

Étude des propriétés électroniques, magnétiques et
magnétocaloriques des matériaux La_2MnBO_6 ($B = \text{Ni, Ru, Co, Fe}$) et LaAMnFeO_6 ($A = \text{Ba, Sr, Ca}$) et de leur potentiel pour
la réfrigération magnétique

par

Chloé Gauvin-Ndiaye

Mémoire présenté au département de physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 15 juillet 2019

Le 15 juillet 2019

le jury a accepté le mémoire de Madame Chloé-Aminata Gauvin-Ndiaye dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur André-Marie Tremblay
Directeur de recherche
Département de physique

Professeur Patrick Fournier
Membre interne
Département de physique

Professeur David Sénéchal
Président rapporteur
Département de physique

Sommaire

La réfrigération traditionnelle par compression de vapeur nécessite l'utilisation de réfrigérants nocifs pour l'environnement. La réfrigération magnétique pourrait être plus abordable, meilleure pour l'environnement et plus efficace que la réfrigération traditionnelle. Toutefois, cette technologie requiert des matériaux ayant plusieurs propriétés très spécifiques. L'étude de nouveaux matériaux pour la réfrigération magnétique est un domaine de recherche actif. De plus, les progrès dans les méthodes de calcul numérique de la structure électronique permettent aujourd'hui d'étudier théoriquement de nouveaux matériaux avant de les synthétiser en laboratoire.

Ce mémoire porte sur l'étude de plusieurs matériaux avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le but de déterminer s'ils sont de bons candidats pour la réfrigération magnétique. D'abord, les matériaux $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ sont étudiés afin de vérifier que l'approche théorique permet de reproduire efficacement les résultats expérimentaux. Ces matériaux ferromagnétiques et isolants ont déjà retenu l'attention en raison de leurs propriétés magnétocaloriques intéressantes, mais leur température de Curie n'est pas suffisamment élevée pour qu'ils puissent être utilisés dans des applications domestiques. Ensuite, le matériau similaire $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ est étudié. Les calculs de DFT permettent de comprendre pourquoi ce matériau est antiferromagnétique plutôt que ferromagnétique. Cette compréhension des propriétés de $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ mène finalement à l'étude de nouveaux matériaux : $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$, LaBaMnFeO_6 , LaSrMnFeO_6 et LaCaMnFeO_6 . Les calculs de structure électronique et l'étude des propriétés magnétocaloriques de ces matériaux permettent de prédire que LaBaMnFeO_6 et LaSrMnFeO_6 pourraient être de bons candidats pour la réfrigération magnétique à température pièce.

Mots-clés : Réfrigération magnétique, effet magnétocalorique, doubles perovskites, théorie de la fonctionnelle de la densité, Monte-Carlo

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon superviseur André-Marie Tremblay. Travailler avec vous a évidemment été enrichissant sur le plan des connaissances scientifiques, mais également sur le plan personnel. Je me sens très chanceuse d'avoir pu travailler avec vous pendant ma maîtrise, car vous êtes une personne très inspirante et motivante. Je vous remercie d'avoir eu confiance en moi (plus que je n'ai confiance en moi-même) et de m'avoir poussée à entreprendre des projets enrichissants et stimulants. Si j'ai choisi de poursuivre mes études en physique, c'est en grande partie grâce à vous, à votre enthousiasme, et à votre patience. Merci également aux membres de mon comité de suivi, David Sénéchal et Patrick Fournier, pour leur lecture de ce mémoire.

Je remercie également Reza Nourafkan, qui a été d'un support incroyable depuis que j'ai rejoint le groupe. Thank you for your patience and your help. I am grateful for all the time you spent helping me and answering my questions. You taught me a lot about physics, but you also taught me so much about research, hard work, and about not giving up.

Mon projet de maîtrise a été grandement enrichi par les conversations que j'ai eues avec Patrick Fournier, Naima Brahiti, Mohamed Balli et Mohammad Abbasi Eskandari. Votre enthousiasme et votre compréhension particulière des matériaux et des aspects expérimentaux ont aidé à ancrer ce projet dans la réalité. Je tiens également à remercier Thomas Baker et Yan Wang, avec qui j'ai eu plusieurs conversations qui ont permis l'avancement de ce projet. De même, merci aux membres du groupe d'André-Marie Tremblay que j'ai eu la chance de côtoyer pendant ma maîtrise. Je dois également souligner que ce projet a été rendu possible grâce à l'appui financier du CRSNG, du FRQNT et de l'Institut Quantique.

Finalement, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour votre support. Je remercie particulièrement ma mère, qui a toujours été prête à m'écouter dans mes moments de doutes et de remise en question.

Table des matières

Sommaire	i
1 Introduction	1
1.1 Brève histoire de la réfrigération traditionnelle	1
1.2 Débuts de la réfrigération magnétique : applications cryogéniques et gadolinium . .	4
1.3 Réfrigération magnétique à température ambiante	5
1.4 État des lieux : progrès et défis	7
1.5 Plan du mémoire	8
2 Théorie de la réfrigération magnétique	9
2.1 Effet magnétocalorique	9
2.2 Thermodynamique de la réfrigération magnétique	11
2.2.1 Cycle de Carnot et autres cycles thermodynamiques	11
2.2.2 Variation isotherme de l'entropie	11
2.2.3 Variation adiabatique de la température	13
2.3 Matériaux pour la réfrigération magnétique	14
2.3.1 Autres propriétés nécessaires pour la réfrigération magnétique	15
2.3.2 Métriques d'évaluation du potentiel pour la réfrigération magnétique	15
2.3.3 Matériaux traditionnels : avantages et inconvénients	17
2.3.4 Doubles pérovskites $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$: intérêt expérimental	18
3 Méthodologie	22
3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	22
3.1.1 Motivation : le problème à N corps	22
3.1.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	25
3.1.3 Approche de Kohn-Sham	27
3.1.4 Méthode utilisée dans ce projet	29
3.1.5 Interactions électroniques fortes : limitations et solutions	29
3.2 Calcul des propriétés magnétocaloriques	30
3.2.1 Modèle de Ising en champ moyen	30

3.2.2	Ajout d'un champ magnétique externe	33
3.2.3	Obtention des paramètres du modèle d'Ising par les calculs ab initio	34
3.2.4	Évaluation de la variation d'entropie isotherme et de la variation adiabatique de la température	36
4	Justification de la méthode : $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$, $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$	38
4.1	$\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$	38
4.1.1	Propriétés électroniques, magnétiques et structurales : GGA	39
4.1.2	Effet de U : GGA+U	42
4.1.3	Comparaison avec l'expérience	43
4.2	$\text{La}_2\text{MnFeO}_6$	44
4.2.1	Propriétés électroniques, magnétiques et structurales	44
4.2.2	Effet de U	45
4.2.3	Distortions cristallines et effet de l'angle Mn-O-Fe	49
4.3	Évaluation de la température de Curie	52
5	Étude de nouveaux matériaux : $\text{La}A''\text{MnFeO}_6$ ($A''=\text{Ba, Sr, Ca}$) et $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$	55
5.1	État fondamental prédit par les calculs ab initio : $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$	56
5.2	État fondamental prédit par les calculs ab initio : $\text{La}A''\text{MnFeO}_6$ ($A''=\text{Ba, Sr, Ca}$)	59
5.2.1	Optimisation de la structure cristalline	59
5.2.2	Propriétés de l'état fondamental	61
5.2.3	Évaluation de la température de Curie	61
5.2.4	Considérations expérimentales	65
6	Étude des propriétés magnétocaloriques	67
6.1	Justification de l'approche théorique : $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$	67
6.1.1	Aimantation en fonction de la température et du champ magnétique	67
6.1.2	Variation de l'entropie en fonction de la température et du champ magnétique	69
6.1.3	Contribution magnétique à la variation adiabatique de la température	70
6.1.4	Borne inférieure de la variation adiabatique de la température à l'aide de la limite de Dulong-Petit	73
6.2	Application de la méthode aux autres matériaux	73
6.2.1	Variation isotherme de l'entropie	73
6.2.2	Variation adiabatique de la température	75
6.2.3	Évaluation de figures de mérite	75
6.3	Résumé : discussion du potentiel pour la réfrigération magnétique de LSMFO et LBMFO	78
7	Conclusion	80

A Propriétés électroniques, structurales et magnétiques des matériaux étudiés	83
A.1 $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$	84
A.1.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique	84
A.2 $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$	86
A.2.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique	86
A.3 $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$	88
A.3.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique (GGA) et antiferromagnétique (GGA+U)	88
A.4 LaBaMnFeO_6	90
A.4.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique	90
A.5 LaSrMnFeO_6	92
A.5.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique	92
A.6 LaCaMnFeO_6	94
A.6.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique	94
Bibliographie	95

Liste des tableaux

1.1	Propriétés de certaines classes de réfrigérants	3
3.1	Ordres magnétiques pour le calcul des constantes d'échange	35
4.1	Distortion Jahn-Teller dans les structures optimisées : LMNO, LMCO et LMFO	46
4.2	Distortion Jahn-Teller dans les structures expérimentales de quatre matériaux.	46
4.3	Structures utilisées pour l'étude de l'effet de l'angle Mn-O-Fe dans LMFO.	49
4.4	Facteurs de tolérance : LMNO, LMCO et LMFO.	51
4.5	Interactions d'échange : LMNO, LMCO et LMFO	53
4.6	Énergie de l'état AFM6 et validité des constantes d'échange pour LMNO, LMCO et LMFO	53
4.7	Températures de transition théoriques : LMNO, LMCO et LMFO	54
5.1	Occupation des orbitales Ru-4 <i>d</i> dans LMRO	58
5.2	Structures optimisées : LA''MnFeO ₆	60
5.3	Interactions d'échange : LAMFO (A =Ba, Sr et Ca)	64
5.4	Énergie de l'état AFM6 et validité des constantes d'échange pour LAMFO (A =Ba, Sr et Ca).	64
5.5	Températures de Curie théoriques : LBMFO, LSMFO et LCMFO	65
6.1	Chaleur spécifique calculée avec la loi de Dulong-Petit	75
A.1	Paramètres de structure optimisés de LMNO.	84
A.2	Occupation partielle des orbitales <i>d</i> dans LMNO.	84
A.3	Moment magnétique dans LMNO.	85
A.4	Paramètres de structure optimisés de LMCO.	86
A.5	Occupation partielle des orbitales <i>d</i> dans LMCO.	86
A.6	Moment magnétique dans LMCO.	87
A.7	Paramètres de structure optimisés de LMFO.	88
A.8	Occupation partielle des orbitales <i>d</i> dans LMFO.	88
A.9	Moment magnétique dans LMFO.	89

A.10 Paramètres de structure optimisés de LBMFO.	90
A.11 Occupation partielle des orbitales d dans LBMFO.	90
A.12 Moment magnétique dans LBMFO.	91
A.13 Paramètres de structure optimisés de LSMFO.	92
A.14 Occupation partielle des orbitales d dans LSMFO.	92
A.15 Moment magnétique dans LSMFO.	93
A.16 Paramètres de structure optimisés de LCMFO.	94
A.17 Occupation partielle des orbitales d dans LCMFO.	94
A.18 Moment magnétique dans LCMFO.	95

Table des figures

2.1	Effet magnétocalorique	10
2.2	Cycle de Carnot	12
2.3	Corrélation entre la figure de mérite RCP_{max} et $\dot{E}x_Q$	17
2.4	ΔS et ΔT_{ad} obtenues expérimentalement pour Gd et $Gd_5Ge_2Si_2$	18
2.5	Structure cristalline d'un double pérovskite.	19
2.6	Aimantation en fonction de la température pour LMNO, LMCO et LMFO.	20
2.7	ΔS et ΔT_{ad} obtenues expérimentalement pour LMCO.	21
3.1	Modèle de Ising en champ moyen	30
4.1	Densités d'états de LMNO, LMCO et LMFO.	40
4.2	Super-échange dans LMNO.	41
4.3	Super-échange dans LMCO.	42
4.4	Distortion Jahn-Teller.	47
4.5	Super-échange dans LMFO.	48
4.6	Effet de l'angle Mn-O-Fe sur l'état fondamental de LMFO.	50
5.1	Densité d'états de LMRO et mécanisme de super-échange.	57
5.2	Facteur de tolérance et groupe d'espace.	60
5.3	Densités d'états de LBMFO, LSMFO et LCMFO.	62
5.4	Mécanisme de super-échange dans $LaAMnFeO_6$ ($A = Ba, Sr$ et Ca).	63
6.1	Variation de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique pour LMNO.	68
6.2	Variation isotherme de l'entropie pour LMNO.	69
6.3	Valeur maximale de la variation isotherme de l'entropie pour LMNO.	70
6.4	Contribution magnétique à la chaleur spécifique.	72
6.5	Chaleur spécifique expérimentale de LMCO.	72
6.6	Variation isotherme de l'entropie pour LBMFO et LSMFO.	74
6.7	Variation adiabatique de la température pour LBMFO et LSMFO.	76

6.8	Figures de mérites évaluées pour LBMFO et LSMFO.	77
6.9	Variation moyenne en température de l'entropie <i>TEC</i> pour LBMFO et LSMFO.	78
7.1	Recherche de matériaux par l'informatique de matériaux et l'apprentissage automatique.	81

Publications

Les travaux présentés dans ce mémoire ont mené à trois publications :

C. Gauvin-Ndiaye, T. E. Baker, P. Karan, É. Massé, M. Balli, N. Brahiti, M. A. Eskandari, P. Fournier, A.-M. S. Tremblay et R. Nourafkan. Phys. Rev. B 98, 125132 (2018). doi :10.1103/PhysRevB.98.125132.

C. Gauvin-Ndiaye, A.-M. S. Tremblay et R. Nourafkan. Phys. Rev. B 99, 125110 (2019). doi :10.1103/PhysRevB.99.125110.

N.Brahiti, M. Abbasi Eskandari, M.Balli, **C. Gauvin-Ndiaye**, R. Nourafkan, A.-M. S. Tremblay, P.Fournier, arxiv : 1810.11356 (soumis).

Chapitre 1

Introduction

À son introduction à grande échelle dans les années 1900, la réfrigération domestique par compression de vapeur a révolutionné la façon dont la nourriture est conservée et distribuée. Depuis, les applications de la réfrigération se sont étendues à de nombreux autres secteurs tels que l'air climatisé et les systèmes de réfrigération dans les véhicules. La réfrigération sous toutes ses formes compte de nos jours pour près de 20% de la consommation d'énergie au niveau mondial. [1] Dans le contexte actuel, la question des impacts environnementaux de cette technologie est inévitable. Cette introduction présente une histoire non-exhaustive de la réfrigération traditionnelle ainsi que les défis environnementaux qui l'accompagnent. Nous aborderons ensuite la réfrigération magnétique comme solution aux problèmes posés par la réfrigération par compression de vapeur. Ces éléments historiques motivent le projet de recherche dont les résultats seront présentés dans les chapitres suivants de ce mémoire.

1.1 Brève histoire de la réfrigération traditionnelle

Les premières applications de la réfrigération mécanique commerciale sont apparues dans les années 1880. Ces premiers réfrigérateurs mécaniques, qui fabriquaient de la glace de façon commerciale, étaient d'abord destinés aux brasseries. La fabrication de la glace était une solution aux problèmes sanitaires posés par la collecte de glace naturelle. Les réfrigérateurs à compression de vapeur ont remplacé les machines à glace dans le milieu industriel au début du 20ème siècle. [2] Cette technologie nécessite l'emploi de réfrigérants, des substances qui sont successivement liquéfiées et gazéifiées afin de permettre la réfrigération. La technologie s'est par la suite étendue au grand public. Dans les années 1950, aux États-Unis, plus de 80% des foyers possédaient un réfrigérateur domestique. [2]

Même si la commercialisation des réfrigérateurs a commencé vers la fin du 19^{ème} siècle, la première machine à compression de vapeur utilisant des réfrigérants date plutôt des années 1830. Pendant une centaine d'années, les réfrigérants utilisés étaient des solvants accessibles et disponibles : l'ammoniac, le dioxyde de carbone, l'eau, et même le propane. [3,4] Ces réfrigérants étaient choisis parce qu'ils permettaient d'atteindre le but final : la réfrigération. Toutefois, ils étaient généralement toxiques, inflammables, et parfois même explosifs. [4] En particulier, le chlorométhane était un réfrigérant populaire au début des années 1900. Il a été lié à une trentaine de cas d'intoxication à la suite de fuites en 1929 seulement, dont une dizaine ont mené à des décès au cours de cette même année. [5]

Les premiers gaz chlorofluorocarbonés (CFCs) ont été développés en 1928 par Thomas Midgley Jr. afin de répondre au problème de la distribution à grande échelle des réfrigérateurs domestiques. Ces réfrigérants présentaient l'avantage non-négligeable d'être non-toxiques et non-inflammables, en plus d'avoir une grande stabilité chimique. Le développement de réfrigérateurs utilisant les CFCs était motivé par la nécessité de faire un appareil durable et sécuritaire. [6] En 1987, toutefois, les CFCs et d'autres substances ayant un fort potentiel de déplétion ozonique (PDO) ont été bannis par le protocole de Montréal. [7] Le but de ce protocole était de diminuer de 50% les niveaux de consommation des CFCs par rapport aux niveaux de 1986 en 1998. Depuis, plusieurs amendements ont été faits au protocole afin de réglementer la consommation d'autres substances. Notons que ce protocole a été d'une efficacité remarquable, surtout en comparaison à d'autres protocoles environnementaux comme le protocole de Kyoto. [4]

Le protocole de Montréal a motivé l'utilisation accrue de réfrigérants ayant un faible potentiel de déplétion ozonique (PDO), les gaz hydrochlorofluorocarbonés (HCFCs), et de réfrigérants ayant un PDO nul, les gaz hydrofluorocarbonés (HFCs). Toutefois, si le PDO de ces réfrigérants est plus faible que celui des CFCs, ils sont d'importants gaz à effet de serre. [3,8] À l'époque de la première signature du protocole de Montréal, cet aspect des HCFCs et des HFCs n'avait pas été pris en considération puisque la priorité était de régler le problème de la déplétion de la couche d'ozone. En 2016, toutefois, les HFCs ont été ajoutés au protocole de Montréal en raison de leur contribution au réchauffement climatique. [7] Le tableau 1.1 liste le potentiel de déplétion ozonique (PDO) et le potentiel de réchauffement global (PRG) de ces trois classes de réfrigérants.

Aujourd'hui, les réfrigérants naturels comme l'ammoniac, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures sont perçus comme étant la meilleure solution aux problèmes environnementaux posés par les réfrigérants synthétiques. [8] Toutefois, ces réfrigérants ont d'autres inconvénients, comme leur toxicité et leur inflammabilité. La question de l'efficacité énergétique est également importante, puisque les systèmes opérant avec ces réfrigérants sont généralement moins efficaces que les systèmes utilisant les réfrigérants synthétiques. [4] Rappelons que la réfrigération représente déjà près de 20% de la consommation mondiale en énergie. Des systèmes moins efficaces nécessitent une consommation accrue, et la production d'énergie est elle-même un enjeu environnemental. Le

Réfrigérant	PDO	PRG ₁₀₀	Temps de vie atmosphérique (années)	Autres considérations
CFCs	0,73 - 1	5000 - 10300	50 - 100	Régis par le protocole de Montréal
HCFCs	0,01 - 0,1	800-2070	1-18	Régis par le protocole de Montréal
HFCs	0	150-12500	1-228	Régis par le protocole de Montréal
Ammoniac	0	< 1	-	Incompatible avec les appareils actuels, toxique, inflammable, bonne efficacité.
Autres réfrigérants naturels	0	1 - 20	-	Compatibles avec les appareils actuels, toxiques, inflammables et explosifs, efficacité généralement faible.

TABLEAU 1.1 Propriétés des principales classes de réfrigérants et considérations. [4,9] Le PDO est le potentiel de déplétion ozonique et est calculé par rapport à celui du CFC-11, dont le PDO est de 1. Le PRG₁₀₀ est le potentiel de réchauffement global calculé sur une durée 100 ans par rapport à celui du CO₂, dont le PRG₁₀₀ est de 1. Les CFCs, HCFCs et HFCs sont réglementés par le protocole de Montréal. La date limite de la fin de leur consommation dépend de leur classe et varie selon les pays. [7]. La catégorie "autres réfrigérants naturels" comprend le CO₂, l'eau et les hydrocarbures (HCs) comme le propane.

tableau 1.1 présente quelques réfrigérants proposés comme alternative aux CFCs, HCFCs et HFCs ainsi que les considérations qui leur sont associées.

