. P. Durr et H. Rechenberg : *Werner Heisenberg : Gesammelte Werke - Collected Works*. United States : Springer, 1984.

[13] H. E. Stanley : *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 1971.

[14] R. E. Watson, M. Blume et G. H. Vineyard : *Phys. Rev.*, 181(2):811, 1969.

[15] J. M. Yeomans : *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Clarendon Press, 1992.

[16] R.J. Baxter : *Exactly solved models in statistical mechanics*. Academic Press, 1982.

[17] K. Binder D. P. Landau : *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2003.

[18] R. F. L. Evans, W. J. Fan, P. Chureemart, T. A. Ostler, M. O. A. Ellis et R. W. Chantrell : *J. Phys. : Condens. Matter*, 26, 2014.

[19] S. Chikazumi : *Physics of Ferromagnetism*. Clarendon Press, 1997.

[20] E. D. T. de Lacheisserie : *Magnétisme - Tome I, Fondements*. EDP Sciences, 1999. directeur de publication.

[21] D. Jiles : *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. CRC Press, 2016.

[22] L. Ranno : Introduction to magnetism. *École thématique de la Société Française de la Neutronique, 13, p.01001*, 2014.

[23] W. Nolting et A. Ramakanth : *Quantum Theory of Magnetism*. Springer Berlin, Heidelberg, 2009.

[24] J. Hladik, M. Chrysos, P. E. Hladik et L. U. Ancarani : *Mécanique quantique - Atomes et noyaux. Applications technologiques : Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009.

[25] W. Heisenberg : *Z. Physik*, 49:619–636, 1928.

[26] P. Weiss : *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1):661–690, 1907.

[27] B. D. Cullity et C. D. Graham : *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley & Sons, 2008.

[28] L. Néel : *Ann. Phys.*, 12(3):137–198, 1948.

[29] D. A. Garanin et H. Kachkachi : *Phys. Rev. Lett.*, 90(6):065504, 2003.

[30] K.J. Sixtus et L. Tonks : *Phys. Rev.*, 37(8):930, 1931.

[31] C. G. Stefanita : *Magnetism : Basics and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.

[32] H. Barkhausen : *Phys. Z.*, 20:401–403, 1919.

[33] F. Bitter : *Phys. Rev.*, 38:1903, 1931.

[34] L. Landau et E. Lifshitz : *Phys. Z. Sowjetunion*, 8:153–169, 1935.

[35] R. Becker et M. Kersten : *Z. Phys.*, 64(9):660–681, 1930.

[36] F. Bloch : *Z. f. Phys.*, 74:295–335, 1932.

[37] Louis Néel : *Compt. Rend.*, 241(6):533–537, 1955.

[38] E. Bhatia, Z. H. Barber, I. J. Maasilta et K. Senapati : *AIP Advances*, 9(4):045107, 2019.

[39] H. Tsukahara : *NPG Asia Mater.*, 12(1):29, 2020.

[40] E. P. Wohlfarth E. C. Stoner : *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 240(826):599–642, 1948.

[41] C. de Julián Fernández, C. Sangregorio, J. de la Figuera, B. Belec, D. Makovec et A. Quesada : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 54(15):153001, 2021.

[42] C. P. Bean : *J. Appl. Phys.*, 26(11):1381, 1955.

[43] J. P. Joule : *Philos. Mag. J. Sci.*, 23(154):435–443, 1843.

[44] E. Warburg : *Ann. Phys.*, 249(5):141–164, 1881.

[45] W. F. Giauque et D. P. MacDougall : *Phys. Rev.*, 43(9):768, 1933.

[46] G. V. Brown : *J. Appl. Phys.*, 47(8):3673–3680, 1976.

[47] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner Jr. : *Phys. Rev. Lett.*, 78(23):4494–4497, 1997.

[48] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner Jr. : *J. Appl. Phys.*, 86(1):565–575, 1999.

[49] B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf et A. Kitanovski : *Int. J. Refrig.*, 33:1029–1060, 2010.

[50] M. Balli, C. Mahmed, D. Duc, P. Nikkola, O. Sari, J. C. Hadorn et F. Rahali : *Rev. Gén. Froid.*, 102(1121):45–54, 2012.

[51] K. Engelbrecht, D. Eriksen, C. R. H. Bahl, R. Bjørk, J. Geyti, J. A. Lozano, K. K. Nielsen, F. Saxild, A. Smith et N. Pryds : *Int. J. Refrig.*, 35(6):1498–1505, 2012.