Pour toutes ces raisons, il semble qu'aucun réfrigérant actuel ne soit idéal. [4] C'est dans ce contexte que des alternatives à la réfrigération traditionnelle semblent de plus en plus intéressantes. La réfrigération calorique, basée sur les effets magnétocaloriques, électro-caloriques, élasto-caloriques et baro-caloriques, est vue comme une solution potentielle puisqu'elle ne requiert pas l'utilisation de réfrigérants traditionnels, mais plutôt de matériaux solides. [1]

1.2 Début de la réfrigération magnétique : applications cryogéniques et gadolinium

L'effet magnétocalorique a été découvert expérimentalement et décrit théoriquement pour la première fois par Pierre Weiss et Auguste Piccard en 1917. [10] Weiss et Piccard désiraient étudier l'aimantation du nickel de façon précise en fonction du champ magnétique et de la température. Cette étude était faite en lien avec la théorie du champ moléculaire pour le ferromagnétisme développée par Weiss. Leur découverte de l'effet magnétocalorique a été accidentelle, tel que le décrit Pierre Weiss lui-même :

Nous en étions à l'observation de ces isothermes, lorsqu'il s'est présenté un phénomène imprévu qui avait l'apparence de quelque erreur expérimentale d'origine inconnue. Chaque fois qu'on fermait le courant de l'aimant ou qu'on le coupait, il se produisait un mouvement de l'index lumineux du galvanomètre des températures. Ce mouvement paraissait assez brusque. [...] Ce phénomène était notable : il se traduisait par un écart de 2 centimètres et même plus sur l'échelle des températures et revenait à une variation de température allant jusqu'à 7 dixièmes de degré.

Pendant trois semaines, nous avons cherché sans succès à nous expliquer ce phénomène, partagés entre des sentiments divers. Nous songions ou bien à abandonner cette méthode dans laquelle se cachait une cause d'erreur irritante qui, dépassant les erreurs acceptables, menaçait de tout compromettre, ou bien à continuer à tout hasard avec le vague espoir que les choses s'expliqueraient un jour. [...] Par un calcul faisant intervenir le champ moléculaire, j'ai trouvé qu'il devait effectivement y avoir échauffement par l'aimantation, refroidissement par la désaimantation et que l'ordre de grandeur était celui que l'expérience avait donné. Dorénavant il ne s'agissait plus de rechercher une cause d'erreur, mais d'étudier un phénomène nouveau. [11]

Ils ont ainsi observé qu'il est possible de changer la température d'un échantillon de nickel en appliquant ou en retirant un champ magnétique. En remarquant que le changement de température était réversible sous l'effet du champ magnétique, et en constatant que l'effet était plus grand près de la température de Curie du matériau, Weiss et Piccard ont effectivement découvert l'effet magnétocalorique. [12] La théorie de l'effet magnétocalorique et son application à la réfrigération magnétique sont présentées au chapitre 2.

Les premières applications de l'effet magnétocalorique à la réfrigération sont apparues une dizaine d'années après la découverte de Weiss et Piccard. Ces applications relevaient du domaine cryogénique et ont été motivées par la proposition théorique de l'effet magnétocalorique dans les sels paramagnétiques à des températures très basses, faite parallèlement par Debye (1926) [12] et Giaque (1927) [13]. En 1933, Giaque et MacDougall ont montré expérimentalement que des températures en dessous de 1 K étaient atteignables par la désaimantation adiabatique dans le sel paramagnétique $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. [14]

Si les applications cryogéniques de l'effet magnétocalorique se sont multipliées à partir des années 1930, il a fallu attendre 1976 pour que le phénomène soit considéré pour des applications à température ambiante. [15] Cette année-là, un article de Brown a présenté les propriétés magnétocaloriques du gadolinium autour de sa température de Curie $T_C = 293$ K. De plus, il faisait également état d'un prototype de réfrigérateur magnétique fonctionnant avec ce matériau. [16] Il s'agit de la première application de l'effet magnétocalorique à la température ambiante. Le gadolinium est le premier matériau ferromagnétique dont la température de Curie est près de 300 K à avoir été découvert, en 1935. [15] Sa découverte précède ainsi son utilisation pour la réfrigération magnétique d'une quarantaine d'années, même si les applications cryogéniques des sels paramagnétiques étaient déjà connues.

1.3 Réfrigération magnétique à température ambiante

Dans son article de 1976, Brown présente une liste des températures de Curie de matériaux ferromagnétiques basés sur les terres rares. Il note déjà que le gadolinium est le matériau le plus prometteur pour la réfrigération magnétique à température ambiante. Il soulève tout de même la question des matériaux ferromagnétiques basés sur les métaux de transitions, se demandant si leur plus faible coût peut compenser leurs plus faibles performances magnétocaloriques. [16] La recherche de nouveaux matériaux pour la réfrigération magnétique a réellement débuté en 1997 avec la découverte de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, dont les propriétés magnétocaloriques ont été qualifiées de "géantes". [17] Notons toutefois que sa température de Curie est de 276 K, que ce matériau est un métal et que le gadolinium est très coûteux : même si ses propriétés magnétocaloriques sont beaucoup plus importantes que les matériaux étudiés auparavant, il est tout de même peu adéquat

pour des applications commerciales. La découverte de l'effet magnétocalorique géant de $Gd_5Si_2Ge_2$ a motivé la recherche de nouveaux matériaux ayant des propriétés magnétocaloriques similaires, mais pouvant être utilisés commercialement. [12]

En plus de chercher à améliorer les performances des réfrigérateurs magnétiques en étudiant de nouveaux matériaux, une partie de la recherche s'est dirigée vers le développement de nouveaux modèles de réfrigérateurs. Différents types de cycles de réfrigération ont ainsi été élaborés. Nous ne nous attarderons pas ici aux détails des différents types d'appareils. La référence [18] donne toutefois une revue récente et complète de plusieurs cycles thermodynamiques utilisés en réfrigération magnétique.

Plus tôt, nous avons abordé les défis environnementaux posés par la réfrigération traditionnelle par compression de vapeur. Il est ici intéressant de mentionner que la réfrigération magnétique pourrait en théorie être une solution à ces problèmes.

Tout d'abord, la réfrigération magnétique ne nécessite pas l'usage des gaz réfrigérants utilisés en réfrigération traditionnelle. Il s'agit ainsi d'une technologie sans émission directe de gaz à effet de serre. Évidemment, l'électricité utilisée par un réfrigérateur magnétique peut provenir de sources non-renouvelables et ainsi produire des gaz à effet de serre de façon indirecte. La réfrigération magnétique a toutefois le potentiel d'être plus efficace sur le plan énergétique que la réfrigération traditionnelle. L'avantage de la réfrigération magnétique s'accroît davantage lorsque l'on considère le virage vers des appareils qui utilisent des réfrigérants naturels en substitution aux réfrigérants synthétiques plus efficaces. Ainsi, du point de vue environnemental, la réfrigération magnétique est moins dommageable que la réfrigération par compression de vapeur. [1]

Ensuite, la réfrigération magnétique présente d'autres avantages par rapport à la réfrigération traditionnelle. Elle est entre autres silencieuse et plus compacte. De plus, elle est basée sur l'utilisation de matériaux solides qui peuvent être récupérés ou réutilisés. [1]

Enfin, comme nous l'avons mentionné plus tôt, plusieurs réfrigérants naturels vus comme remplaçants potentiels des HCFCs et HFCs utilisés présentement sont toxiques, inflammables ou explosifs. La réfrigération magnétique ne compromet pas la sécurité au profit de la protection de l'environnement, ou vice-versa. [1,4]

1.4 État des lieux : progrès et défis

Si la question des réfrigérants semble avoir frappé un mur au cours des dernières années [3,4,19], l'étude de matériaux pour la réfrigération magnétique prend de l'essor. [15] Cet intérêt marqué n'est pas limité au monde académique : plusieurs entreprises s'intéressent également à la réfrigération magnétique. Certaines d'entre elles sont entièrement dédiées au développement et à la commercialisation d'un réfrigérateur magnétique domestique, comme Camfridge et Cooltech Applications.

Malgré cet intérêt industriel, la réfrigération magnétique ne remplacera pas la réfrigération traditionnelle dans un futur immédiat. La réfrigération magnétique rencontre en effet un problème similaire à la réfrigération traditionnelle : l'une requiert le développement de matériaux ferromagnétiques peu coûteux, et l'autre le développement de réfrigérants non-toxiques, efficaces et peu dommageables pour l'environnement. Le développement de matériaux durables, abordables et performants est l'un des principaux défis liés à la réfrigération magnétique. Plusieurs familles de matériaux ont été explorées depuis la découverte de l'effet magnétocalorique géant dans $Gd_5Si_2Ge_2$. Par exemple, au début des années 2000, des équipes se sont intéressées aux matériaux de la famille $La(Fe,Si)_{13}$. La température de Curie de ces matériaux peut être ajustée en changeant la concentration relative de Fe et Si ou par substitution chimique. Toutefois, ces matériaux sont métalliques et donc peu adaptés à des applications commerciales. [15]

Les manganites de type $R_{1-x}M_xMnO_3$ ($R=La, Nd, Pr$ et $M=Ca, Sr, Ba$, etc.) ont également attiré l'attention dans le domaine de la réfrigération magnétique puisqu'ils permettent d'éviter plusieurs problèmes posés par les matériaux discutés précédemment. Notamment, ces oxydes sont des isolants et présentent des transitions magnétiques de deuxième ordre, sans hystérèse. [20] Leur principal désavantage est que leurs propriétés magnétocaloriques sont plus faibles que celles des matériaux discutés précédemment, puisque le moment magnétique du Mn est dilué dans le reste du matériau. [15]

Plus récemment, les doubles pérovskites La_2MnNiO_6 et La_2MnCoO_6 ont été proposés comme alternative aux alliages de Gd puisqu'ils sont plus durables et économiques que ces derniers. [21,22] Ces matériaux ont retenu l'attention non seulement en raison de leurs propriétés intéressantes, mais également parce qu'il est possible de les ajuster selon les conditions de croissance. [23] Ils présentent plusieurs autres avantages : grande résistivité électrique, stabilité chimique, prix abordable, facilité de synthèse. En outre, la présence de deux éléments magnétiques dans les doubles pérovskites permet d'envisager des moments magnétiques plus forts dans ces matériaux que dans les manganites $R_{1-x}M_xMnO_3$. Leurs températures de Curie sont toutefois de 280K et 226K respectivement, ce qui n'est pas suffisamment élevé pour des applications domestiques. [21,24]

1.5 Plan du mémoire

Cet état des lieux nous mène finalement aux résultats qui seront décrits dans ce mémoire. Le développement des méthodes de calcul *ab initio* permet aujourd'hui d'étudier théoriquement et de façon réaliste la structure électronique de matériaux cristallins. En particulier, la théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée pour étudier les propriétés de matériaux existants et pour concevoir de nouveaux matériaux. [25,26]

Dans ce mémoire, la théorie de la fonctionnelle de la densité est d'abord utilisée afin de vérifier s'il est possible de reproduire les propriétés des matériaux $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ obtenues expérimentalement. Les résultats de ces calculs sont présentés au chapitre 4. Dans ce même chapitre, un troisième matériau est discuté, soit $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$. Nous avons montré qu'il s'agit d'un antiferroaimant, contrairement aux deux matériaux précédents. La compréhension des propriétés de $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ nous mène au chapitre 5, où nous discuterons quatre matériaux proposés en alternative à $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$. Nous identifierons deux matériaux dont les propriétés sont intéressantes pour la réfrigération magnétique. Les propriétés magnétocaloriques de ces deux matériaux ainsi que celles de $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ sont étudiées plus en détail au chapitre 6 par le biais de calculs en champ moyen.

Avant de présenter tous ces résultats théoriques, toutefois, la théorie de la réfrigération magnétique sera détaillée au chapitre 2. La théorie de la fonctionnelle de la densité et d'autres éléments de méthodologie seront ensuite introduits au chapitre 3.

Théorie de la réfrigération magnétique

2.1 Effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique décrit le changement de température présenté par certains matériaux sous l'effet de la variation d'un champ magnétique externe. De façon générale, l'entropie totale S_{Tot} d'un cristal peut être décomposée en plusieurs contributions :

$$S_{Tot} = S_r + S_{el} + S_{spin},$$

où S_r est l'entropie du réseau, S_{el} l'entropie des électrons de conduction, et S_{spin} l'entropie due aux configurations des spins électroniques. Appliquer un champ magnétique sur un tel système n'influence pas l'entropie du réseau. De plus, l'effet sur l'entropie des électrons est négligeable en raison des échelles d'énergie associées. Toutefois, le champ magnétique externe modifie la contribution des spins à l'entropie totale. À température constante, plus le champ magnétique externe augmente, et plus la probabilité qu'un spin soit aligné avec le champ magnétique augmente, ce qui entraîne une diminution du nombre d'états accessibles et donc une diminution de l'entropie due aux spins. Inversement, si l'on diminue le champ magnétique externe, le nombre d'états accessibles augmente et, par le fait même, la contribution des spins à l'entropie augmente.

L'effet magnétocalorique provient de cette variation de l'entropie due aux spins sous l'effet d'un champ magnétique. En effet, considérons un matériau ayant initialement une température T_i et une entropie totale S_i , dans lequel les spins sont désordonnés. Cela correspond à l'étape (a) de la figure 2.1. Supposons maintenant que l'on applique un champ magnétique sur le système de façon adiabatique, de sorte que l'entropie totale du système demeure constante. Or, tel que vu plus tôt, la contribution des spins à l'entropie totale diminue lors de cette étape. Cela implique que la contribution du réseau et des électrons à l'entropie doit augmenter. En particulier, l'entropie

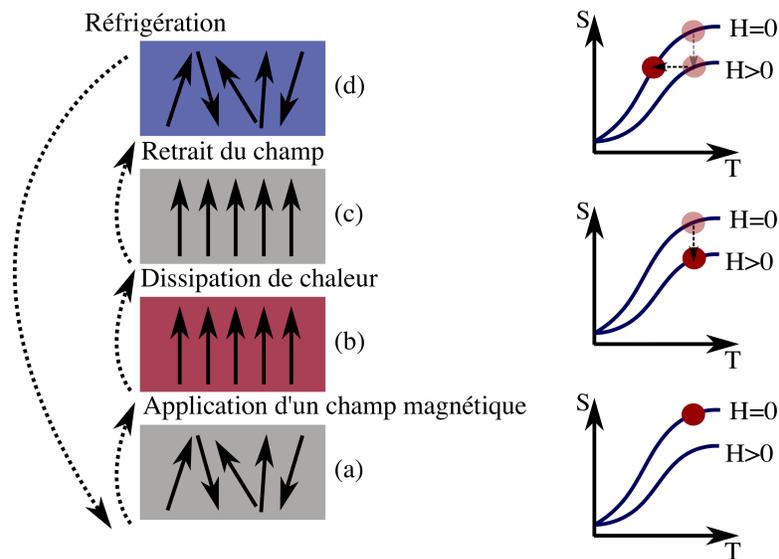


FIGURE 2.1 Représentation schématique de l'effet magnétocalorique. En (a), le système est à sa température initiale et les spins sont désordonnés. En (b), on applique un champ magnétique externe. Les spins s'alignent avec le champ magnétique externe. En (c), on laisse la chaleur se dissiper. Le système étant en contact avec un réservoir de chaleur dont la température est T_i , il retrouve sa température initiale, mais avec une entropie totale plus faible. En (d), on retire le champ magnétique de façon adiabatique. L'entropie totale demeure constante mais l'entropie des spins augmente puisque le nombre d'états accessibles augmente, ce qui implique que l'entropie du réseau, et donc la température, doivent diminuer.

du réseau est liée aux vibrations des atomes. Son augmentation est liée à une augmentation de la température du système. Ainsi, à cette étape, l'entropie totale du système est S_i et la température est T_H , avec $T_H > T_i$, tel qu'illustré à l'étape (b) de la figure 2.1. Par la suite, on connecte le matériau à un réservoir de chaleur à la température T_i , ce qui ramène le matériau à sa température initiale. La diminution de la température entraîne une diminution de l'entropie totale. Le système se trouve ainsi dans un état d'entropie S_f et de température T_i , où $S_f < S_i$. Cette étape correspond à la partie (c) de la figure 2.1. Finalement, on enlève le champ magnétique de façon adiabatique, ce qui implique que l'entropie totale demeure S_f . Toutefois, le retrait du champ magnétique entraîne une augmentation de la contribution des spins à l'entropie totale : les contributions électronique et du réseau doivent donc diminuer, ce qui implique une diminution de la température du système. À cette dernière étape, représentée sur la figure 2.1 à la partie (d), le matériau a ainsi une température $T_f < T_i$ et une entropie $S_f < S_i$. Cela correspond à l'effet magnétocalorique découvert en 1917 par Weiss et Piccard. [10]

2.2 Thermodynamique de la réfrigération magnétique

2.2.1 Cycle de Carnot et autres cycles thermodynamiques

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique décrit à la section 2.1. Le cycle de réfrigération le plus simple que l'on puisse imaginer est un cycle de Carnot. Ce cycle est un rectangle dans le plan température-entropie (T-S), tel qu'illustré à la figure 2.2. Ce cycle de réfrigération est effectué autour de la température d'opération voulue. Dans le cas de la réfrigération magnétique à des fins domestiques, cette température d'opération est la température ambiante. Pour des applications cryogéniques, le cycle doit plutôt s'effectuer autour de températures de l'ordre du Kelvin. En pratique, de nombreux autres cycles ont été proposés pour la réfrigération magnétique afin de maximiser l'efficacité. [18] En théorie, le cycle de Carnot est le plus efficace, mais des considérations pratiques font en sorte qu'il n'est pas possible de le réaliser. En effet, lorsque l'on compare les figures 2.1 et 2.2, il est possible de constater que les quatre points du cycle de Carnot sont à valeurs du champ magnétique différentes. Réaliser ce cycle dans un appareil commercial nécessiterait l'utilisation d'aimants dont il est possible de manipuler le champ magnétique, ce qui n'est pas efficace sur le plan énergétique. [18] Le cycle le plus utilisé en pratique est le cycle AMR (*active magnetic regenerator cycle*). Afin de simplifier les discussions, nous ne considérerons ici que le cycle de Carnot.

Tel qu'illustré dans la figure 2.2, deux quantités caractérisent le cycle de réfrigération : la variation de température $\Delta T = T_C - T_F$ et la variation d'entropie $-\Delta S(H, T; 0, T) = S(0, T) - S(H, T)$. Cette première valeur, ΔT , correspond à la variation de la température à entropie constante lorsque le champ magnétique diminue. La seconde valeur, ΔS , correspond à la variation de l'entropie à température constante lorsque le champ magnétique augmente. Le travail total accompli par le système au cours d'un cycle de réfrigération est donné par $W = \Delta T \Delta S(H, T; 0, T)$, avec $\Delta S(H, T; 0, T) < 0$, $\Delta T > 0$ et $W < 0$. Au cours des prochains paragraphes, nous expliciterons les valeurs maximales que peuvent prendre ΔT et ΔS .

2.2.2 Variation isotherme de l'entropie

La valeur maximale que peut prendre $\Delta S(H, T; 0, T)$, notée $\Delta S(0 \rightarrow H, T)$, est liée uniquement à la variation de l'entropie due aux spins, tel qu'expliqué à la section 2.1. La variation de l'énergie libre de Gibbs d'un cristal en présence d'un champ magnétique externe est [27] :

$$dG = -SdT - MdH. \quad (2.1)$$

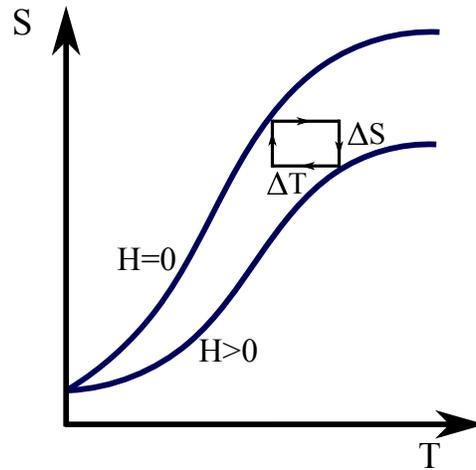


FIGURE 2.2 Cycle de Carnot dans le plan température-entropie. Le travail correspond à l'aire de la région délimitée par la boucle fermée (flèches noires). Dans ce cycle, on compte deux processus adiabatiques et deux processus isothermes. Ce cycle est le plus simple des cycles considérés en réfrigération magnétique. [18]

Si nous considérons l'entropie comme une fonction de la température et du champ magnétique, alors :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.2)$$

À température constante, nous avons ainsi :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH, \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H'} \right)_T dH'. \quad (2.4)$$

Or, la différentielle totale de l'énergie libre de Gibbs est également écrite comme :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.5)$$

L'égalité entre les équations 2.1 et 2.5, ainsi que l'indépendance des variables T et H nous permettent alors d'obtenir :

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H.$$

Dans le cas où S et M sont des fonctions lisses, il est alors possible d'obtenir une relation de Maxwell reliant l'entropie et l'aimantation :

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H}\right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T', \\
&= -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H', \\
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T}\right) &= \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H', \\
&= -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T', \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H.
\end{aligned}$$

En insérant ce résultat dans l'équation 2.4, on obtient ainsi :

$$\Delta S(0 \rightarrow H, T) \equiv S(H, T) - S(0, T) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H'} dH'. \quad (2.6)$$

L'équation 2.6 nous permet de constater deux choses. Premièrement, dans le cas général, la dérivée de M par rapport à T est négative ou nulle, ce qui nous permet de confirmer que $\Delta S(0 \rightarrow H, T) < 0$. Deuxièmement, afin de maximiser $|\Delta S(0 \rightarrow H, T)|$ et donc la valeur maximale du travail qui peut être accompli par le système au cours d'un cycle, il est nécessaire de maximiser $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H'}$. Cette valeur doit de plus être maximale autour de la température d'opération désirée. La façon la plus simple d'obtenir une grande variation de l'aimantation en fonction de la température est de travailler avec un matériau ferromagnétique dont la température de Curie se trouve près de la température d'opération désirée. À la température de Curie, la transition de phase de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique produit la plus grande valeur possible de $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H'}$.

2.2.3 Variation adiabatique de la température

La valeur maximale que peut prendre $\Delta T = T_C - T_F$ est notée ΔT_{ad} : il s'agit de la variation de la température entre les champs magnétiques H et 0 telle que $S(H, T_1) = S(0, T_2)$, et $\Delta T_{ad} = T_1 - T_2$ ($T_1 > T_2$). Afin de déterminer ΔT_{ad} , nous nous intéresserons une fois de plus à la différentielle de l'entropie (équation 2.2). En utilisant la définition de la chaleur spécifique à champ magnétique constant ainsi que la relation de Maxwell reliant l'entropie à l'aimantation, nous obtenons :

$$C_H \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H, \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow TdS = C_H dT + T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (2.8)$$

Pour calculer ΔT_{ad} , nous posons $dS = 0$ (processus adiabatique), ce qui nous permet d'exprimer T en fonction de H uniquement. On écrit d'abord dT en fonction de H et S , puis on insère ce résultat dans l'équation précédente :

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S dH + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H dS \\ \frac{T}{C_H} dS &= \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S dH + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H dS + \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \\ dS = 0 \Rightarrow 0 &= \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S dH + \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \end{aligned}$$

En intégrant de chaque côté par rapport au champ magnétique, on obtient une expression pour la variation adiabatique de la température ΔT_{ad} :

$$\begin{aligned} \int_0^H \left(\frac{\partial T}{\partial H'} \right)_S dH' &= - \int_0^H \frac{T}{C_{H'}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH', \\ \Rightarrow \Delta T_{ad} &= - \int_0^H \frac{T}{C_{H'}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH'. \end{aligned} \quad (2.9)$$

L'équation 2.9 nous permet de déterminer trois choses. Tout d'abord, puisque $T > 0$, $C_H > 0$ et que $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) < 0$ de façon générale, alors $\Delta T_{ad} > 0$ tel qu'attendu. De plus, on constate qu'il est ici aussi nécessaire de maximiser la variation de M en fonction de la température pour maximiser le travail par le biais de ΔT_{ad} , ce qui implique une fois de plus que les matériaux ferromagnétiques dont T_C est près de la température d'opération désirée sont idéaux pour la réfrigération magnétique. Enfin, il est également possible de remarquer que la chaleur spécifique à champ magnétique constant C_H doit être minimisée pour pouvoir maximiser ΔT_{ad} , et donc le travail fait par le système dans un cycle.

2.3 Matériaux pour la réfrigération magnétique

Tel qu'esquissé à la section précédente, un matériau doit avoir certaines propriétés afin d'avoir un bon potentiel pour la réfrigération magnétique. Pour l'instant, nous avons abordé deux propriétés importantes, soit :

- le ferromagnétisme avec une température de Curie près de la température ambiante,
- la faible chaleur spécifique à champ magnétique constant.

Ces deux propriétés sont nécessaires afin de maximiser les propriétés magnétocaloriques ΔS et ΔT_{ad} . Dans cette section, nous aborderons d'autres propriétés nécessaires ainsi que des façons de caractériser le potentiel pour la réfrigération magnétique d'un matériau. Nous introduirons également différentes classes de matériaux candidats.

2.3.1 Autres propriétés nécessaires pour la réfrigération magnétique

Les matériaux permettant de faire un système de réfrigération magnétique durable, commercialisable et efficace devraient avoir les propriétés suivantes [18] :

- **Abordable et accessible** : nécessaire pour la distribution commerciale.
- **Facilité de synthèse** : une fois de plus, nécessaire pour la distribution commerciale.
- **Grande résistance électrique (isolant)** : le matériau étant soumis à un champ magnétique variant dans le temps, il est nécessaire qu'il soit isolant afin de minimiser la dissipation due à des courants Foucault.
- **Faible chaleur spécifique à champ magnétique constant** : nécessaire pour maximiser ΔT_{ad} .
- **Ferroaimant avec une température de Curie près de la température ambiante** : nécessaire pour maximiser ΔS et ΔT_{ad} près de la température d'opération (température ambiante).
- **Résistance à l'oxydation et à la corrosion** : dans un appareil, le matériau est en contact avec de l'air et un liquide caloporteur (typiquement de l'eau).
- **Absence d'hystérèse magnétique** : l'hystérèse est une source d'irréversibilité indésirable.
- **Faible impact environnemental** : l'un des buts de la réfrigération magnétique étant de diminuer l'impact environnemental de la réfrigération, il faut éviter de déplacer le problème des réfrigérants vers les matériaux magnétiques.

2.3.2 Métriques d'évaluation du potentiel pour la réfrigération magnétique

Plusieurs figures de mérite sont employées dans la littérature pour décrire le potentiel d'un matériau pour la réfrigération magnétique. Parmi les plus populaires se trouve la capacité réfrigérante R_C :

$$R_C = \int_{FWHM} \Delta S(T, H) dT \quad (2.10)$$

Cette figure de mérite est souvent utilisée afin de comparer les matériaux pour la réfrigération magnétique. [21] Il existe d'autres mesures du même type, comme le pouvoir de réfrigération relatif (RCP_S et RCP_T) et une autre quantité également nommée la capacité réfrigérante (RC) [15] :

$$RC = |\Delta S_{max}| \Delta T, \quad (2.11)$$

$$RCP_S = |\Delta S_{max}| \Delta T_S, \quad (2.12)$$

$$RCP_T = |\Delta T_{ad,max}| \Delta T_T, \quad (2.13)$$

$$RCP_{TS} = \Delta T_{ad,max} \Delta S_{max}, \quad (2.14)$$

où les ΔT sont des plages de températures dont la définition varie de référence en référence, mais

qui représentent généralement la différence de température entre la source chaude du réfrigérateur et la source froide. Les quantités R_C , RC et RCP_s ont en commun le fait de ne dépendre que du changement isotherme d'entropie, et non de la variation adiabatique de la température. L'utilisation de ces figures de mérite est répandue, mais elle est aussi controversée. [15] Certaines personnes semblent privilégier l'emploi direct de ΔS et ΔT_{ad} comme méthode de comparaison des matériaux candidats pour la réfrigération magnétique. Selon d'autres auteurs, toutefois, les valeurs maximales de ΔS et ΔT_{ad} ne suffisent pas à déterminer la performance d'un matériau pour la réfrigération magnétique, puisqu'elle ne tiennent pas compte de l'hystérèse, ni du fait qu'il peut être avantageux en pratique d'avoir une courbe ΔS couvrant une large plage de températures plutôt qu'un pic très étroit centré autour de la température de Curie.

Deux autres figures de mérite seront abordées au cours de ce mémoire : le pouvoir réfrigérant maximal RCP_{max} et la variation moyenne en température de l'entropie TEC .

Le pouvoir réfrigérant maximal est défini selon :

$$\begin{aligned}
 RCP_{max}(H) &= - \int_0^\infty \Delta S(T, H) dT, \\
 &= - \int_0^\infty \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH' dT, \\
 &= - (M(T = \infty) - M(T = 0)) H, \\
 &= M_{sat} H,
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

où $M_{sat} = M(T = 0)$ est l'aimantation de saturation et H est le champ magnétique appliqué. Une étude réalisée en 2017 compare différentes figures de mérite en vérifiant la corrélation entre elles et le *exergetic equivalent cooling power* $\dot{E}x_Q$. [28] Cette quantité est utilisée pour mesurer la performance du réfrigérateur magnétique de type AMR mentionné à la section 2.2.1. Rappelons qu'il s'agit du type de cycle de réfrigération magnétique le plus fréquemment considéré. [18] Il a été montré qu'il existe une corrélation linéaire forte entre $\dot{E}x_Q$ et RCP_{max} , tel qu'illustré à la figure 2.3. Une telle corrélation n'existe pas, cependant, entre $\dot{E}x_Q$ et la simple mesure de $\Delta T_{ad,max}$ ou ΔS_{max} , et encore moins avec le produit $RCP_{TS} = \Delta T_{ad,max} \Delta S_{max}$. La métrique RCP_{max} est ainsi considérée comme étant un bon indicateur du potentiel d'un matériau pour la réfrigération magnétique dans les appareils utilisant la technologie AMR. [28]

Une métrique plus récente a été introduite en réaction aux métriques existantes et à la démonstration de l'existence d'une corrélation entre RCP_{max} et $\dot{E}x_Q$. Cette métrique est la variation moyenne en température de l'entropie TEC , définie comme :

$$TEC(\Delta T_{lift}) = \frac{1}{\Delta T_{lift}} \max_{T_{mid}} \left(\int_{T_{mid} - \frac{\Delta T_{lift}}{2}}^{T_{mid} + \frac{\Delta T_{lift}}{2}} \Delta S(T)_{\Delta H, T} dT \right), \tag{2.16}$$

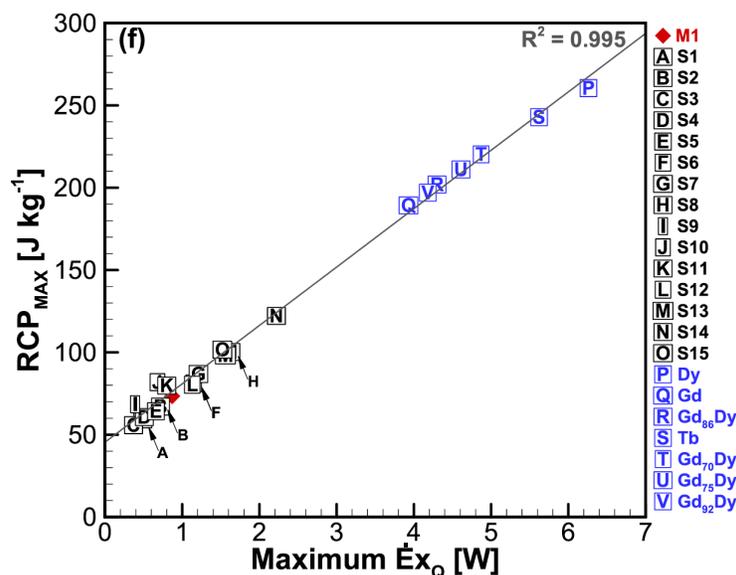


FIGURE 2.3 Corrélation entre la figure de mérite RCP_{max} et l'exergetic equivalent cooling power $\dot{E}x_Q$ utilisé pour décrire la performance d'un système de réfrigération AMR. La forte corrélation entre les deux paramètres indique que le RCP_{max} est une bonne figure de mérite à utiliser pour évaluer des matériaux destinés à la réfrigération de type AMR. [28]

Selon les auteurs de l'article introduisant cette métrique, l'avantage de la TEC est qu'elle permet de comparer différents matériaux pouvant être utilisés dans la réfrigération magnétique qui utilise des couches fines de matériaux. [29] Ce type de réfrigération magnétique favorise les matériaux dont le ΔS_m est un pic étroit et avec une valeur maximale ΔS_{max} très élevée.

Toutes ces figures de mérite semblent pouvoir être utiles dans des contextes spécifiques, et il n'existe toujours pas de consensus concernant une figure de mérite universelle. De plus, les figures de mérite utilisées dans la littérature ont le désavantage notable d'ignorer un grand nombre d'autres propriétés nécessaires à la réfrigération magnétique, dont la stabilité chimique ou mécanique, la conductivité thermique et la résistivité électrique.

2.3.3 Matériaux traditionnels : avantages et inconvénients

Le gadolinium est le tout premier matériau ayant été reconnu pour son potentiel pour la réfrigération magnétique, en 1976. [15] Il s'agit également du premier matériau ferromagnétique ayant une T_C près de la température ambiante à avoir été identifié. Par la suite, de nombreux autres matériaux ont été étudiés, notamment plusieurs alliages de gadolinium comme le $Gd_5Ge_2Si_2$. Ce dernier matériau est le premier dont les propriétés magnétocaloriques ont été qualifiées de "géantes". Plus précisément, la valeur maximale du changement isotherme d'entropie ΔS de $Gd_5Ge_2Si_2$ est ~ 3 fois plus importante que celle de Gd. De la même façon, la valeur maximale du changement adiabatique

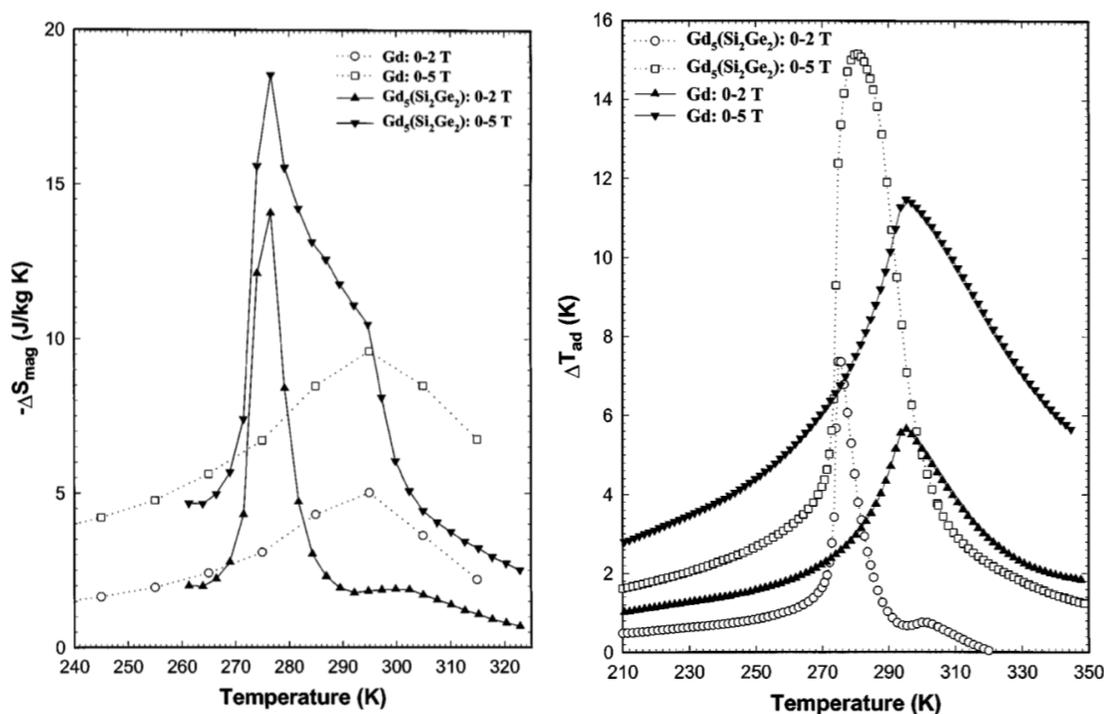


FIGURE 2.4 ΔS et ΔT_{ad} obtenues expérimentalement pour Gd et $Gd_5Ge_2Si_2$. [17]

de la température ΔT_{ad} de $Gd_5Ge_2Si_2$ est ~ 2 fois plus importante que celle de Gd. Notons toutefois que la température de Curie de $Gd_5Ge_2Si_2$ est de 276K, soit sous la température ambiante, et que c'est près de cette température que ses propriétés magnétocaloriques sont importantes. [17] La figure 2.4 présente les courbes de ΔS et ΔT_{ad} du gadolinium et de $Gd_5Ge_2Si_2$ obtenues expérimentalement.

Malgré leurs propriétés magnétocaloriques qui peuvent sembler idéales, tant le gadolinium pur que $Gd_5Ge_2Si_2$ sont des métaux. [17,30] Ceci n'est pas une propriété désirable dans le contexte de la réfrigération magnétique, puisque l'application et le retrait successifs d'un champ magnétique sur ces matériaux mène à la formation de courants, et donc à la dissipation. De plus, leurs propriétés magnétocaloriques sont affectées par la corrosion et l'oxydation, ce qui diminue la durée de vie d'un appareil qui les contiendrait. [31]

2.3.4 Doubles pérovskites La_2MnNiO_6 et La_2MnCoO_6 : intérêt expérimental

Les doubles pérovskites forment une classe de matériaux possédant une formule chimique de la forme $A'A''B'B''X_6$, où X est un anion, et les autres éléments sont des cations. Les plus communs sont toutefois de la forme $A_2B'B''O_6$, où une seule espèce d'atome occupe le site A et où l'anion est l'oxygène. Les doubles pérovskites sont ainsi regroupés en raison de leur structure cristalline similaire. Cette structure est illustrée à la figure 2.5. Il existe évidemment une grande variété de

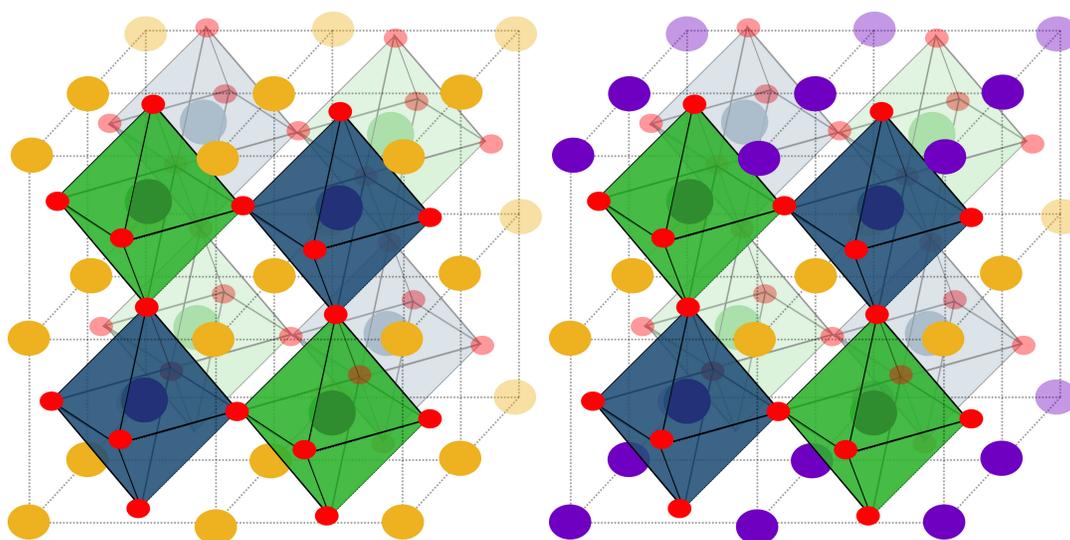


FIGURE 2.5 Structure cristalline d'un double pérovskite de type $A_2B'B''O_6$ (gauche) et de type $A'A''B'B''O_6$ (à droite). Les cercles représentent les différents types d'atomes, soit les atomes A (A') en jaune, A'' en mauve, B' en vert, B'' en bleu, et O en rouge. Dans les deux cas, l'ordre du site B est *rock-salt*. Dans le cas $A'A''B'B''O_6$, le site A est ordonné en couches.