[52] C. R. H. Bahl, K. Engelbrecht, R. Bjørk, D. Eriksen, A. Smith, K. K. Nielsen et N. Pryds : *Int. J. Refrig.*, 34(8):1792–1796, 2011.

[53] K. Halbach : *Nucl. Instrum. Methods.*, 169(1):1–10, 1980.

[54] R. Bjørk, C. R. H. Bahl, A. Smith, D. V. Christensen et N. Pryds : *J. Magn. Magn. Mater.*, 322(21):3324–3328, 2010.

[55] W. F. Giauque : *J. Am. Chem. Soc.*, 49(8):1864–1870, 1927.

[56] R. D. McMichael, J. J. Ritter et R. D. Shull : *J. Appl. Phys.*, 73(10):6946–6948, 1993.

[57] M. Foldeaki, W. Schnelle, E. Gmelin, P. Benard, B. Koszegi A. Giguere, R. Chahine et T. K. Bose : *J. Appl. Phys.*, 82(1):309–316, 1997.

[58] C. kittel : *Introduction to solid state physics.* Wiley, 2005.

[59] D. W. Rogers : *Einstein's Other Theory : The Planck-Bose-Einstein Theory of Heat Capacity*. Princeton University Press, 2020.

[60] P. Debye : *Ann. Phys.*, 44(14):789–839, 1912.

[61] H. Drulis, A. Hackemer, L. Folcik et A. Zaleski : *Solid State Commun.*, 150(3-4):164–167, 2010.

[62] R. Skomski : *Simple Models of Magnetism*. Oxford University Press, 2008.

[63] B.Widom : *J. Chem. Phys.*, 43(11):3892–3897, 1965.

[64] C. Domb et D. L. Hunter : *Proc. Phys. Soc.*, 86(5):1147, 1965.

[65] R. Peierls : *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 32(3):477–481, 1936.

[66] L. Onsager : *Phys. Rev.*, 65(3-4):117, 1944.

[67] F. Y. Wu : *Rev. Mod. Phys.*, 54:235, 1982.

[68] M. Blume : *Phys. Rev.*, 141(2):517, 1966.

[69] H. W. Capel : *Physica*, 32(5):966–988, 1966.

[70] S. Bekhechi et A. Benyoussef : *Phys. Rev. B*, 56(21):13954, 1997.

[71] J. Zierenberg, N. G. Fytas, M. Weigel, W. Janke et A. Malakis : *Eur. Phys. J. : Spec. Top.*, 226(4):789–804, 2017.

[72] N. S. Branco et B. M. Boechat : *Phys. Rev. B*, 56(18):11673, 1997.

[73] M. Blume, V. J. Emery et R. B. Griffiths : *Phys. Rev. A*, 4(3):1071, 1971.

[74] S. Asmussen et P. W. Glynn : *Stochastic simulation : algorithms and analysis*. Springer, 2007.

[75] W. Krauth : *Statistical Mechanics : Algorithms and Computations*. Oxford University Press, 2006.

[76] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller : *J. Chem. Phys*, 21(6):1087–1092, 1953.

[77] D. Hinzke et U. Nowak : *Comput. Phys. Commun.*, 121:334–337, 1999.

[78] T. J. Fal, M. L. Plumer, J. P. Whitehead, J. I. Mercer, J. van Ek et K. Srinivasan : *Appl. Phys. Lett.*, 102:202404, 2013.

[79] R. H. Victora et P.-W. Huang : *IEEE Trans. Magn.*, 49:751, 2013.

[80] J. H. Hankiewicz, Z. Celinski, K. F. Stupic, N. R. Anderson et R. E. Camley : *Nat. Commun.*, 7:12415, 2016.

[81] P. M. A. Caetano, A. S. Albuquerque, L. E. Fernandez-Outon, W. A. A. Macedo et J. D. Ardisson : *J. Alloys Compd.*, 758:247, 2018.

[82] V. M. Khot, A. B. Salunkhe, J. M. Ruso et S. H. Pawar : *J. Magn. Magn. Mater.*, 384:335, 2015.

[83] J. R. Petrie, K. A. Wieland, J. M. Timmerwilke, S. C. Barron, R. A. Burke, G. A. Newburgh, J. E. Burnette, G. A. Fischer et A. S. Edelstein : *Appl. Phys. Lett.*, 106:142403, 2015.