matériaux partageant ce type de structure, si bien que l'on peut retrouver chez ces matériaux un éventail de propriétés variées. Entre autres, certains doubles pérovskites présentent des propriétés multiferroïques, certains sont semi-conducteurs, et d'autres sont des demi-métaux dans lesquels le courant électrique est parfaitement polarisé en spin. [32]

Les matériaux $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ (LMNO) et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ (LMCO) sont des doubles pérovskites dont les propriétés magnétiques et électroniques ont attiré l'intérêt d'expérimentateurs oeuvrant dans le domaine de la réfrigération magnétique. Ces deux matériaux sont ferromagnétiques et possèdent un moment magnétique maximal de 5 et $6\mu_B/\text{f.u.}$, respectivement. De plus, ils sont isolants, peu coûteux, et résistants à la corrosion. [21,22] Or, leurs températures de Curie sont respectivement 280K et 226K , tel qu'illustré à la figure 2.6. [21,24] Ces températures de Curie se situent sous la température ambiante, ce qui implique que LMNO et LMCO ne présentent pas un effet magnétocalorique autour des températures voulues pour des applications domestiques. Notons toutefois que l'un des avantages de ces doubles pérovskites est qu'il est possible d'ajuster leurs propriétés magnétiques à l'aide des techniques de croissance. [23]

Si les doubles pérovskites présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux traditionnels, il est également important de noter que leurs propriétés magnétocaloriques sont généralement plus faibles que celles de matériaux comme Gd et ses alliages. Notamment, le changement isotherme d'entropie ΔS est ~ 5 fois plus petit pour LMNO que pour le gadolinium. La figure 2.7 présente les courbes de ΔS et ΔT_{ad} obtenues expérimentalement pour LMCO. En comparant ces

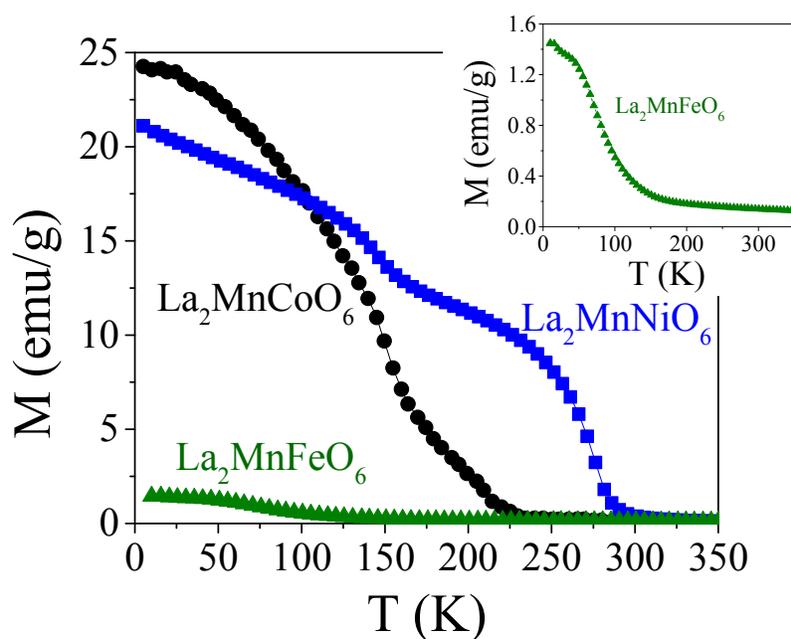


FIGURE 2.6 Aimantation en fonction de la température pour LMNO (bleu), LMCO (noir) et LMFO (vert). L'insert est un zoom sur la transition de phase magnétique de LMFO. Notons que les atomes Mn et Co de l'échantillon de LMCO utilisé pour cette mesure n'ont pas les mêmes états d'oxydation que dans l'échantillon de la référence [24], d'où la T_C différente.

valeurs à celles de la figure 2.4, on remarque immédiatement que l'effet magnétocalorique est plus faible dans les doubles pérovskites que dans les matériaux de référence. Ceci est dû à la dilution du moment magnétique dans les doubles pérovskites ainsi qu'à la présence de désordre au site B .

Ce mémoire porte sur l'étude des doubles pérovskites LMNO, LMCO et de doubles pérovskites similaires. Dans le chapitre suivant, la méthodologie utilisée pour les étudier sera présentée.

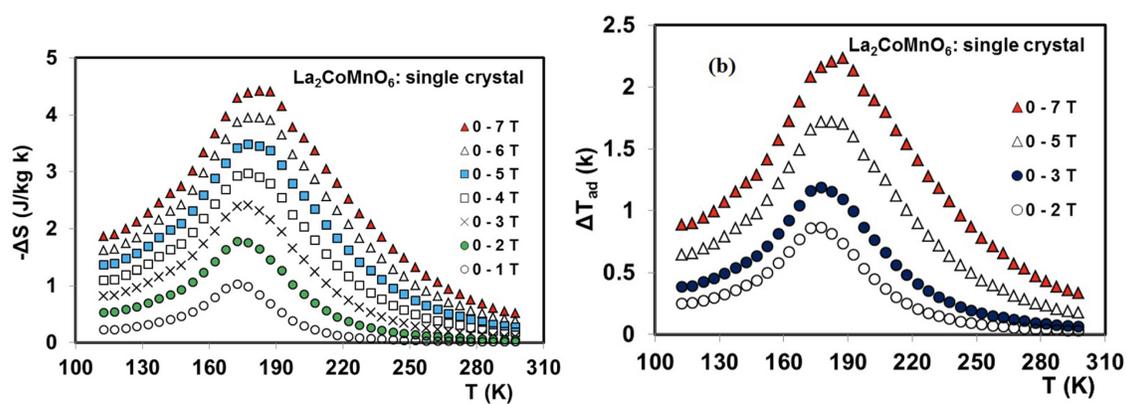


FIGURE 2.7 ΔS et ΔT_{ad} obtenues expérimentalement pour LMCO. [22]

Méthodologie

3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Nous souhaitons étudier théoriquement les propriétés de matériaux ayant déjà fait l'objet d'études expérimentales, mais aussi aider à la conception de nouveaux matériaux pouvant être utilisés pour la réfrigération magnétique. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser une méthodologie permettant le calcul de la structure électronique de matériaux de façon réaliste. Tel qu'il le sera expliqué à la section 3.1.1, le problème de la structure électronique est intrinsèquement difficile à résoudre.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*density functional theory*, ou DFT) est une théorie permettant le calcul de la structure électronique de matériaux réalistes. La théorie est fondée sur deux théorèmes dont les preuves ont été publiées par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964 [33]. En pratique, les méthodes de DFT utilisent l'approche de Kohn-Sham [34]. Dans cette section, nous aborderons les difficultés associées aux dimensions du problème à N corps. Cela permettra d'illustrer la puissance des théorèmes Hohenberg-Kohn présentés par la suite, ainsi que l'approche de Kohn-Sham.

3.1.1 Motivation : le problème à N corps

Le problème que l'on souhaite résoudre est celui d'un réseau cristallin comportant des électrons et des noyaux. Afin de résoudre le problème, il peut être tentant de commencer par écrire les termes

les plus importants du hamiltonien du système, soit [25] :

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{T}_{el} + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \\
 \hat{T}_{el} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2, \\
 \hat{T}_n &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \\
 \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\
 \hat{V}_{en} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \\
 \hat{V}_{nn} &= \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Ici, les opérateurs \hat{T}_{el} et \hat{T}_n sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement, tandis que les termes \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{en} et \hat{V}_{nn} sont les interactions électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions des noyaux sont fixées. La validité de cette approximation vient du fait que l'énergie cinétique des noyaux est beaucoup plus petite que celle des électrons. Dans ce cas, le hamiltonien se simplifie et n'agit que sur les états électroniques :

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \tag{3.2}$$

où \hat{V}_{ext} est le potentiel externe créé par les noyaux ressenti par les électrons. Même si cette forme du hamiltonien est plus simple que la forme de départ, l'interaction électron-électron rend le problème impossible à résoudre.

Exemple : deux électrons

Considérons un système simple comportant deux électrons seulement. Nous pouvons d'abord tenter d'exprimer leur fonction d'onde $|\Psi\rangle$ dans une base de quelques fonctions d'onde à un corps :

$$\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle, |\delta\rangle\}.$$

Les électrons étant des particules indiscernables, leur fonction d'onde doit être antisymétrique.

Les quatre états de la base précédente permettent de former 6 fonctions d'onde antisymétriques :

$$\begin{aligned}
 |\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle |\beta\rangle - |\beta\rangle |\alpha\rangle) = c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger |0\rangle, \\
 |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle |\gamma\rangle - |\gamma\rangle |\alpha\rangle) = c_\alpha^\dagger c_\gamma^\dagger |0\rangle, \\
 |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle |\delta\rangle - |\delta\rangle |\alpha\rangle) = c_\alpha^\dagger c_\delta^\dagger |0\rangle, \\
 |\psi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\beta\rangle |\gamma\rangle - |\gamma\rangle |\beta\rangle) = c_\beta^\dagger c_\gamma^\dagger |0\rangle, \\
 |\psi_5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\beta\rangle |\delta\rangle - |\delta\rangle |\beta\rangle) = c_\beta^\dagger c_\delta^\dagger |0\rangle, \\
 |\psi_6\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\gamma\rangle |\delta\rangle - |\delta\rangle |\gamma\rangle) = c_\gamma^\dagger c_\delta^\dagger |0\rangle.
 \end{aligned}$$

Or, en seconde quantification, l'opérateur d'interaction électron-électron s'écrit :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{ijkl} V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k.$$

La somme est faite sur les états à un corps ($i, j, k, l \in \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$).

L'action de \hat{V}_{ee} sur un état $|m, n\rangle$ (avec $m, n \in \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$) est :

$$\begin{aligned}
 \hat{V}_{ee} |m, n\rangle &= \sum_{ijkl} V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_m^\dagger c_n^\dagger |0\rangle, \\
 &= \sum_{ij} V_{ijmn} |i, j\rangle - \sum_{ij} V_{ijnm} |i, j\rangle, \\
 &= \sum_{a=1}^6 k_a |\psi_a\rangle,
 \end{aligned}$$

où les k_i sont des constantes. On constate ici que le terme d'interaction \hat{V}_{ee} prend un état antisymétrique $|\psi_i\rangle$ et l'envoie sur une combinaison d'états antisymétriques. La base que l'on doit utiliser pour décomposer la fonction d'onde générale à deux corps est ainsi formée de tous les états antisymétriques qu'il est possible d'obtenir à partir de la base des états à un corps choisie plus tôt : $\{|\psi_i\rangle\}_{i=0}^6$.

Cas général

Nous pouvons généraliser l'exemple précédent en considérant un système de N électrons et une base de M états à un corps. Comme dans l'exemple à deux électrons, la base que nous devons utiliser pour la fonction d'onde à N corps est composée de tous les états antisymétriques que l'on

peut réaliser avec la base de M états à un corps. Le nombre de ces fonctions d'onde antisymétriques est donné par le coefficient binomial [25] :

$$\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

En particulier, nous pouvons évaluer ce coefficient pour $M = 4$ et $N = 2$ et retrouver le résultat obtenu dans l'exemple précédent. Aussi, il est possible d'évaluer ce coefficient pour un système de deux atomes de carbone comportant $N = 12$ électrons avec une base de 36 états à un corps.

$$\frac{M!}{N!(M-N)!} = \begin{cases} 6 & (M = 4, N = 2) \\ 1.25 \cdot 10^9 & (M = 36, N = 12) \end{cases}$$

Ces deux exemples illustrent le fait que la taille de la base pour la fonction d'onde à N corps devient rapidement beaucoup trop grande. En particulier, il n'est pas réaliste de tenter de modéliser un cristal comptant 10^{23} électrons dans 1 cm^3 en calculant sa fonction d'onde à N corps.

3.1.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont été développés en considérant un système comportant N électrons soumis à un potentiel externe V et interagissant entre eux par le biais de l'interaction de Coulomb. Cette situation est décrite par le hamiltonien donné à l'équation 3.2. Les preuves des deux théorèmes présentées ici sont tirées de l'article original de Hohenberg et Kohn [33]. Il est important de noter que, si les théorèmes ont alors été prouvés en considérant un état fondamental non-dégénéré, la DFT a toutefois également été étendue aux systèmes dégénérés par après.

Premier théorème

Le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le hamiltonien du système étant déterminé par le potentiel externe, il s'ensuit que l'énergie totale du système dans son état fondamental est également une fonctionnelle unique de la densité.

Preuve du premier théorème

Considérons que, à l'état fondamental, le système ait une énergie E_1 , dans un état $|\psi_1\rangle$ et un potentiel externe $v_1(\mathbf{r})$ menant à une densité $\rho_0(\mathbf{r})$. Supposons maintenant qu'il existe également un potentiel externe $v_2(\mathbf{r})$ donnant lieu à un état fondamental $|\psi_2\rangle$ d'énergie E_2 , et posons que sa densité est également $\rho_0(\mathbf{r})$. Ainsi,

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_1 \rangle + \int d^3r v_1(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \\ E_2 &= \langle \psi_2 | \hat{F} | \psi_2 \rangle + \int d^3r v_2(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

où la $\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{ee}$. Or, si $|\psi_1\rangle$ est l'état fondamental dans le potentiel v_1 , alors :

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \psi_2 | \hat{F} | \psi_2 \rangle + \int d^3r v_1(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \\ &< E_2 - \int d^3r v_2(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + \int d^3r v_1(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \\ &< E_2 + \int d^3r (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{3.3}$$

Il est possible d'arriver à des conclusions très semblables dans le cas de l'état fondamental dans le potentiel v_2 :

$$\begin{aligned} E_2 &< \langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_1 \rangle + \int d^3r v_2(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \\ &< E_1 - \int d^3r v_1(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + \int d^3r v_2(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \\ &< E_1 - \int d^3r (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{3.4}$$

Si nous additionnons les équations 3.3 et 3.4, nous arrivons immédiatement à une contradiction :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \tag{3.5}$$

Cette contradiction est due au fait que nous avons supposé que deux potentiels externes distincts, $v_1(\mathbf{r})$ et $v_2(\mathbf{r})$, peuvent mener à la même densité $\rho_0(\mathbf{r})$. Cette preuve par l'absurde montre que le potentiel externe est une fonctionnelle *unique* de la densité.

Nous savons maintenant que le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité. De plus, la partie \hat{F} du hamiltonien est universelle : elle ne dépend que du nombre d'électrons. La

fonction d'onde elle-même est une fonctionnelle de la densité, ce qui fait de \hat{F} une fonctionnelle de la densité. Cela nous permet de réécrire l'énergie sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité :

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \psi_0 | \hat{F} | \psi_0 \rangle + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \\
 &= F[\rho_0] + V[\rho_0], \\
 F[\rho_0] &= \langle \psi_0 | \hat{F} | \psi_0 \rangle, \\
 V[\rho_0] &= \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}), \\
 \Rightarrow E_0 &= E[\rho_0] = F[\rho_0] + V[\rho_0].
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Deuxième théorème

L'énergie de l'état fondamental du système peut être obtenue de façon variationnelle. La densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie totale est la densité exacte du système dans son état fondamental.

Preuve du deuxième théorème

Considérons l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ d'énergie E_0 associé au potentiel externe v_{ext} et à la densité ρ_0 . Considérons également un autre état ψ associé à un autre potentiel externe. Dans ce cas, nous savons déjà que :

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \tag{3.7}$$

Puisque nous avons préalablement montré que l'énergie est une fonctionnelle unique de la densité, nous avons ainsi :

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \tag{3.8}$$

Par conséquent, la densité ρ_0 qui minimise l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

3.1.3 Approche de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn mènent à la conclusion qu'il est possible, en théorie, de résoudre le problème de la structure électronique en trouvant la densité à l'état fondamental plutôt que la fonction d'onde. Il s'agit en principe d'une grande amélioration, puisque la fonction d'onde est une fonction complexe de $3N$ variables, alors que la densité est une fonction réelle de 3 variables seulement. Toutefois, la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ comporte encore toute l'information des interactions électron-électron et sa forme est inconnue.

Kohn et Sham ont proposé une approche qui modifie le problème original de Hohenberg et Kohn à la manière d'une théorie de champ moyen. Dans leur approche, la fonctionnelle de l'énergie est réécrite de la façon suivante [34] :

$$E[\rho] = T_{ip}[\rho] + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.9)$$

où $T_{ip}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique de particules indépendantes et $E_H[\rho]$ est un terme de Hartree. Le terme lié au potentiel externe n'est pas modifié. Le dernier terme, $E_{xc}[\rho]$, est la fonctionnelle d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = \langle \psi | T | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle - T_{ip}[\rho] - E_H[\rho]. \quad (3.10)$$

Cette fonctionnelle contient ainsi toute l'information due aux interactions électroniques qui ne sont pas incluses dans l'énergie cinétique des particules libres et dans le terme de de Hartree. Évidemment, sa forme exacte est inconnue. De nombreuses approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développées au cours des années. Les plus populaires, les approximations LDA (*local density approximation*) et GGA (*generalized gradient approximation*) ont l'avantage de reproduire relativement bien les propriétés de l'état fondamental de matériaux faiblement corrélés, tout en étant abordables au niveau des ressources informatiques.

En pratique, il ne suffit plus que de résoudre les équations de Kohn-Sham [25] :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \phi_i(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (3.12)$$

où les ϕ_i sont les états de base des particules indépendantes et où le hamiltonien de Kohn-Sham \hat{H}_{KS} est défini selon :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H([n], \mathbf{r}) + v_{xc}([n], \mathbf{r}), \quad (3.13)$$

$$v_H([n], \mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (3.14)$$

$$v_{xc}([n], \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.15)$$

Les équations 3.11 et 3.12 sont auto-cohérentes : la densité est obtenue en sommant sur les N états de plus faible énergie propre ϵ_i ; les états d'énergie propre ϵ_i sont obtenus en résolvant l'équation 3.12, mais le hamiltonien \hat{H}_{KS} lui-même dépend de la densité. En pratique, pour résoudre ce problème, on utilise une densité de départ ρ_0 . Cette densité est utilisée pour résoudre l'équation

aux valeurs propres 3.12, qui permet de calculer une nouvelle densité ρ_1 . Le cycle auto-cohérent est répété jusqu'à ce que la densité utilisée pour définir le hamiltonien de Kohn-Sham et la densité obtenue par la solution de l'équation aux valeurs propres soient égales.

3.1.4 Méthode utilisée dans ce projet

Tous les calculs de DFT présentés dans ce mémoire ont été réalisés avec le programme WIEN2k. [26] Ce programme utilise la méthode FP-LAPW (*full potential linearized augmented plane wave*), soit l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique. Dans cette approche, l'espace est séparé en deux parties : la région interstitielle et les sphères autour de chaque atome. Dans la région interstitielle, les ϕ_i sont des ondes planes, tandis que dans les régions atomiques, les ϕ_i sont des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques. L'approche FP-LAPW inclut tous les électrons du problème, contrairement aux approches de pseudopotentiels dans lesquels les électrons de coeur sont traités avec des approximations. [35]

3.1.5 Interactions électroniques fortes : limitations et solutions

Certaines orbitales sont traitées avec difficulté par les fonctionnelles d'échange-corrélation généralement utilisées en DFT. Plus précisément, certains effets physiques sont difficilement reproduits par la DFT lorsqu'ils sont dus à des états fortement corrélés près du niveau de Fermi. Cela est dû au fait que les orbitales restreintes dans l'espace, comme les orbitales f ou $3d$, sont difficilement échantillonnées par les fonctionnelles traditionnelles comme la LDA ou la GGA, qui sont par construction faites pour traiter des densités qui varient lentement dans l'espace. Plusieurs méthodes existent afin d'améliorer la description des systèmes fortement corrélés par la DFT, comme les approches mixtes DFT+GW et DFT+DMFT. Dans ce mémoire, la méthode utilisée pour traiter les orbitales $3d$ des métaux de transition est l'approche DFT+U. Cette méthode ajoute une correction de type Hubbard aux orbitales très localisées et traite de façon normale les autres électrons du système. [36] Pour le double comptage, nous utilisons la méthode SIC (*self-interaction correction*). [26,37]

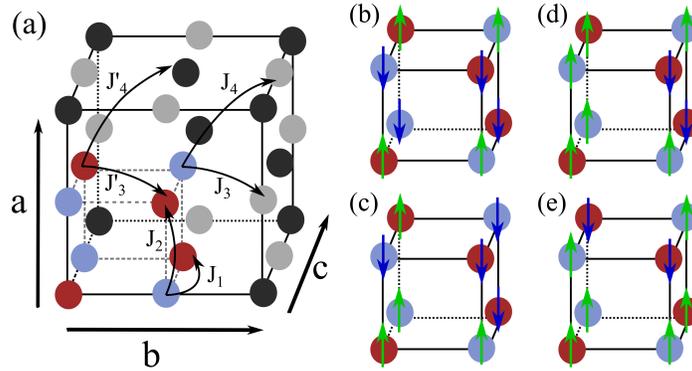


FIGURE 3.1 (a) Schéma de la super-structure d'un double pérovskite $A'A''B'B''O_6$ avec les atomes non-équivalents : B' (en bleu) et B'' (en rouge). Les atomes gris sont sur le sous-réseau B' et les atomes noirs sur le sous-réseau B'' . Le vecteur de réseau \mathbf{a} dénote la direction "hors-plan", tandis que les vecteurs \mathbf{b} et \mathbf{c} génèrent le plan. Les interactions d'échange J_{ij} sont également illustrées. Les figures (b), (c), (d) et (e) représentent respectivement les ordres magnétiques AFM4, AFM5, AFM6 et FiM mentionnés dans le tableau 3.1. Les flèches vertes et bleues représentent la direction du spin total à chaque site.

3.2 Calcul des propriétés magnétocaloriques

3.2.1 Modèle de Ising en champ moyen

Les calculs de DFT sont réalisés à température nulle. Toutefois, il est possible d'obtenir une estimation de la température de Curie de matériaux ferromagnétiques à l'aide du modèle d'Ising. Le hamiltonien général du modèle d'Ising est :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathcal{S}_i^z \mathcal{S}_j^z, \quad (3.16)$$

où J_{ij} est la constante d'échange entre les spins aux sites i et j , et \mathcal{S}_i^z est la composante z de l'opérateur de spin au site i . En champ moyen, nous posons $\mathcal{S}^z = \langle \mathcal{S}^z \rangle + \delta \mathcal{S}^z$, où $\delta \mathcal{S}^z$ est un petit écart par rapport à la valeur moyenne $\langle \mathcal{S}^z \rangle$. En ne conservant que les termes d'ordre 1 en $\delta \mathcal{S}^z$, le hamiltonien 3.16 devient, à une constante près :

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathcal{S}_i^z \langle \mathcal{S}_j^z \rangle. \quad (3.17)$$

Nous appliquons maintenant ce modèle aux doubles pérovskites, dont la formule chimique la plus générale est $A'A''B'B''O_6$. Dans ces matériaux, le magnétisme provient des électrons des couches $3d$ des métaux de transition situés aux sites B' et B'' . Ces atomes sont disposés dans la structure *rock-salt*, soit une alternance des atomes B' et B'' dans les trois directions de l'espace. Cet

arrangement est illustré à la figure 3.1 (a), où les cercles bleus représentent un atome de type B' et les cercles rouges un atome B'' .

Nous ne nous intéressons ici qu'aux interactions aux premiers et seconds voisins. Notons que nous utilisons la nomenclature premiers et seconds voisins pour désigner les ions magnétiques des sites B' et B'' , même s'ils sont séparés par des atomes d'oxygène. Les interactions entre premiers voisins sont toujours entre le spin électronique total d'un atome B' , S^z , et le spin électronique total d'un atome B'' , S'^z . Nous distinguons deux interactions aux premiers voisins : J_1 , l'interaction dans le plan, et J_2 , l'interaction hors du plan. Les interactions aux seconds voisins se font entre atomes du même type. Nous distinguons encore une fois l'interaction J_3 (J'_3) dans le plan, et l'interaction J_4 (J'_4) hors du plan pour les atomes B' (B''). Les constantes d'échanges J et leurs chemins d'interaction respectifs sont représentés à la figure 3.1 (a).

En tenant compte des interactions magnétiques détaillées ci-haut, le hamiltonien en champ moyen devient :

$$\mathcal{H} = - \sum_i h_{MF} S_i^z - \sum_i h'_{MF} S_i'^z, \quad (3.18)$$

où les champs moyens h_{MF} et h'_{MF} sont donnés par :

$$h_{MF} = 2(4J_1 + 2J_2)m' + 2(4J_3 + 8J_4)m, \quad (3.19)$$

$$h'_{MF} = 2(4J_1 + 2J_2)m + 2(4J'_3 + 8J'_4)m', \quad (3.20)$$

et m et m' sont les valeurs moyennes des spins :

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle, \\ &= \frac{1}{N} \sum_i \sum_{S_i^z} p(S_i^z) S_i^z, \\ &= \sum_{S_i^z} p(S_i^z) S_i^z, \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$m' = \sum_{S_i'^z} p(S_i'^z) S_i'^z. \quad (3.22)$$

Dans cette dernière équation, S_i^z correspond aux valeurs propres de l'opérateur S_i^z , et $S_i'^z$ à celles de l'opérateur $S_i'^z$. De plus, $p(S_i^z)$ correspond à la probabilité de mesurer la valeur propre S_i^z . En utilisant la fonction de partition \mathcal{Z} , cette probabilité prend la forme :

$$p(S_i^z) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\{\beta h_{MF} S_i^z\}, \quad (3.23)$$

où

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= ZZ', \\ &= \sum_{S_i^z} \exp\{\beta h_{MF} S_i^z\} \sum_{S_i'^z} \exp\{\beta h_{MF} S_i'^z\}, \\ Z &= \frac{\sinh[\beta h_{MF}(S^z + 1/2)]}{\sinh[\beta h_{MF}/2]}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$Z' = \frac{\sinh[\beta h'_{MF}(S'^z + 1/2)]}{\sinh[\beta h'_{MF}/2]}. \quad (3.25)$$

Ici, nous avons défini S^z (S'^z) comme étant la valeur maximale du spin total d'un site B' (B''). En utilisant les équation 3.23 et 3.24, nous pouvons réécrire les équations 3.21 et 3.22 sous la forme suivante :

$$m(T) = \left(S^z + \frac{1}{2}\right) \coth\left[\beta h_{MF} \left(S^z + \frac{1}{2}\right)\right] - \frac{1}{2} \coth[\beta h_{MF}/2], \quad (3.26)$$

$$m'(T) = \left(S'^z + \frac{1}{2}\right) \coth\left[\beta h'_{MF} \left(S'^z + \frac{1}{2}\right)\right] - \frac{1}{2} \coth[\beta h'_{MF}/2]. \quad (3.27)$$

Puisque les champs moyens h_{MF} et h'_{MF} dépendent de $m(T)$ et de $m'(T)$, ces équations doivent être résolues de façon auto-cohérentes. Les équations de $m(T)$ et $m'(T)$ sont appelées fonctions de Brillouin. De façon générale, une fonction de Brillouin $\mathcal{B}(h, S)$ s'écrit :

$$\mathcal{B}(h, S) = \left(S + \frac{1}{2}\right) \coth\left[\beta h \left(S + \frac{1}{2}\right)\right] - \frac{1}{2} \coth[\beta h/2]. \quad (3.28)$$

Un ferroaimant est un matériau possédant une aimantation $M(T) = m(T) + m'(T)$ non-nulle en-deçà de sa température de Curie T_C . Pour $T > T_C$, toutefois, l'aimantation tombe à 0. Afin de déterminer la température de Curie dans le modèle de champ moyen, nous nous intéressons à la limite $h_{MF} \ll k_B T$ et $h'_{MF} \ll k_B T$. Dans ce cas, il est possible de développer les arguments des cotangentes des équations 3.26 et 3.27. Cette démarche nous permet d'obtenir, pour $T \simeq T_C$:

$$m(T) \simeq \frac{S^z(S^z + 1)}{3k_B T_C} h_{MF}(T), \quad (3.29)$$

$$m'(T) \simeq \frac{S'^z(S'^z + 1)}{3k_B T_C} h'_{MF}(T). \quad (3.30)$$

Nous obtenons alors le système d'équations suivant :

$$\begin{bmatrix} m(T) \\ m'(T) \end{bmatrix} = \frac{2}{3k_B T_C} \begin{bmatrix} S^z(S^z + 1)(4J_3 + 8J_4) & S^z(S^z + 1)(4J_1 + 2J_2) \\ S'^z(S'^z + 1)(4J_1 + 2J_2) & S'^z(S'^z + 1)(4J'_3 + 8J'_4) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m(T) \\ m'(T) \end{bmatrix}. \quad (3.31)$$

Si nous résolvons ce système d'équations aux valeurs propres, nous obtenons ainsi une expression pour la température de Curie :

$$3k_B T_C = S^z(S^z + 1)(4J_3 + 8J_4) + S'^z(S'^z + 1)(4J'_3 + 8J'_4) + \sqrt{4S^z(S^z + 1)S'^z(S'^z + 1)(4J_1 + 2J_2)^2 + [S^z(S^z + 1)(4J_3 + 8J_4) - S'^z(S'^z + 1)(4J'_3 + 8J'_4)]^2}. \quad (3.32)$$

3.2.2 Ajout d'un champ magnétique externe

Ajouter un champ magnétique externe ne change pas énormément la démarche présentée à la section précédente. Le hamiltonien d'Ising en présence d'un champ magnétique externe H est :

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - g\mu_B H \sum_i S_i^z, \quad (3.33)$$

où H est le champ magnétique externe, g le facteur g des électrons, et μ_B la perméabilité du vide. Le hamiltonien en champ moyen pour les doubles pérovskites 3.18 est lui aussi modifié par la présence du champ magnétique externe, et s'écrit :

$$\mathcal{H} = - \sum_i (h_{MF} + g\mu_B H) S_i^z - \sum_i (h'_{MF} + g\mu_B H) S_i'^z. \quad (3.34)$$

En comparant les équations 3.18 et 3.34, il est possible de déduire immédiatement l'équation de l'aimantation et les fonctions de partition en présence d'un champ magnétique externe :

$$Z = \frac{\sinh [\beta(h_{MF} + g\mu_B H)(S^z + 1/2)]}{\sinh [\beta(h_{MF} + g\mu_B H)/2]}, \quad (3.35)$$

$$Z' = \frac{\sinh [\beta(h'_{MF} + g\mu_B H)(S'^z + 1/2)]}{\sinh [\beta(h'_{MF} + g\mu_B H)/2]}, \quad (3.36)$$

$$m(T) = \mathcal{B}(h_{mf} + g\mu_B H, S^z), \quad (3.37)$$

$$m'(T) = \mathcal{B}(h'_{mf} + g\mu_B H, S'^z), \quad (3.38)$$

où $\mathcal{B}(h, S)$ est la fonction de Brillouin 3.28.

3.2.3 Obtention des paramètres du modèle d'Ising par les calculs ab initio

Les paramètres du modèle d'Ising, soit les constantes d'échange J illustrées à la figure 3.1, peuvent être obtenus à partir de calculs de DFT. En effet, supposons que l'on fasse un calcul de structure électronique pour un double pérovskite en utilisant un ordre magnétique ferromagnétique. Dans ce cas, l'énergie totale d'une maille élémentaire (comportant 2 atomes B' et deux atomes B'') est, selon l'équation 3.18 :

$$E_{FM} = -(16J_1 + 8J_2)S^z S'^z - (8J_3 + 16J_4)S^{z2} - 8(J'_3 + 16J'_4)S'^{z2}, \quad (3.39)$$

où S^z et S'^z sont les valeurs maximales du spin électronique total aux sites B' et B'' respectivement.

Faire un seul calcul dans l'ordre ferromagnétique ne serait évidemment pas suffisant pour extraire les 6 constantes d'échange d'intérêt. Toutefois, en faisant des calculs supplémentaires dans d'autres ordres magnétiques, il est possible d'obtenir suffisamment d'équations pour pouvoir déduire toutes les inconnues. Nous considérons ainsi sept ordres magnétiques supplémentaires, qui sont détaillés dans le tableau 3.1. L'énergie par maille élémentaire dans chacune de ces configurations est :

$$E_{AFM1} = +(16J_1 + 8J_2)S^z S'^z - (8J_3 + 16J_4)S^{z2} - (8J'_3 + 16J'_4)S'^{z2}, \quad (3.40)$$

$$E_{AFM2} = -(16J_1 - 8J_2)S^z S'^z - (8J_3 - 16J_4)S^{z2} - (8J'_3 - 16J'_4)S'^{z2}, \quad (3.41)$$

$$E_{AFM3} = +(16J_1 - 8J_2)S^z S'^z - (8J_3 - 16J_4)S^{z2} - (8J'_3 - 16J'_4)S'^{z2}, \quad (3.42)$$

$$E_{AFM4} = +8J_2 S^z S'^z + 8J_3 S^{z2} + 8J'_3 S'^{z2}, \quad (3.43)$$

$$E_{AFM5} = -(8J_3 - 16J_4)S^{z2} + 8J'_3 S'^{z2}, \quad (3.44)$$

$$E_{AFM6} = -(8J_3 + 16J_4)S^{z2} + 8J'_3 S'^{z2}, \quad (3.45)$$

$$E_{FiM} = -(8J_3 + 16J_4)S^{z2} - (8J'_3 - 16J'_4)S'^{z2}. \quad (3.46)$$

Il est ensuite possible d'évaluer les constantes d'échange J pour un matériau donné à l'aide des différences d'énergie entre les différents ordres magnétiques. On note toutefois que certains ordres magnétiques nécessitent des super-structures comportant davantage de mailles élémentaires que la structure originale. Afin de réduire les erreurs numériques, nous prenons la même super-structure pour tous les ordres magnétiques. Cette super-structure comporte N mailles élémentaires. L'énergie totale d'une telle super-structure dans l'ordre magnétique i est notée $E_i^{tot} = NE_i$. Selon cette notation,

Configuration	Sous-réseau B'	Sous-réseau B''	Alignement des spins des sous-réseaux
	Mn	Ni, Co, Fe	
FM	i	i	parallèles
AFM1 (type G)	i	i	anti-parallèles
AFM2 (type A)	ii	ii	parallèles dans le plan
AFM3 (type C)	ii	ii	anti-parallèles dans le plan
AFM4	iii	iii	(voir la légende)
AFM5	ii	iii	n.a.
FiM	i	ii	n.a.
AFM6	i	iii	n.a.

TABLEAU 3.1 Description des 8 configurations magnétiques considérées. Les configurations de spins dans un sous-réseau sont (i) FM dans le plan et hors du plan (ii) FM dans le plan et AFM hors du plan et (iii) AFM dans le plan et FM hors du plan. Pour la configuration AFM4, l'alignement des sous-réseau est choisi de façon à ce que l'alignement des plus proches voisins hors du plan soit AFM. L'alignement des sous-réseaux dans les configurations AFM5, AFM6 et FiM n'influence pas l'énergie totale puisqu'il n'y a pas de contribution nette des interactions aux plus proches voisins. Les configurations AFM1, AFM2 et AFM3 correspondent aux ordres antiferromagnétiques G, A et C respectivement. Les configurations moins communes AFM4, AFM5, AFM6 et FiM sont illustrées à la figure 3.1 (b) à (e).

les constantes d'échange sont ainsi :

$$\begin{aligned}
2J_1 &= \frac{(E_{AFM1}^{tot} - E_{FM}^{tot}) + (E_{AFM3}^{tot} - E_{AFM2}^{tot})}{32NS^zS'^z}, \\
2J_2 &= \frac{(E_{AFM1}^{tot} - E_{FM}^{tot}) - (E_{AFM3}^{tot} - E_{AFM2}^{tot})}{16NS^zS'^z}, \\
2J_3 &= \frac{2(E_{AFM4}^{tot} - E_{FiM}^{tot}) - 2(E_{AFM5}^{tot} - E_{AFM4}^{tot}) - 2(E_{AFM5}^{tot} - E_{AFM3}^{tot}) - (E_{AFM1}^{tot} - E_{FM}^{tot})}{32NS^z2}, \\
2J_4 &= \frac{(E_{AFM2}^{tot} - E_{FiM}^{tot}) + (E_{AFM3}^{tot} - E_{FiM}^{tot})}{32NS^z2}, \\
2J'_3 &= \frac{(E_{FiM}^{tot} - E_{FM}^{tot}) + (E_{FiM}^{tot} - E_{AFM1}^{tot}) + 2(E_{AFM5}^{tot} - E_{AFM2}^{tot}) + 2(E_{AFM5}^{tot} - E_{AFM3}^{tot})}{32NS'^z2}, \\
2J'_4 &= \frac{(E_{FiM}^{tot} - E_{FM}^{tot}) + (E_{FiM}^{tot} - E_{AFM1}^{tot})}{32NS'^z2}. \tag{3.47}
\end{aligned}$$

La configuration AFM6 n'est pas utilisée directement pour le calcul des constantes d'échange ; elle est plutôt utilisée pour valider les constantes d'échange obtenues.

3.2.4 Évaluation de la variation d'entropie isotherme et de la variation adiabatique de la température

Il est possible d'évaluer les propriétés magnétocaloriques principales discutées aux sections 2.2.2 et 2.2.3 de nos matériaux d'intérêt dans le modèle champ-moyen. En effet, dans l'ensemble canonique, l'entropie magnétique S_m et l'énergie libre F s'obtiennent selon :

$$\begin{aligned}
 F_m &= -Nk_B T \ln \mathcal{Z}, \\
 &= -Nk_B T \ln Z - Nk_B T \ln Z', \\
 &= F_m^{B'} + F_m^{B''},
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

$$\begin{aligned}
 S_m(T, H) &= -\frac{\partial F_m}{\partial T} \\
 &= Nk_B \left(\ln(Z) + T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right) \\
 &\quad + Nk_B \left(\ln(Z') + T \frac{1}{Z'} \frac{\partial Z'}{\partial T} \right) \\
 &= S_m^{B'}(T, H) + S_m^{B''}(T, H),
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

où N est le nombre d'atomes B' et B'' dans l'échantillon. En considérant un champ magnétique externe, les fonctions de partition à une particule sont données par les équations 3.35 et 3.36.

L'entropie due aux atomes de type B' est donc :

$$\begin{aligned}
 S_m^{B'}(T, H) &= Nk_B \ln \left[\frac{\sinh(\beta(h_{MF} + g\mu_B H)(S^z + 1/2))}{\sinh(\beta(h_{MF} + g\mu_B H)/2)} \right] \\
 &\quad - N \frac{(h_{MF} + g\mu_B H)}{T} \mathcal{B}(h_{MF} + g\mu_B H, S^z),
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

et celle due aux atomes de type B'' est, de façon analogue :

$$\begin{aligned}
 S_m^{B''}(T, H) &= Nk_B \ln \left[\frac{\sinh(\beta(h'_{MF} + g\mu_B H)(S^z + 1/2))}{\sinh(\beta(h'_{MF} + g\mu_B H)/2)} \right] \\
 &\quad - N \frac{(h'_{MF} + g\mu_B H)}{T} \mathcal{B}(h'_{MF} + g\mu_B H, S^z).
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Les équations 3.50 et 3.51 permettent de calculer la variation isotherme de l'entropie sous l'effet d'un champ magnétique externe, $\Delta S_m(T, 0 \rightarrow H)$, donnée par l'équation 2.4, à partir du calcul auto-cohérent des champs-moyens h_{MF} et h'_{MF} .

La variation adiabatique de la température ΔT_{ad} sous l'effet d'un champ magnétique externe peut elle aussi être évaluée à partir des calculs de champ moyen. Considérons l'équation 2.9 pour ΔT_{ad} . En supposant que le ratio T/C_H varie peu avec le champ magnétique, alors il est possible de calculer la valeur de ΔT_{ad} selon l'approximation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta T_{ad}(T, 0 \rightarrow H) &= - \int_0^H \frac{T}{C_{H'}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH', \\ &\simeq \frac{T}{C_p} \left(- \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH' \right), \\ &= - \frac{T}{C_p} \Delta S_m(T, 0 \rightarrow H). \end{aligned} \tag{3.52}$$

Le chapitre 6 présente les propriétés magnétocaloriques des matériaux étudiés calculées par la méthode détaillée ci-haut. Au préalable, les propriétés de l'état fondamental de ces matériaux seront présentées aux chapitres 4 et 5.