[84] C. O. Avci, M. Mann, A. J. Tan, P. Gambardella et G. S. D. Beach : *Appl. Phys. Lett.*, 110:203506, 2017.

[85] Y. Zhang, W. Cai, W. Kang, J. Yang, E. Deng, Y.-G. Zhang, W. Zhao et D. Ravelosona : *IEEE Electron. Device Lett.*, 39:684, 2018.

[86] A. Bonanni et T. Dietl : *Chem. Soc. Rev.*, 39:528, 2010.

[87] L. B. Drissi, E. H. Saidi, A. Benyoussef et M. Bousmina : *J. Magn. Magn. Mater.*, 323:3001, 2011.

[88] S. Berri : *J. Magn. Magn. Mater.*, 401:667, 2016.

[89] B. M. McCoy et T. T. Wu : *Phys. Rev.*, 176:631, 1968.

[90] S. Ono, Y. Karaki, M. Suzuki et C. Kawabata : *J. Phys. Soc. Jpn.*, 25:54, 1968.

[91] T. Balcerzak : *Physica A*, 317:213, 2003.

[92] A. Elidrysy, S. Harir, A. Zouhair et Y. Boughaleb : *Mater. Today Proc.*, 30:993, 2020.

[93] A. Elidrysy, S. Harir, A. Zouhair et Y. Boughaleb : *SPIN*, 10(2050015), 2020.

[94] A. Elidrysy, S. Harir, A. Zouhair et Y. Boughaleb : *J. Magn. Magn. Mater.*, 553:169271, 2022.

[95] F. C. SaBarreto, I. P. Fittipaldi et B. Zeks : *Ferroelectrics*, 39:1103, 1981.

[96] T. Kaneyoshi, I. P. Fittipaldi, R. Honmura et T. Manabe : *Phys. Rev. B*, 24:481, 1981.

[97] R. Honmura et T. Kaneyoshi : *J. Phys. C*, 12:3979, 1979.

[98] C. Domb et M. F. Sykes : *J. Math. Phys.*, 2:63, 1961.

[99] Z. Weihong, J. Oitmaa et C. J. Hamer : *J. Phys. A*, 27:5425, 1994.

[100] L. G. Marland : *J. Phys. A*, 14:2047, 1981.

[101] P. D. Beale : *Phys. Rev. Lett.*, 76:78, 1996.

[102] D. Farsal, M. Badia et M. Bennai : *SPIN*, 8:1850010, 2018.

[103] M. F. Zimmer : *Phys. Rev. E*, 47:3950, 1993.

[104] D. Vatansever et E. Vatansever : *J. Magn. Magn. Mater.*, 432:239, 2017.

[105] H. N. Motlagh et G. Rezaei : *J. Magn. Magn. Mater.*, 445:26, 2017.

[106] B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. J. Klemmer et R. W. Chantrell : *Scr. Mater.*, 53:417, 2005.

[107] J. A. Ramos-Guivar, C. A. Tamanaha-Vegas, F. J. Litterst et E. C. Passamani : *Nanomaterials*, 11:1381, 2021.

[108] D. Farsal, M. Snina, M. Badia et M. Bennai : *J. Supercond. Novel Magn.*, 30:2187, 2017.

[109] M. Bochalya et S. Kumar : *J. Appl. Phys.*, 127:055501, 2020.

[110] M. P. Nightingale : *Phys. Lett. A*, 59:486, 1977.

[111] T. Morishita, Y Togarni et K. Tsushima : *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54:37, 1985.

[112] Y. Kamiguchi, Y. Hayakawa et H. Fujimori : *Appl. Phys. Lett.*, 55:1918, 1989.

[113] R. E. Camley et D. R. Tilley : *Phys. Rev. B*, 37:3413, 1988.

[114] J. G. Lepage et R. E. Camley : *Phys. Rev. Lett.*, 65:115, 1990.

[115] Z. Y. Xiao, Z.Y. Quan, W. Zhang, D. Li, H. H. Liu, G. W. Zhou, J. Zhang, F. Zhang, X. Liu, X. H. Xu et M. Z. Wu : *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, 64(8):287511, 2021.

[116] A. El Ghazrani, A. Elidrysy, A. Lahbibi, S. Harir et L. B. Drissi : *Spin*, 12:2250010, 2022.

[117] L. M. Liu, W. Jiang, Z. Wang, H. Y. Guan et A. B. Guo : *J. Magn. Magn. Mat.*, 324(23):4034–4042, 2012.

[118] W. Jiang, X. X. Li, L. M. Liu, J. N. Chen et F. Zhang : *J. Magn. Magn. Mat.*, 353:90–98, 2014.

[119] K. Chen, A. M. Ferrenberg et D. P. Landau : *Phy. Rev. B*, 48:3249, 1993.

[120] H. Chamati et D.V. Shopova : *AIP Conf. Proc.*, 2075, 2019.

[121] J. Govan et Y. K. Gun'ko : *Nanomaterials*, 4:222, 2014.

[122] V. K. Varadan, C. Linfeng et X. Jining : *Nanomedicine : design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems*. John Wiley & Sons, 2008.

[123] L. Wu, A. Mendoza-Garcia, Q. Li et S. Sun : *Chem. Rev.*, 116:10473, 2016.

[124] G. Bahmanrokh, M. Hashim, K. A. Matori, M. Navasery, N. Soltani, P. Vaziri, S. Kanagesan, R. Sabbaghizadeh et M. S. Ezzad Shafie : *J. App. Phy.*, 116(9):093907, 2014.

[125] Y. Wang, Y. Zheng, Z. Zhong, Z. Wang, Y. Liang et P. Wu : *Materials*, 15(7):2581, 2022.

[126] R. Singh et R. Bhateria : *Environ. Geochem. Health.*, 43:2459–2482, 2021.

[127] R. Ghosh Chaudhuri et S. Paria : *Chem. Rev.*, 112(4):2373–2433, 2012.

[128] M. Khatami, H. Q. Alijani, M. S. Nejad et R. S. Varma : *Appl. Sci.*, 8(3):411, 2018.

[129] L. Sun, W. Wu, S. Yang, J. Zhou, M. Hong, X. Xiao, F. Ren et C. Jiang : *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6(2):1113–1124, 2014.

[130] C. Yang, G. Wang, Z. Lu, J. Sun, J. Zhuang et W. Yang : *J. Mater. Chem.*, 15(39):4252–4257, 2005.

[131] L. S. Ganapathe, M. A. Mohamed, R. Mohamad Yunus et D. D. Berhanuddin : *Magnetochemistry*, 6(4):68, 2020.

[132] F. H. Sánchez, P. Mendoza Zélis, M. L. Arciniegas, G. A. Pasquevich et M. B. Fernández van Raap : *Phy. Rev. B*, 95(13):134421, 2017.

[133] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord et J. Nogués : *Nature*, 423(6942):850, 2003.

[134] Ò. Iglesias, X. Batlle et A. Labarta : *Phy. Rev. B*, 72:212401, 2005.

[135] R. F. L. Evans D. Bate, R. W. Chantrell, R. Yanes et O. Chubykalo-Fesenko : *Phy. Rev. B*, 84(9):092404, 2011.

[136] Y. Liu, J. Goebl et Y. Yin : *Chem. Soc. Rev.*, 42(7):2610–2653, 2013.

[137] B. Meyer et F. Croce : *MATERIALS | Nanofibers*. Elsevier, 2009.

[138] C. Okoli, M. Boutonnet, L. Mariey, S. Järås et G. Rajarao : *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86(11):1386, 2011.

[139] A. Saleem, Y. Zhang, M. Usman, M. Haris et P. Li : *Nano Today*, 46:101607, 2022.

[140] M. Waghmare, P. Sonone, P. Patil, V. Kadam, H. Pathan et A. Ubale : *Eng. Sci.*, 5(2):79–87, 2018.

[141] S. D. Oberdick et al. : *Scientific reports*, 8:3425, 2018.

[142] Y. Yüksel, E. Aydiner et H. Polat : *J. Magn. Magn. Mater.*, 323:168–175, 2011.

[143] I. M. L. Billas, A. Chatelain et W. A. de Heer : *Science*, 265:1682, 1994.

[144] H. Wang, P. W. Ma et C. H. Woo : *Phys. Rev. B*, 82:144304, 2010.

[145] S. Jenkins : *Spin dynamics simulations of iridium manganese alloys*. Thèse de doctorat, University of York, 2020.

[146] M. Y. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh et S. L. Dudarev : *Phys. Rev. B*, 81:184202, 2010.

[147] K. Cherifi, C. Dufour, Ph. Bauer, G. Marchal et Ph. Mangin : *Phy. Rev. B*, 44:7733, 1991.