Justification de la méthode : $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$, $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$

Tel que mentionné dans la section 3.1.5, les fonctionnelles couramment utilisées en DFT peinent à cerner correctement la physique des électrons fortement corrélés. Or, dans les doubles pérovskites tels que $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$, ce sont les électrons des couches $3d$ des métaux de transitions qui occupent des états près du niveau de Fermi et qui participent au magnétisme. Dans ce chapitre, nous vérifions que les méthodes numériques employées permettent de décrire adéquatement les propriétés électroniques, structurales et magnétiques des matériaux d'intérêt. [38]

4.1 $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$

Tel que discuté à la section 2.3.4, les doubles pérovskites $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ ont été étudiés expérimentalement de façon exhaustive en raison de leurs propriétés magnétocaloriques. [21–24, 39] Dans cette section, nous cherchons à déterminer si les calculs *ab initio* réalisés avec le programme `WIEN2K` permettent de reproduire les propriétés fondamentales de ces matériaux. En particulier, nous cherchons à confirmer que la méthode théorique prédit un état fondamental isolant et ferromagnétique tant pour LMNO que pour LMCO.

4.1.1 Propriétés électroniques, magnétiques et structurales : GGA

Les propriétés électroniques, magnétiques et structurales de LMNO et LMCO ont été étudiées par des calculs de DFT réalisés avec le programme WIEN2K. [26] Dans un premier temps, nous avons utilisé la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dans l'approximation des gradients généralisée. L'optimisation de la structure cristalline a été faite pour chacun des matériaux. Les paramètres des structures cristallines optimisées sont détaillés dans les tableaux A.1 et A.4. Pour les deux matériaux, l'ordre de type chlorure de sodium (*rock-salt*) des atomes Mn et Co/Ni a été imposé. Il s'agit de l'ordre observé expérimentalement lorsque le site B est ordonné. [21, 24] L'optimisation de la structure a été effectuée pour deux ordres magnétiques distincts : l'état ferromagnétique (FM) et l'état anti-ferromagnétique de type G (G-AFM). Ces ordres magnétiques décrivent l'orientation relative du spin électronique total de l'ion Mn et de celui de l'ion Co/Ni.

Les résultats des calculs de DFT prédisent que LMNO et LMCO ont tous les deux un état fondamental ferromagnétique et isolant. Le gap obtenu par les densités d'états des figures 4.1 (a) et (b) est de 0,8 eV pour LMNO et de 0,1 eV pour LMCO. L'espèce de spin majoritaire dans les calculs et les résultats est \uparrow , tandis que l'espèce minoritaire est \downarrow . Dans le cas de LMNO, les orbitales qui se trouvent tout juste au-dessous du niveau de Fermi sont les orbitales Ni- $e_{g\uparrow}$, tandis que les premiers niveaux vides au-dessus du niveau de Fermi sont les orbitales Ni- $e_{g\downarrow}$. Dans le cas de LMCO, ce sont plutôt les orbitales Co- d_{\downarrow} qui se trouvent de part et d'autre du niveau de Fermi.

De plus, la différence d'énergie entre les configurations FM et G-AFM est de 0,13 eV/f.u. pour LMNO et de 0,14 eV/f.u. pour LMCO. Les états d'oxydation des ions aux sites B' et B'' sont déterminés à l'aide d'une combinaison de résultats des calculs ab initio : charge partielle dans les différentes orbitales, moment magnétique de spin de chaque atome, et moment total par formule élémentaire. Les états d'oxydation prédits sont ainsi Mn⁴⁺ et Ni²⁺ (Co²⁺) pour LMNO (LMCO). Le moment magnétique de spin total par formule élémentaire est respectivement de 5 et 6 μ_B /f.u. pour chacun des matériaux, en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement. [21, 24]

Dans nos matériaux d'intérêt, chaque ion magnétique est entouré d'ions O²⁻ formant un environnement octaédral, tel qu'illustré à la figure 2.5. Ainsi, il y a un ion O²⁻ entre chaque paire d'ions magnétiques Mn⁴⁺ et Ni²⁺ (Co²⁺) dans LMNO (LMCO). Or, les interactions magnétiques directes sont de courtes portées : elles ne peuvent donc pas expliquer le magnétisme de LMNO et LMCO, dans lesquels les ions magnétiques ne sont pas des premiers voisins. L'interaction magnétique pouvant expliquer l'état fondamental magnétique de LMNO et LMCO est plutôt le super-échange. Le super-échange est une interaction magnétique indirecte entre deux ions magnétiques dans un cristal ionique. Cette interaction est médiée par un ion non-magnétique qui se trouve entre les deux ions magnétiques. [40] Elle est valable dans le cas où les électrons en jeu sont fortement localisés, ce qui est vrai pour les orbitales 3d des métaux de transition qui nous intéressent ici.

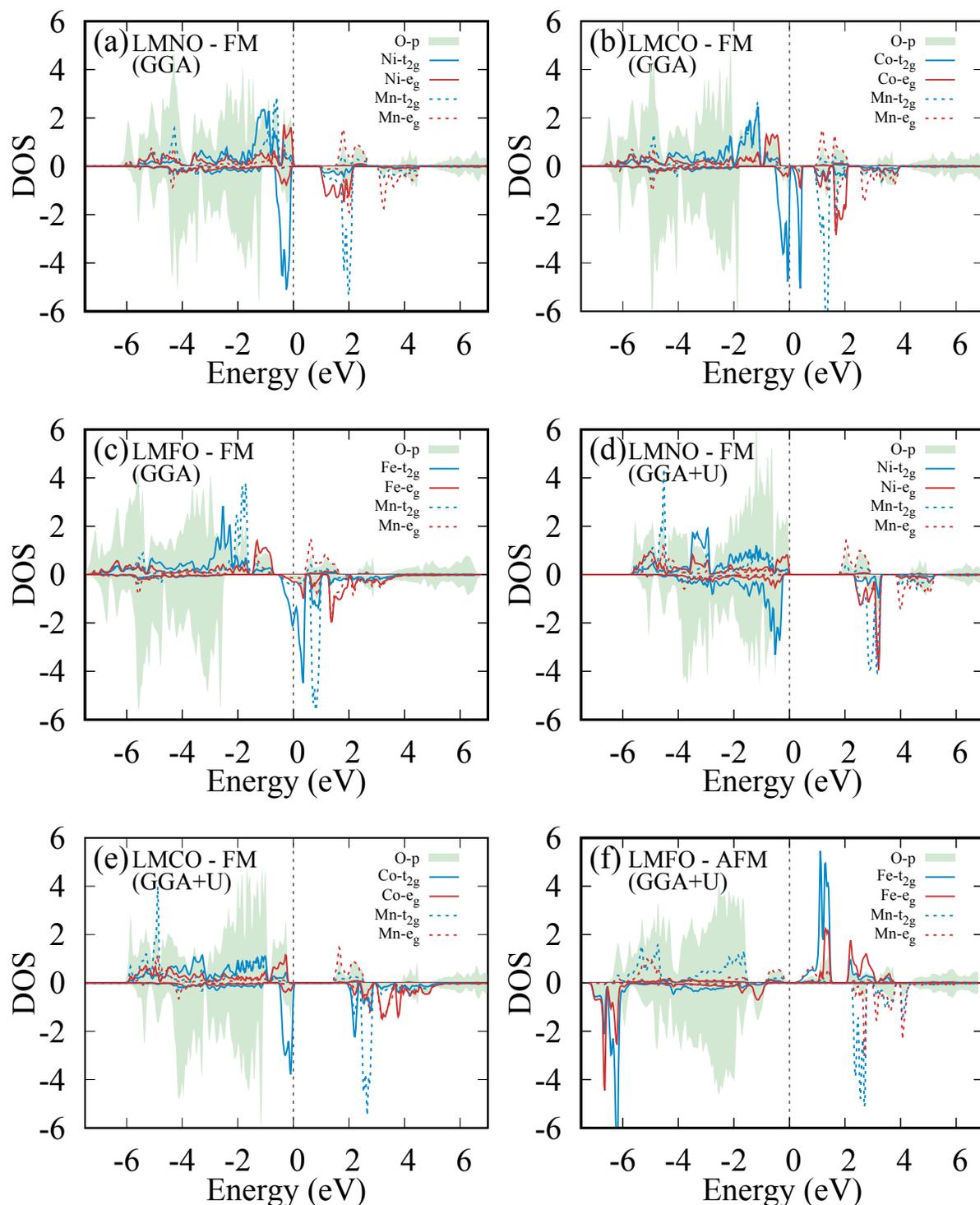


FIGURE 4.1 Densités d'états résolues en spin et en orbitales pour $Mn-e_g$, $Mn-t_{2g}$, $Ni/Co/Fe -t_{2g}$, $Ni/Co/Fe -e_g$ et $O-p$. Ces densités d'états ont été obtenues par les calculs GGA (en haut) et GGA+U (en bas). La densité d'états positive est celle du spin \uparrow , et la densité d'états négative est associée au spin \downarrow . Les calculs GGA et GGA+U prédisent un état fondamental ferromagnétique et isolant pour LMNO ((a) et (d)) et LMCO ((b) et (e)). Pour LMFO, les calculs GGA (c) prédisent un état fondamental ferromagnétique et métallique, tandis que les calculs GGA+U (f) prédisent un état fondamental antiferromagnétique et isolant.

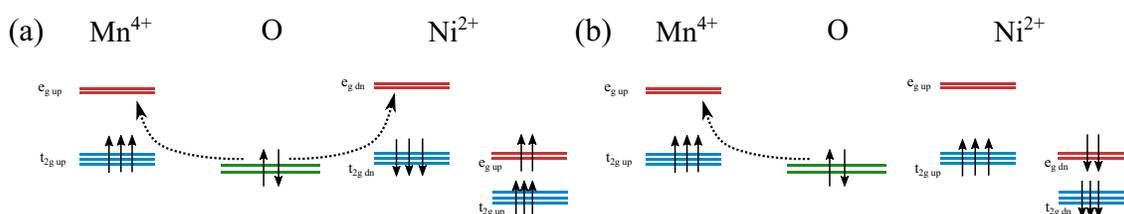


FIGURE 4.2 Représentation schématique de l'interaction de super-échange dans LMNO. Les lignes horizontales représentent le poids des orbitales les unes par rapport aux autres : en bleu, les orbitales t_{2g} des métaux de transition ; en rouge, les orbitales e_g des métaux de transition ; en vert, les orbitales p des atomes d'oxygène. Le poids des orbitales est déterminé à l'aide des densités d'états et de l'occupation partielle de chaque orbitale. Les petites flèches pleines représentent l'occupation en spins up (\uparrow) et down (\downarrow) des orbitales. Les flèches pointillées représentent les voies de super-échange possible. (a) Dans l'alignement ferromagnétique, deux voies de super-échange sont possibles. (b) Dans l'alignement antiferromagnétique, le principe d'exclusion de Pauli interdit l'une des voies de super-échange. La situation ferromagnétique présente donc un avantage énergétique sur la situation antiferromagnétique.

Dans LMNO, le mécanisme de super-échange est plutôt simple. Tout d'abord, il est nécessaire de considérer l'impact du champ cristallin sur les orbitales $3d$ des métaux de transition. Les états d'oxydation décrits plus haut impliquent que l'ion Mn^{4+} a 3 électrons dans sa couche $3d$, tandis que l'ion Ni^{2+} en possède 8. Puisque les ions magnétiques sont entourés d'ions O^{2-} dans un environnement octaédral, la dégénérescence des orbitales $3d$ est levée. Les deux orbitales $3d$ alignées avec les orbitales p de l'oxygène, nommées e_g , sont plus énergétiques ; les trois orbitales $3d$ qui ne sont pas alignées avec les orbitales p de l'oxygène, nommées t_{2g} , sont moins énergétiques. La différence d'énergie entre les niveaux e_g et t_{2g} est modulée par la force du champ cristallin. [40]

Considérons la situation ferromagnétique présentée à la figure 4.2 (a). Dans cette situation, les orbitales $3d$ de l'ion Mn^{4+} ont une configuration $t_{2g}^3 e_g^0$: les trois électrons occupent l'orbitale de plus faible énergie et ont tous le même spin en vertu de la règle de Hund. [40] L'ion Ni^{2+} , quant à lui, a une configuration $t_{2g}^6 e_g^2$: les orbitales t_{2g} sont entièrement occupées, tandis que les orbitales e_g sont vides. Tel qu'illustré à la figure 4.2 (a), cette situation permet le saut de l'électron $\text{O}-p_{\uparrow}$ vers l'orbitale $e_{g\uparrow}$ de l'ion Mn^{4+} adjacent par la règle de Hund. De plus, l'électron $\text{O}-p_{\downarrow}$ peut lui aussi sauter vers les orbitales vides $e_{g\downarrow}$ de l'ion Ni^{2+} voisin. Ces processus de saut sont un avantage cinétique et permettent de réduire l'énergie du système.

Maintenant, considérons la situation antiferromagnétique présentée à la figure 4.2 (b). La configuration électronique de Mn^{4+} est inchangée. Par contre, tous les spins des électrons $3d$ de Ni^{2+} sont renversés, menant à une configuration $t_{2g}^6 e_g^2$: l'orbitale $e_{g\uparrow}$ est vide, et toutes les autres sont occupées. Cette situation permet elle aussi le saut de l'électron $\text{O}-p_{\uparrow}$ vers l'orbitale $e_{g\uparrow}$ de l'ion Mn^{4+} adjacent par la règle de Hund. Toutefois, le saut de l'électron $\text{O}-p_{\downarrow}$ vers les orbitales $3d$ de Ni^{2+} est interdit par le principe de Pauli, puisque tous les états $3d$ de spin \downarrow sont occupés.

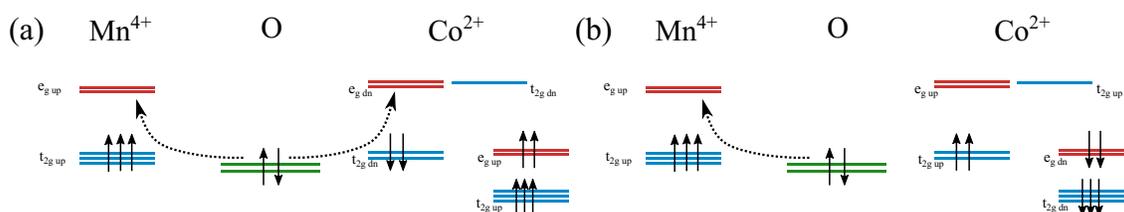


FIGURE 4.3 Représentation schématique de l'interaction de super-échange dans LMCO. Les lignes horizontales représentent le poids des orbitales les unes par rapport aux autres : en bleu, les orbitales t_{2g} des métaux de transition ; en rouge, les orbitales e_g des métaux de transition ; en vert, les orbitales p des atomes d'oxygène. Le poids des orbitales est déterminé à l'aide des densités d'états et de l'occupation partielle de chaque orbitale. Les petites flèches pleines représentent l'occupation en spins up (\uparrow) et down (\downarrow) des orbitales. Les flèches pointillées représentent les voies de super-échange possible. (a) Dans l'alignement ferromagnétique, deux voies de super-échange sont possibles. (b) Dans l'alignement antiferromagnétique, le principe d'exclusion de Pauli interdit l'une des voies de super-échange. La situation ferromagnétique présente donc un avantage énergétique sur la situation antiferromagnétique.

Ainsi, la configuration ferromagnétique de LMNO mène à un plus grand avantage cinétique que la configuration antiferromagnétique, ce qui explique l'ordre magnétique de l'état fondamental de ce matériau.

La situation de LMCO est très similaire à celle de LMNO et, une fois de plus, il est possible d'expliquer pourquoi ce matériau est ferromagnétique grâce au principe de super-échange. Les configurations ferromagnétique et antiferromagnétique de LMCO sont présentées aux figures 4.2 (a) et (b) respectivement. L'avantage cinétique supérieur de l'état ferromagnétique justifie l'ordre magnétique fondamental de ce matériau. La différence entre LMNO et LMCO est le nombre d'électrons dans les couches $3d$ de Ni^{2+} (8 électrons) et de Co^{2+} (7 électrons). Dans les deux cas, les 3 électrons t_{2g} de Mn^{4+} sont importants dans la promotion d'un état ferromagnétique plutôt qu'antiferromagnétique, puisque le respect de la règle de Hund dans le mécanisme de super-échange semble crucial.

4.1.2 Effet de U : GGA+U

Afin de mieux tenir compte des interactions électroniques, nous employons la méthode GGA+U décrite à la section 3.1.5. L'optimisation de la structure cristalline est répétée, toujours en utilisant la fonctionnelle PBE dans l'approximation GGA. Cette fois, un paramètre $U = 3$ eV est ajouté aux orbitales $3d$ des atomes Mn, Ni et Co. Cette valeur de U est choisie de façon qualitative et se situe dans l'intervalle utilisé dans la littérature. [41] Les paramètres des structures cristallines optimisées sont détaillés dans les tableaux A.1 et A.4.

Les propriétés magnétiques, électroniques et structurales de LMNO et de LMCO ne sont que

légèrement modifiées par l'ajout de U . La méthode GGA+U prédit que LMNO et LMCO ont un état fondamental isolant et ferromagnétique, comme la méthode GGA. Les densités d'états présentées aux figures 4.1 (d) et (e) permettent de déterminer que le gap est de 1,7 eV et 1,3 eV pour LMNO et LMCO respectivement. On observe ainsi une augmentation du gap par rapport aux valeurs respectives de 0,8 eV et 0,1 eV obtenues par les calculs de GGA. Dans LMNO, cette augmentation du gap est expliquée par une séparation plus importante entre les orbitales pleines Ni- $e_{g\uparrow}$ et vides Ni- $e_{g\downarrow}$ due à l'ajout d'un potentiel coulombien plus important dans les orbitales Ni-3d. Les orbitales Ni- $e_{g\downarrow}$ sont ainsi repoussées loin du niveau de Fermi par rapport à leur emplacement dans le cas GGA. De la même façon, la répulsion coulombienne de la méthode GGA+U mène à une séparation plus importante des niveaux Co- $t_{2g\downarrow}$ semi-remplis dans LMCO, menant à un gap plus important.

Bien que les calculs de GGA et de GGA+U prédisent le moment total par formule élémentaire tant pour LMNO que pour LMCO, on peut remarquer que les électrons sont plus localisés lorsqu'on ajoute un paramètre U . En effet, pour LMNO, le moment partiel dans les sphères Mn- d passe de $2,7\mu_B$ (GGA) à $2,9\mu_B$ (GGA+U), le moment dans les sphères Ni- d de $1,5\mu_B$ (GGA) à $1,6\mu_B$ (GGA+U), et le moment résiduel dans les autres sphères et dans la région interstitielle de $0,8\mu_B$ (GGA) à $0,5\mu_B$ (GGA+U). Une situation similaire est présente pour LMCO. Les tableaux A.3 et A.6 offrent les détails des moments magnétiques partiels obtenus à partir des calculs GGA et GGA+U.

L'ordre magnétique ferromagnétique prédit par les calculs GGA+U vient du même phénomène de super-échange que celui qui a été décrit précédemment dans le cas GGA.

4.1.3 Comparaison avec l'expérience

Dans les sections précédentes, nous avons pu constater que tant les calculs GGA que GGA+U effectués avec le programme WIEN2K prédisent que LMNO et LMCO sont des isolants ferromagnétiques à l'état fondamental. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales pour ces deux matériaux. [21–24, 39] De plus, les moments magnétiques obtenus ($5\mu_B/f.u.$ et $6\mu_B/f.u.$) sont très près des valeurs obtenues expérimentalement pour des échantillons dans lequel le site B présente un haut niveau d'ordre. [21, 24, 42]

Pour LMNO, le gap prédit par les calculs GGA+U (1,7 eV) se rapproche davantage de la valeur expérimentale de 1,5 eV que le gap prédit par les calculs GGA (0,8 eV). [43] Puisqu'il est largement reconnu que la fonctionnelle GGA sous-estime les gaps électroniques, ce résultat n'est pas surprenant. [44]

4.2 $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$

Les matériaux LMNO et LMCO présentent des propriétés intéressantes pour la réfrigération magnétique, mais leur température de Curie se situe sous la température de la pièce. Le matériau $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ (LMFO) a été proposé en guise de solution à ce problème : en supposant qu'il soit lui aussi ferromagnétique, est-il possible que sa température de Curie soit suffisamment élevée pour des applications à température pièce ? Naïvement, il est possible d'arriver à cette conclusion en constatant que la combinaison des ions Mn^{3+} et Fe^{3+} permet d'obtenir le plus grand moment magnétique parmi les métaux de transition $3d$. Or, plusieurs résultats expérimentaux ont montré que LMFO est ferrimagnétique dans son état fondamental. [45–47] Il s'agit-là d'un résultat quelque peu surprenant, puisque LMFO, LMNO et LMCO sont des matériaux très similaires au niveau de leur composition chimique et de leur structure cristalline. Dans cette section, les résultats de calculs de DFT sont présentés et leur analyse mène à la compréhension de l'état fondamental distinct de LMFO. [38]

4.2.1 Propriétés électroniques, magnétiques et structurales

Les propriétés électroniques de LMFO ont d'abord été étudiées à l'aide de la fonctionnelle PBE dans l'approximation GGA telle qu'implémentée dans le programme WIEN2K. L'optimisation structurale a été réalisée dans les ordres FM et G-AFM. Les résultats de la structure optimisée sont présentés dans le tableau A.7 pour l'état fondamental. Comme dans le cas de LMNO et de LMCO, l'ordre de type chlorure de sodium a été imposé pour les atomes Mn et Fe des sites B' et B'' . L'ordre magnétique décrit ainsi l'orientation relative du spin électronique total des ions Mn et Fe.