[148] S. Geprägs, A. Kehlberger, F. D. Coletta, Z. Qiu, E. J. Guo, T. Schulz, C. Mix, S. Meyer, A. Kamra, M. Althammer et H. Huebl : *Nat. Commun.*, 7:10452, 2016.

[149] C. D. Stanciu, A. V. Kimel, F. Hansteen, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk et T. Rasing : *Phy. Rev. B*, 73(22):220402, 2006.

[150] S. M. Na, J. H. Yoo, P. K. Lambert et N. J. Jones : *AIP Adv.*, 8:056412, 2018.

[151] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva et A. A. Firsov : *Science*, 306(5696):666–669, 2004.

[152] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram et M. Bhaskaran : *Small*, 11(6):640–652, 2015.

[153] J. Kang, S. Insad et L. B. Drissi : *Comput. Mater. Sci.*, 155:63–68, 2018.

[154] I. Serifi, N. B. J. Kanga, L. B. Drissi et E. H. Saidi : *Superlattices Microstruct.*, 151:106822, 2021.

[155] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin et S. Ciraci : *Phys. Rev. Lett.*, 102(23):236804, 2009.

[156] L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina et O. Fassi-Fehri : *J. Phys : Condens. Matter*, 24(48):485502, 2012.

[157] B. Bentaibi, L. B. Drissi, E. H. Saidi et M. Bousmina : *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 151:107009, 2022.

[158] Z. Ramadan, F. Josos Santos, L. B. Drissi et S. Lounis : *RSC Adv.*, 11:8654–8660, 2021.

[159] F. Z. Zanane, K. Sadki, L. B. Drissi, E. H. Saidi et M. Bousmina : *Mater. Sci. Eng. B*, 286:115982, 2022.

[160] W. Wang, Q. Li, D. Lv, R. Liu, Z. Peng et S. Yang : *Carbon*, 120:313–321, 2017.

[161] I. A. Kovacs et F. Igloi : *Phys. Rev. B*, 82(5):054437, 2010.

[162] K. L. Shi, C. F. Wang et W. Jiang : *Phys. Scr.*, 98(7):075943, 2023.

[163] X. J. Wang et W. Jiang : *Phys. Scr.*, 99(5):055902, 2024.

[164] T. Dietl : *Nat. Mater.*, 9:965–974, 2010.

[165] T. Dietl et H. Ohno : *Rev. Mod. Phys.*, 86:187–251, 2014.

[166] K. Sato et H. K. Yoshida : *Physica B*, 308:904–908, 2006.

[167] D. Milivojevic *et al.* : *Solid State Commun.*, 141(11):641–644, 2007.

[168] H. Drulis, A. Hackemer et L. Folcik : *Solid State Commun.*, 149(31):1266–1268, 2009.

[169] A. El Ghazrani, K. Htoutou, S. Harir et L. B. Drissi : *J. Stat. Mech.*, 2023:033209, 2023.

[170] J. R. V. Pereira, T. M. Tunes, A. S. de Arruda et M. Godoy : *Physica A*, 500(C):265–271, 2018.

[171] A. Elidrysy, S. Harir, A. Zouhair et Y. Boughaleb : *J. Supercond. Nov. Magn.*, 35(12):2407–2415, 2022.

[172] K. L. Shi, Z. Wang et W. Jiang : *J. Mater. Sci.*, 58(18):7620–7641, 2023.

[173] B. Nmaila, A. Kadiri, A. Arbaoui, L. B. Drissi, R. A. Laamara et K. Htoutou : *Chin. J. Phys.*, 79:362, 2022.

[174] M. Yang, F. Wang, J. Q. Lv, B. C. Li et W. Wang : *Physica B*, 638:413954, 2022.

[175] Y. Yüksel, E. Vatansever et H. Polat : *J. Phys. : Condens. Matter*, 24(43):436004, 2012.

[176] A. Arbaoui, K. Htoutou, L. B. Drissi et R. A. Laamara : *J. Supercond. Nov. Magn.*, 34(12):3413–3423, 2021.

[177] A. Bobák, F. O. Abubrig et T. Balcerzak : *Phys. Rev. B*, 68(22):224405, 2003.

[178] M. Žukovič et A. Bobák : *J. Magn. Magn. Mater.*, 322(21):2868–2873, 2010.

[179] N. De La Espriella, G. M. Buendía et J. C. Madera : *J. Phys. Commun.*, 2(2):025006, 2018.

[180] Y. I. Dublynech : *Phys. Rev. B*, 71(1):012411, 2005.

[181] N. De La Espriella, C. A. Mercado et G. M. Buendía : *J. Magn. Magn. Mater.*, 417:30–36, 2016.

[182] O. Canko et M. Keskin : *Phys. Lett. A*, 320(1):22–27, 2003.

[183] C. A. Mercado, N. De La Espriella et L. C. Sánchez : *J. Magn. Magn. Mater.*, 382:288–295, 2015.

[184] P. B. Chakraborty, P. Henelius, H. Kjønsberg, A. W. Sandvik et S. M. Girvin : *Phys. Rev. B*, 70(14): 144411, 2004.

[185] N. Tsushima, Y. Honda et T. Horiguchi : *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66(11):3053–3062, 1997.

[186] V. Franco, A. Conde, D. Sidhaye, B. L. V. Prasad, P. Poddar, S. Srinath, M. H. Phan et H. Srikanth : *J. Appl. Phys.*, 107:09A902, 2010.

[187] J. T. Dehn, R. E. Newnham et L. N. Mulay : *J. Chem. Phys.*, 49(7):3201–3203, 1968.

[188] V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov, V. V. Khovaylo, S. V. Taskaev et P. Entel : *Int. J. Refrig.*, 37:273–280, 2014.

[189] P. Poddar, S. Srinath, J. Gass, B. L. V. Prasad et H. Srikanth : *J. Phys. Chem. C*, 111(38):14060–14066, 2007.

Résumé

La réfrigération magnétique présente une technologie compacte, silencieuse et efficiente pour la production du froid. Néanmoins, des défis majeurs restent à relever en la matière, notamment ceux liés à la disponibilité de matériaux ayant un effet magnétocalorique (EMC) géant, à la source du champ magnétique et à la conception du système de réfrigération. À cet égard, nous avons contribué, au cours de cette thèse, à l'investigation des propriétés magnétiques des systèmes cœur-coquille en nous appuyant sur les modèles de spin d'Ising et de Heisenberg en effectuant des simulations Monte Carlo. Nous avons abouti à ce que ces systèmes présentent des propriétés étonnantes, telles que le phénomène de compensation et l'existence de divers types de comportements dans la nomenclature de Néel. Nous avons également évalué les propriétés thermodynamiques et magnétocaloriques de ces systèmes. Après avoir tracé les diagrammes de l'état fondamental, nous avons procédé au calcul de la variation isotherme de l'entropie, qui présente la caractéristique principale pour évaluer l'EMC, là où on a trouvé que cette grandeur présente des valeurs maximales étalées sur de larges intervalles de températures. Nous avons évalué également l'influence de l'interaction d'échange à l'interface et du champ cristallin sur les grandeurs calculées. Ainsi, nos résultats ont contribué à l'investigation et à l'évaluation des performances des matériaux magnétiques de type cœur-coquille pour leur application en réfrigération magnétique.

Mots-clefs : Simulation Monte Carlo, nanoparticules magnétiques cœur-coquille, modèle d'Ising, modèle de Heisenberg, diagrammes de phases magnétiques, effet magnétocalorique, réfrigération magnétique

Abstract

Magnetic refrigeration offers a compact, quiet and efficient technology for cold production. Nevertheless, major challenges remain in this field, including those related to the availability of materials with a giant magnetocaloric effect (MCE), the source of the magnetic field and the design of the refrigeration system. In this respect, we have contributed during this thesis to the investigation of the magnetic properties of core-shell systems based on Ising and Heisenberg spin models by performing Monte Carlo simulations. We found that these systems exhibit surprising properties, such as the phenomenon of compensation and the existence of various types of behavior in the Néel nomenclature. We also evaluated the thermodynamic and magnetocaloric properties of these systems. After plotting the ground-state diagrams, we proceeded to calculate the isothermal variation of entropy, the main feature for evaluating the MCE, where this quantity was found to exhibit maximum values spread over wide temperature intervals. We have also evaluated the influence of the exchange interaction at the interface and the crystal field on the calculated quantities. Our results have thus contributed to the investigation and evaluation of the performances of core-shell magnetic materials for their application in magnetic refrigeration.

Keywords: Monte Carlo Simulation, Core-shell magnetic nanoparticles, Ising model, Heisenberg model, Magnetic phase diagrams, Magnetocaloric effect, Magnetic refrigeration.