Les calculs de GGA prédisent un état fondamental ferromagnétique et conducteur pour LMFO, avec une densité d'états non-nulle au niveau de Fermi tel qu'illustré à la figure 4.1 (c). Le moment magnétique total par formule élémentaire est de $9\mu_B$. De plus, il est possible de déduire que les états d'oxydation prédits par les calculs GGA sont Mn^{4+} et Fe^{2+} , menant aux configurations électroniques $t_{2g}^3 e_g^0$ et $d_{\uparrow}^5 t_{2g}^1$ respectivement. Ces résultats sont en contradiction avec les observations expérimentales, selon lesquelles LMFO est plutôt un matériau isolant et ferrimagnétique, avec un moment de $\sim 1,3\mu_B/\text{f.u.}$ et un gap de $\sim 1,1\text{ eV}$ [45]. Cet écart entre les prédictions théoriques et les observations expérimentales est un indice de la nécessité de tenir compte plus explicitement des corrélations électroniques. En effet, tel qu'expliqué à la section 3.1.5, les fonctionnelles de type GGA ne parviennent pas à décrire correctement les effets des interactions électron-électron dans les matériaux fortement corrélés. Ainsi, plutôt que de nous attarder plus longtemps sur les résultats peu concluants acquis par la méthode GGA, nous nous intéresserons immédiatement au cas GGA+U.

4.2.2 Effet de U

Le matériau LMFO est maintenant étudié avec la méthode GGA+ U , avec $U = 3$ eV pour les orbitales Mn- $3d$ et Fe- $3d$. La relaxation cristalline est effectuée avec ce nouveau cadre. L'ordre chlorure de sodium du site B est une fois de plus considéré, ainsi que les ordres magnétiques FM et G-AFM.

L'ajout d'un paramètre U a pour effet d'ouvrir un gap isolant dans la densité d'états de LMFO, tel qu'illustré à la figure 4.1 (f). Aussi, en plus de prédire un état fondamental isolant, les résultats GGA+ U prédisent un alignement antiferromagnétique des spins des ions Mn et Fe. L'ordre magnétique résultant est ferrimagnétique, avec un moment total de $1\mu_B/\text{f.u.}$. Cette valeur est similaire à l'observation expérimentale de $1,3\mu_B/\text{f.u.}$ pour des échantillons présentant un site B ordonné à 63%. [45] Alors que les résultats précédents prédisaient des états d'oxydation Mn $^{4+}$ et Fe $^{2+}$, les résultats GGA+ U prédisent plutôt des états Mn $^{3+}$ et Fe $^{3+}$. Les configurations électroniques extraites des données du moment magnétique, des charges partielles et de la densité d'états sont $t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^1$ et d_{\downarrow}^5 pour Mn et Fe respectivement. Ces configurations sont confirmées par l'analyse de la structure cristalline optimisée. En effet, l'ion Mn $^{3+}$ induit une distortion Jahn-Teller dans le cristal : afin de minimiser l'énergie des électrons due au champ cristallin, les octaèdres d'oxygène qui entourent les ions Mn $^{3+}$ sont déformés. Cela lève la dégénérescence des orbitales t_{2g} et e_g .

La distortion Jahn-Teller est illustrée à la figure 4.4. Considérons les orbitales $3d$ d'un ion Mn $^{3+}$ en état haut spin : $t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^1$. Les trois orbitales t_{2g} pointent entre les orbitales occupées $2p$ des atomes d'oxygène qui forment l'octaèdre autour de l'ion Mn. Les orbitales e_g , quant à elles, sont alignées avec les orbitales O- $2p$. Afin de réduire l'énergie de l'orbitale e_g occupée, l'octaèdre est allongé dans la direction z , tel qu'illustré à la figure 4.4, et compressé dans le plan xy . Ainsi, l'énergie de l'orbitale occupée d_{z^2} est réduite, tandis que celle de l'orbitale vide $d_{x^2-y^2}$ augmente. L'énergie totale des orbitales t_{2g} n'est pas affectée par une telle distortion, ce qui explique pourquoi elle n'est pas présente dans le cas des ions Mn $^{4+}$ qui ne comptent que trois orbitales t_{2g} occupées.

Il est possible d'évaluer le degré de distortion Jahn-Teller en utilisant l'équation 4.1 [48] :

$$\Delta d = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \left(\frac{d_n - d}{d} \right)^2, \quad (4.1)$$

où d_n est la distance inter-atomique Mn-O $_n$, et d est la valeur moyenne de la distance inter-atomique Mn-O. Le tableau 4.1 présente les valeurs de Δd calculées pour les structures optimisées de LMNO, LMCO et LMFO obtenues par GGA et GGA+ U . À titre de comparaison, le tableau 4.2 illustre les valeurs de Δd de quatre matériaux comportant des ions Jahn-Teller. On peut remarquer que seul le paramètre Δd de LMFO dans l'état fondamental AFM prédit par les calculs de GGA+ U est du même ordre de grandeur que celui des structures expérimentales présentant un effet Jahn-Teller.

	$\Delta d \cdot 10^4$	
	GGA	GGA+U
LMNO	0,017	0,019
LMCO	0,021	0,005
LMFO	0,003	12,743

TABLEAU 4.1 Distortion Jahn-Teller dans les structures optimisées de LMNO, LMCO et LMFO. Pour les calculs GGA+U, le paramètre U a été fixé à 3 eV.

	$\Delta d \cdot 10^4$
La ₂ CuTiO ₆	0,27
LaMnO ₃	33,1
KCuF ₃	59,7
Sr ₂ CuWO ₆	70,8

TABLEAU 4.2 Distortion Jahn-Teller dans les structures expérimentales de quatre matériaux comportant des ions Jahn-Teller. [48]

Cela confirme la présence de l'effet Jahn-Teller dû à l'ion Mn^{3+} dans LMFO, et son absence dans LMCO et LMNO.

Il est maintenant possible de comprendre que l'état fondamental antiferromagnétique de LMFO est dû à l'action combinée de la distortion Jahn-Teller et des corrélations électroniques.

Considérons d'abord la situation ferromagnétique, dans laquelle tous les électrons Mn- d et Fe- d sont up . Tant dans les calculs GGA que GGA+U, les états d'oxydation prédits pour la phase ferromagnétique sont Mn^{4+} et Fe^{2+} . L'une des orbitales Fe- t_{2g} est ainsi doublement occupée. L'interaction de super-échange menant à cet ordre magnétique est illustré à la figure 4.5 (b) : l'électron O- p_{\uparrow} participe au super-échange avec une orbitale Mn- $e_{g\uparrow}$ vide, et l'électron O- p_{\downarrow} avec une orbitale Fe- $e_{g\downarrow}$. Nous pouvons maintenant nous intéresser à la situation hypothétique où l'interaction de super-échange est ferromagnétique, mais où les états d'oxydation sont Mn^{3+} et Fe^{3+} . Cette situation est illustrée à la figure 4.5 (c). Puisque les états d'oxydation prédits sont Mn^{4+} et Fe^{2+} , cela implique que l'interaction de super-échange ferromagnétique présente un plus grand avantage cinétique dans ce cas que dans la situation Mn^{3+} et Fe^{3+} . Cela est possible si l'électron O- p qui participe au super-échange avec l'ion Mn^{3+} est l'électron O- p_{\downarrow} , tel qu'illustré à la figure 4.5 (c). Dans ce cas, l'électron O- p_{\uparrow} ne peut participer au super-échange avec une orbitale Fe- d_{\uparrow} puisqu'elles sont toutes occupées. Cela explique pourquoi les états Mn^{4+} et Fe^{2+} sont obtenus dans la situation

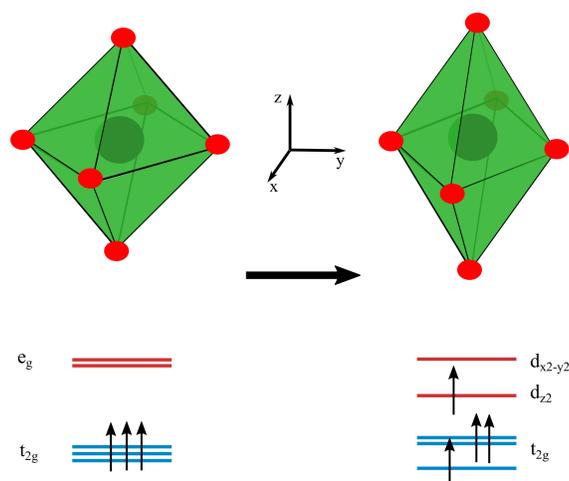


FIGURE 4.4 Comparaison entre une situation sans distortion Jahn-Teller (à gauche) et avec distortion Jahn-Teller (à droite). À gauche : les trois orbitales t_{2g} sont dégénérées en raison de la symétrie de l'octaèdre d'oxygène autour de l'ion magnétique. À droite : quatre orbitales $3d$ sont occupées. Afin de réduire l'énergie totale, l'octaèdre d'oxygène est déformé. La dégénérescence des orbitales t_{2g} est levée, mais leur énergie totale demeure la même. La dégénérescence des orbitales e_g est aussi levée, ce qui permet d'obtenir une situation d'énergie globalement plus basse que s'il n'y avait pas de distortion Jahn-Teller.

ferromagnétique.

Considérons maintenant la situation antiferromagnétique, qui est l'état fondamental obtenu par les calculs de DFT. Les calculs GGA+U prédisent que les états d'oxydation dans la phase antiferromagnétique sont Mn^{3+} et Fe^{3+} . Tel qu'illustré à la figure 4.5, l'effet Jahn-Teller a pour conséquence de lever la dégénérescence des orbitales e_g de l'atome Mn. Les corrélations électroniques mènent à un état où toutes les orbitales d de l'ion Fe^{3+} sont à demi remplies. Dans la figure 4.4 (a), on constate que l'alignement anti-parallèle des spins des ions Mn^{3+} et Fe^{3+} autorise le saut des deux électrons $O-p$. En supposant que Mn^{3+} soit dans une configuration $t_{2g}^3 e_g^1$, alors l'électron $O-p_{\downarrow}$ peut participer au super-échange avec l'orbitale $Mn-e_{g\downarrow}$, tel que motivé par l'analyse de l'interaction ferromagnétique. L'électron $O-p_{\uparrow}$ participe au super-échange avec une orbitale $Fe-e_{g\uparrow}$.

En comparant les figure 4.5 (a) et (b), nous constatons que l'une des orbitales $Fe-t_{2g}$ est doublement occupée dans le cas ferromagnétique. Cette double occupation est la différence principale entre les cas ferromagnétique et antiferromagnétique. Afin de minimiser l'énergie du système, la situation sans double occupation est privilégiée. Ainsi, l'état antiferromagnétique de LMFO est causé par l'effet combiné des fortes corrélations des orbitales $Fe-3d$ et de la distortion Jahn-Teller des orbitales $3d$ de l'ion Mn^{3+} .

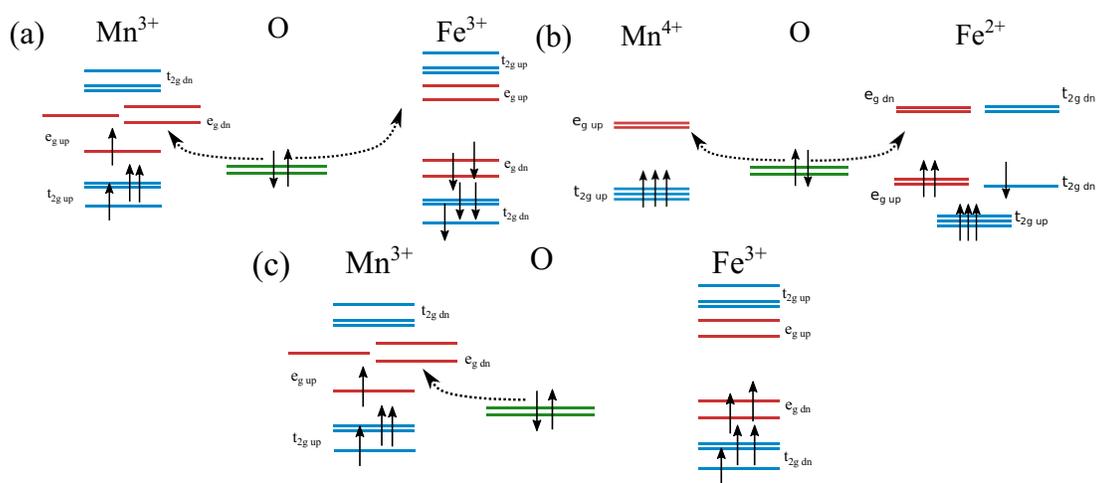


FIGURE 4.5 Représentation schématique de l'interaction de super-échange dans LMFO. Les lignes horizontales représentent le poids des orbitales les unes par rapport aux autres : en bleu, les orbitales t_{2g} des métaux de transition; en rouge, les orbitales e_g des métaux de transition; en vert, les orbitales p des atomes d'oxygène. Le poids des orbitales est déterminé à l'aide des densités d'états et de l'occupation partielle de chaque orbitale. Les petites flèches pleines représentent l'occupation en spins up (\uparrow) et down (\downarrow) des orbitales. Les flèches pointillées représentent les voies de super-échange possible. (a) Dans l'alignement antiferromagnétique, deux voies de super-échange sont possibles à cause de la distortion Jahn-Teller et des fortes interactions des orbitales Fe-3d. (b) Dans l'alignement ferromagnétique, les états d'oxydation sont Mn⁴⁺ et Fe²⁺, ce qui implique la double occupation d'une orbitale Fe- t_{2g} . La situation antiferromagnétique présente un avantage énergétique sur la situation ferromagnétique puisque les orbitales Fe-3d sont toutes simplement occupées. (c) Interaction de super-échange ferromagnétique dans la situation hypothétique où les états d'oxydation sont Mn³⁺ et Fe³⁺. Cette situation présente un moins grand avantage cinétique que dans les cas des états Mn⁴⁺ et Fe²⁺.

Nom	Ordre magnétique	Distortion Jahn-Teller
FM-F	FM	non
AFM-F	AFM	non
FM-JT	FM	oui
AFM-JT	AFM	oui

TABLEAU 4.3 Définition des structures utilisées pour l'étude de l'effet de l'angle Mn-O-Fe dans LMFO.

4.2.3 Distortions cristallines et effet de l'angle Mn-O-Fe

Dans la section 4.2.2, il a été expliqué que l'ordre antiferromagnétique de l'état fondamental de LMFO est causé par la répulsion électronique des orbitales Fe-3d, qui mènent à un effet Jahn-Teller dans le cristal. Afin d'explorer davantage l'effet de la structure cristalline sur les propriétés magnétiques, l'angle Mn-O-Fe a été varié de façon artificielle. Deux types de structures ont été considérées : dans l'une, les octaèdres d'oxygène sont déformés par la distortion Jahn-Teller, tandis que dans l'autre, les octaèdres sont réguliers. Les ordres magnétiques FM et AFM ont été étudiés dans ces deux types de structures. Le tableau 4.3 résume les structures utilisées.

La figure 4.6 présente l'énergie de l'état fondamental des quatre structures construites et définies au tableau 4.3 en fonction de l'angle Mn-O-Fe. L'angle a été varié entre 155° et 180° en conservant le motif d'inclinaison (*Glazer tilt*) propre aux doubles pérovskites de groupe d'espace $P2_1/n$. [32] Il s'agit du groupe d'espace original de LMFO dans sa structure optimisée.

On constate que, lorsque le ferromagnétisme est imposé, l'énergie de la structure sans distortion Jahn-Teller est plus basse que celle de la structure avec la distortion Jahn-Teller. À l'inverse, dans le cas de l'antiferromagnétisme, l'énergie du système est plus basse lorsque la structure présente de la distortion Jahn-Teller. Ces deux observations sont cohérentes avec les explications de la section 4.2.2 concernant le mécanisme de super-échange dans LMFO.

La figure 4.6 permet également de constater que l'angle Mn-O-Fe joue un rôle important dans la détermination de l'état fondamental. En effet, lorsque l'angle est au-dessus de $\sim 162^\circ$, la structure FM-F a la plus basse énergie. Toutefois, en dessous de $\sim 162^\circ$, c'est la structure AFM-JT qui a la plus basse énergie. C'est dans cette région que se trouve la structure optimisée avec les calculs de GGA+U, dans laquelle l'angle moyen Mn-O-Fe est de 153°. L'angle Mn-O-Fe est déterminé par la grandeur de l'inclinaison (*tilt*) des octaèdres d'oxygènes les uns par rapport aux autres. Ce type de distortion cristalline est quant à lui déterminé par la formule élémentaire du double pérovskite

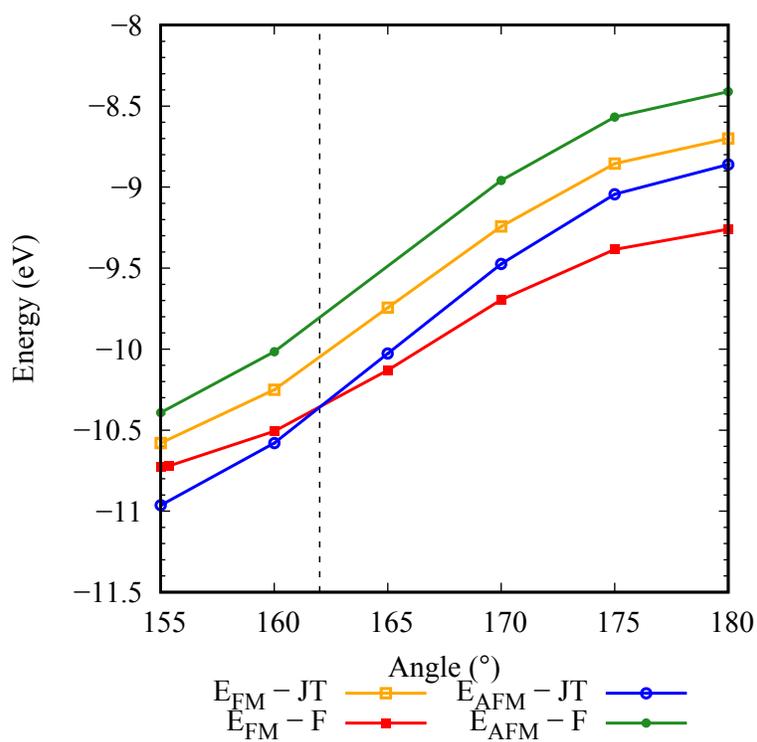


FIGURE 4.6 Effet de l'angle Mn-O-Fe dans LMFO sur l'énergie totale de l'état fondamental. Les quatre types de structure détaillés au tableau 4.3 sont comparés. On remarque que les structures AFM-F et FM-JT ont une énergie plus élevée que les deux autres types de structure. Lorsque l'angle est supérieur à $\sim 162^\circ$, la structure FM-F a la plus basse énergie. Lorsque l'angle est inférieur à ce seuil, la structure AFM-JT a la plus basse énergie.

	t	$\langle \text{Mn-O-B}'' \rangle$	
		GGA	GGA+U
LMNO	0,978	157,2	156,9
LMCO	0,964	157,2	156,02
LMFO	0,96	157,6	153,2

TABLEAU 4.4 Facteurs de tolérance t de LMNO, LMCO et LMFO, ainsi que les angles moyens Mn-O- B'' obtenus dans les structures optimisées. Les structures sont toutes dans l'ordre ferromagnétique, à l'exception de la structure LMFO-GGA+U qui se trouve dans l'ordre antiferromagnétique. Les facteurs de tolérance ont été calculés avec des valeurs de rayons ioniques disponibles dans la littérature. [49]

$A_2B'B''O_6$. On introduit ici le facteur de tolérance t [32] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)}, \quad (4.2)$$

où r_A est le rayon ionique du cation au site A , r_O le rayon ionique de l'oxygène, et $\langle r_B \rangle$ la valeur moyenne du rayon ionique au site B . Dans un double pérovskite idéal de structure cubique, ce facteur est $t = 1$. Il est possible de former une structure double pérovskite même si les rayons ioniques des cations aux sites A et B mènent à un facteur de tolérance $t < 1$. Toutefois, le ratio non-idéal des rayons ioniques mène dans ce cas à des inclinaisons des octaèdres d'oxygènes afin de stabiliser la structure. C'est ce qui se produit dans LMFO, tout comme dans LMNO et LMCO. Le tableau 4.4 présente les facteurs de tolérance de ces trois matériaux, ainsi que les angles moyens Mn-O- B'' ($B'' = \text{Ni, Co ou Fe}$) obtenus dans les structures optimisées. On remarque que, pour ces trois matériaux, le facteur de tolérance est plus petit que 1 et que les angles Mn-O-B sont loin de l'angle idéal (180°).

Les résultats de la figure 4.6 suggèrent qu'il serait envisageable d'imposer expérimentalement un ordre ferromagnétique dans LMFO en trouvant un moyen de faire croître les échantillons de façon à ce que les angles Mn-O-Fe soient plus près de 180° que ce qui est favorisé naturellement par les rayons des ions impliqués. D'autres méthodes pourraient être envisagées, comme la pression ou l'étirement, afin d'ajuster les angles Mn-O-Fe.

4.3 Évaluation de la température de Curie

Les températures de Curie de LMNO, LMCO et LMFO ont été évaluées en suivant la méthode décrite à la section 3.2. Dans un premier temps, les constantes d'échange aux premiers et seconds voisins ont été obtenues. Les calculs des états magnétiques décrits au tableau 3.1 ont nécessité l'utilisation de super-structures deux fois plus grandes que la structure originale. Ces super-structures contiennent quatre atomes Mn non-équivalents, et quatre atomes Ni, Co ou Fe non-équivalents. Le tableau 4.5 présente les constantes d'échange résultantes. On constate que, dans les trois cas, les constantes d'échange aux premiers voisins J_1 et J_2 sont plus grandes que les constantes d'échange aux seconds voisins par au moins un ordre de grandeur.

Dans le cas de LMNO et de LMCO, les interactions entre premiers voisins (soient les interactions Mn-Ni et Mn-Co) sont positives, ce qui correspond dans notre convention à des interactions ferromagnétiques. Pour LMNO, toutes les interactions aux seconds voisins sont antiferromagnétiques. Ce résultat peut être expliqué facilement par le super-échange entre les orbitales e_g vides de deux Mn^{4+} , ou les orbitales e_g à demi-remplies de deux ions Ni^{2+} . Ces deux cas sont des exemples typiques du super-échange antiferromagnétique décrit par les règles de Goodenough. [50] Les constantes d'échange aux seconds voisins Mn-Mn pour LMCO sont également antiferromagnétiques, mais elles sont ferromagnétiques pour Co-Co. Le remplissage partiel des orbitales e_g dans LMCO ne permet pas une analyse simplifiée comme dans les cas Ni-Ni et Mn-Mn.

Les interactions d'échange sont plus compliquées dans LMFO. Notons d'abord qu'elles sont de plus faible magnitude que dans LMNO et LMCO. Cela peut être dû aux distortions cristallines qui sont présentes dans LMFO, et absentes dans les deux autres composés. De plus, les interactions aux premiers voisins sont négatives et donc antiferromagnétiques, en cohérence avec les résultats présentés précédemment.

Afin de confirmer que les valeurs obtenues pour les constantes J sont justes, l'énergie totale d'une septième configuration magnétique, notée *AFM6*, a été calculée de deux façons. Tout d'abord, l'énergie totale a été obtenue par des calculs de DFT faits en utilisant la même méthodologie que les calculs réalisés pour obtenir les constantes J . Ensuite, la différence d'énergie $E_{AFM6} - E_{FM}$ a été calculée à partir des équations 3.39 et 3.45 en utilisant les constantes J listées au tableau 4.5. Les valeurs de la différence d'énergie $E_{AFM6} - E_{FM}$ pour les trois matériaux selon les deux méthodes sont données au tableau 4.6. On constate que l'écart entre les valeurs obtenues par le biais des deux méthodes sont environ de 1%, 5% et 11% pour LMNO, LMCO et LMFO respectivement. L'accord est ainsi très bon pour LMNO, et acceptable pour LMCO et LMFO.

Les constantes d'échange sont utilisées pour calculer la température de Curie de deux façons : en champ moyen, tel que décrit à la section 3.2, et par des calculs en Monte-Carlo classique. Les calculs en Monte-Carlo classique ont été réalisés avec la méthode GT-GPU (*genetic tempering* sur

Chemin d'interaction		Valeurs (meV)		
		LMNO	LMCO	LMFO
J_1	Mn-B'' (dans le plan)	4,51	3,36	-1,75
J_2	Mn-B'' (hors du plan)	4,09	2,85	-0,97
J_3	Mn-Mn (dans le plan)	-0,15	-0,59	-0,04
J_4	Mn-Mn (hors du plan)	-0,10	-0,45	-0,28
J'_3	B''-B'' (dans le plan)	-0,04	0,28	0,16
J'_4	B''-B'' (hors du plan)	-0,11	0,08	-0,18

TABLEAU 4.5 Interactions d'échange calculées pour LMNO, LMCO et LMFO. Les valeurs positives (négatives) sont associées à un échange FM (AFM). Les valeurs extrêmes des spins sont $S_{Mn}^z = 3/2$, $S_{Ni}^z = 1$, $S_{Co}^z = 3/2$ dans LMNO et LMCO, et $S_{Mn}^z = 2$ et $S_{Fe}^z = 5/2$ dans LMFO.

$E_{AFM6} - E_{FM}$		
	À partir des valeurs de J	À partir de calculs de DFT
LMNO	0,154	0,155
LMCO	0,176	0,185
LMFO	-0,181	-0,202

TABLEAU 4.6 Différences d'énergie entre les phases AFM6 et FM en eV, calculées à partir des équations 3.39 et 3.45 et obtenues par calculs de DFT.

	Température de transition (K)		
	Champ moyen	Monte-Carlo	Expérimentale
LMNO	527	419	280 [21]
LMCO	505	399	226 [24]
LMFO	418	329	< 150 (figure 2.6)

TABLEAU 4.7 Températures de Curie (LMNO et LMCO) et de Néel (LMFO) en Kelvin obtenues à partir des calculs de DFT.

GPU) sur un réseau cubique en utilisant les constantes J et les valeurs extrêmes des spins détaillées dans le tableau 4.5. [51]

Le tableau 4.7 donne la liste des températures de Curie calculées pour les trois matériaux selon les deux méthodes mentionnées ci-haut, ainsi que les températures de Curie observées expérimentalement. On remarque immédiatement que les deux méthodes de calcul surestiment les valeurs de T_C . Il n'est pas surprenant que les calculs en champ moyen surestiment la T_C , puisque le champ moyen ne tient pas compte des fluctuations de spins. Les calculs Monte-Carlo présentent une amélioration à l'estimation des T_C en incluant des fluctuations. Les estimations Monte-Carlo sont tout de même trop élevées par rapport aux observations expérimentales, ce qui indique que les constantes d'échange sont surestimées. Cela pourrait être dû au fait que les calculs de DFT n'incluent pas de fluctuations magnétiques dans les configuration antiferromagnétiques. Notons aussi que, expérimentalement, la présence de désordre au site B peut diminuer la T_C mesurée. Par exemple, la T_C de LMCO est de 226 K pour un échantillon ordonné et de 170 K pour un échantillon désordonné. [22,24]. De la même façon, pour LMNO, on peut voir à la figure 2.6 qu'il y a une transition de phase à $T = 280$ K, qui correspond à la phase ordonnée, et une autre à plus faible température, qui correspond à la phase désordonnée. Pour LMNO et LMCO, les valeurs expérimentales rapportées dans le tableau 4.7 sont celles qui correspondent à la phase ordonnée du site B . La surestimation de leur T_C ne peut donc pas être entièrement attribuée à l'ordre ou au désordre du site B . Toutefois, même si les T_C sont surestimées, elles respectent la tendance observée expérimentalement : la température de Curie de LMNO est la plus haute, tandis que la transition de phase de LMFO se produit à la température la plus faible. Cette tendance se voit facilement des courbes expérimentales de l'aimantation en fonction de la température de la figure 2.6.

On en conclut que cette méthode peut être utilisée afin de prédire l'ordre dans lequel les transitions de phase magnétique de différents matériaux se produisent. Même si les températures prédites ne reflètent pas la réalité, nous pouvons tout de même les situer les unes par rapport aux autres. Des prédictions concernant de nouveaux matériaux pourront donc être faites.

Étude de nouveaux matériaux : $\text{La}A''\text{MnFeO}_6$ ($A''=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) et $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$

Au chapitre 4, nous avons d'abord étudié des matériaux qui sont déjà connus du côté expérimental, soit LMNO et LMCO, et nous avons vérifié que la méthode DFT+U est adéquate pour la description de leurs propriétés à l'état fondamental. Nous avons par la suite étudié LMFO afin de comprendre pourquoi ce matériau est antiferromagnétique plutôt que ferromagnétique. L'étude des propriétés de LMFO nous a permis d'identifier quelques facteurs clés dans la détermination de son état fondamental :

1. Les fortes corrélations dans les orbitales Fe-3*d* qui mène aux états Fe³⁺ sans double occupation et Mn³⁺,
2. La distortion Jahn-Teller due aux ions Mn³⁺,
3. L'inclinaison des octaèdres d'oxygène due au facteur de tolérance $t < 1$.

L'identification de ces trois facteurs par le biais des calculs ab initio permet de comprendre pourquoi LMFO est un antiferroaimant, mais également de songer à des façons de concevoir un nouveau ferroaimant basé sur ce matériau. Deux types de matériaux ont été envisagés afin de contourner ces difficultés :

La₂MnRuO₆ Le ruthénium est l'élément qui se trouve tout juste au-dessous du fer dans le tableau périodique. L'avantage potentiel d'utiliser le Ru plutôt que le Fe est que les états de valence du Ru sont les orbitales 4*d*, qui sont moins fortement corrélées que les orbitales 3*d* du fer. Il serait peut-être possible d'obtenir un état fondamental ferromagnétique à partir des états d'oxydation Ru²⁺ et Mn⁴⁺.

LaA''MnFeO₆ (A'' = Ba, Sr, Ca) La substitution de la moitié du lanthane par le baryum, le strontium ou le calcium correspond à doper LMFO en trous, l'état d'oxydation du lanthane étant 3+ et celui des trois ions A'' étant 2+. De cette façon, l'état d'oxydation total du site B doit être 7+ afin de préserver la neutralité de charge du matériau. Une façon d'obtenir cette charge est d'avoir des ions Mn⁴⁺ et Fe³⁺. Ces configurations permettent d'éviter la distortion Jahn-Teller tout en ayant des orbitales Fe-3d à demi remplies. De plus, les rayons ioniques du baryum et du strontium sont plus grands que celui du lanthane, ce qui laisse présager que les angles Mn-O-Fe se rapprocheront de 180° sous l'effet du dopage.

Les résultats principaux concernant ces deux types de matériaux ont été publiés dans un article. [52]

5.1 État fondamental prédit par les calculs ab initio : La₂MnRuO₆

Nous voulions d'abord étudier le matériau La₂MnRuO₆ afin de déterminer si une interaction de super-échange ferromagnétique est possible entre les ions Mn et Ru. Rappelons que les orbitales du ruthénium participant au super-échange sont les orbitales 4d et qu'elles sont moins restreintes dans l'espace que les orbitales 3d du fer.

Nous avons d'abord utilisé des paramètres de structure cristalline obtenus expérimentalement disponibles dans la littérature. [53] L'article original ne semble pas détecter un état fondamental ferromagnétique, mais nous nous intéressons à l'effet de l'ajout d'un ordre au site B sur les propriétés magnétiques. En effet, le groupe d'espace déterminé par cette expérience est *Pnma*, soit un groupe d'espace orthorhombique associé aux pérovskites simples ABO₃ ou aux doubles pérovskites A₂B'B''O₆ dans lesquels le site B est désordonné. Nous avons ajouté un ordre chlorure de sodium pour les atomes Mn et Ru du site B. Il s'agit de l'ordre le plus commun dans les doubles pérovskites, et également de celui qui a été observé pour les matériaux similaires La₂MnCoO₆ et La₂MnNiO₆. Nous voulons ainsi déterminer si l'ordre du site B peut entraîner un état fondamental ferromagnétique.

Dans un premier temps, les propriétés de l'état fondamental ont été étudiées avec la fonctionnelle PBE dans l'approximation GGA. L'état fondamental prédit par cette méthode est ferrimagnétique avec un alignement anti-parallèle des spins des ions Mn et Ru voisins. Le moment total par formule élémentaire est de 3μ_B. Il est également possible de voir que le système est métallique, tel qu'illustré par la présence d'un poids fini au niveau de Fermi dans la densité d'états de la figure 5.1 (a). Nous avons ensuite étudié le même système avec la méthode GGA+U, avec U_{Mn} = 3 eV et U_{Ru} = 1,09 eV. Cela a pour effet d'ouvrir un gap au niveau de Fermi, tel qu'illustré dans la densité d'états de la figure 5.1 (b). L'état fondamental est toujours ferrimagnétique et le moment total par formule élémentaire demeure le même, soit 3μ_B : les propriétés magnétiques ne changent pas de façon

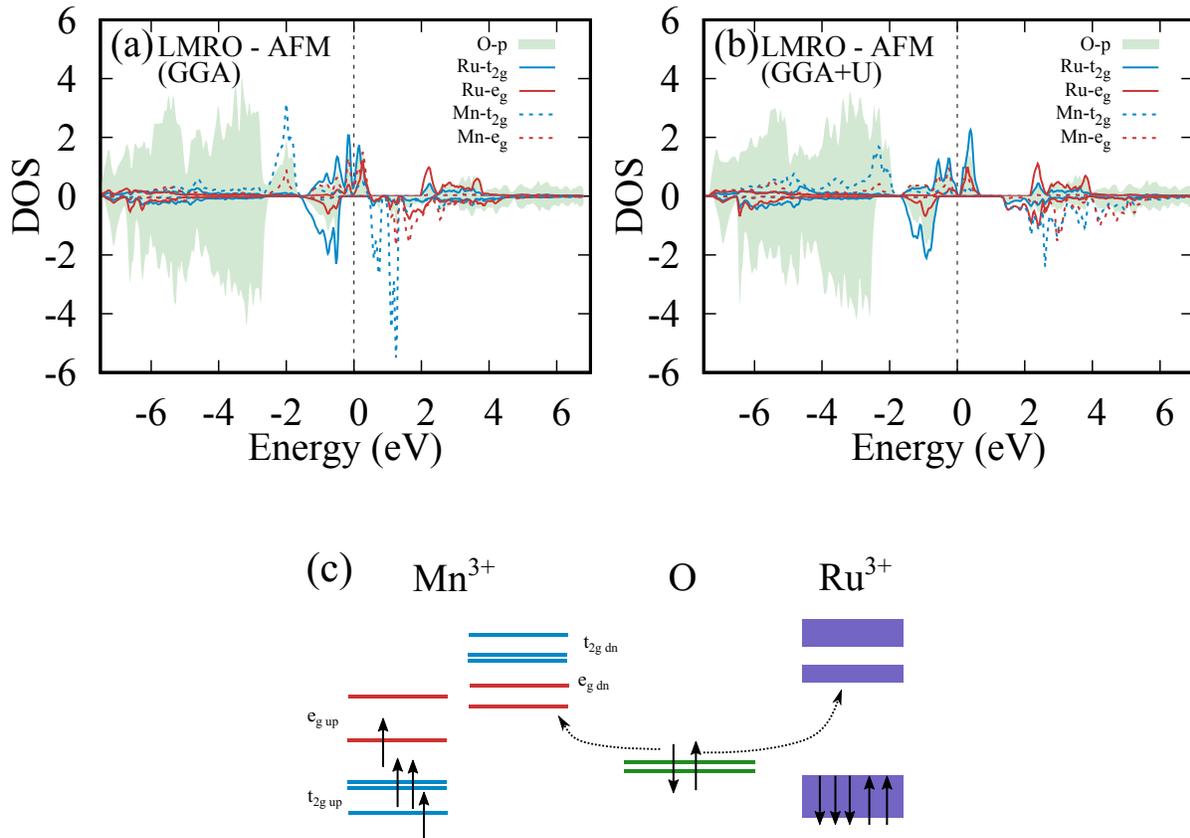


FIGURE 5.1 Densité d'états résolue en spin et en orbitales pour Mn- e_g , Mn- t_{2g} , Ru- t_{2g} , Ru- e_g , et O- p dans LMRO. Ces densités d'états ont été obtenues par les calculs GGA (a) et GGA+U (b). La densité d'états positive est celle du spin \uparrow , et la densité d'états négative est associée au spin \downarrow . Les calculs GGA prédisent un état fondamental antiferromagnétique et métallique, tandis que les calculs GGA+U prédisent un état fondamental antiferromagnétique et isolant. (c) Représentation schématique du mécanisme de super-échange antiferromagnétique dans LMRO. Puisque l'occupation des Ru-4d est moins localisée que celle des orbitales Mn-3d, la délimitation e_g et t_{2g} n'est faite que pour les orbitales Mn-3d.

appréciable avec l'ajout de U . Grâce aux résultats de la densité d'états, du moment partiel et de l'occupation des orbitales, il est possible de déduire que les états d'oxydation sont Mn³⁺ et Ru³⁺. Cette situation n'est pas sans rappeler le cas de LMFO. La grande différence entre les deux matériaux est le moment total par formule élémentaire, qui était de $1\mu_B$ dans LMFO, et qui est de $3\mu_B$ sans LMRO. Cette différence s'explique par le fait que le Ru³⁺ est dans un état bas spin, soit $4d^3d_{\sigma}^2$.

Il est difficile d'expliquer le ferrimagnétisme de l'état fondamental en utilisant la même description que pour les matériaux précédents, comme LMNO et LMCO. En effet, dans ces deux matériaux, l'occupation des orbitales était soit très proche de l'unité, soit presque nulle. Cela nous permettait de décrire les propriétés magnétiques de façon qualitative à l'aide d'une image simple du super-échange. Or, dans LMRO, les électrons des orbitales Ru-4d sont délocalisés dans toutes les

Orbitale Ru- d	Occupation n_{\uparrow} (n_{\downarrow})	
	AFM	FM
t_{2g}	0,60 (0,59)	0,62 (0,57)
t_{2g}	0,55 (0,66)	0,65 (0,55)
t_{2g}	0,22 (0,74)	0,74 (0,23)
e_g	0,30 (0,46)	0,37 (0,42)
e_g	0,25 (0,30)	0,30 (0,26)

TABLEAU 5.1 Occupation de charge calculée (GGA+U) des orbitales Ru- d dans $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$ dans les configurations magnétiques AFM et FM. Les nombres entre parenthèses dénotent l'occupation n_{\downarrow} . Les spins Mn- $3d$ sont tous up.

orbitales. Les étiquettes " t_{2g} " et " e_g " perdent quelque peu de leur sens : comme on peut le remarquer dans la figure 5.1, la distinction entre les densités d'états Ru- t_{2g} et Ru- e_g n'est pas tranchée. Le tableau 5.1 donne l'occupation partielle des orbitales Ru- $4d$ et compare celle-ci dans les ordres antiferromagnétique et ferromagnétique. De plus, un schéma du mécanisme de super-échange proposé se trouve à la figure 5.1 (c). Supposons que l'ion Mn^{3+} ait une configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^1$. Dans ce cas, en raison de la distortion Jahn-Teller qui lève la dégénérescence des orbitales e_g , l'électron O- p_{\downarrow} peut participer au super-échange avec l'orbitale Mn- $e_{g\downarrow}$ vide. Cela laisse un électron O- p_{\uparrow} libre de participer au super-échange avec l'ion Ru^{3+} . Le tableau 5.1 nous permet de constater que, dans l'ordre AFM, cet électron peut participer au super-échange avec trois orbitales Ru- $4d_{\uparrow}$ faiblement occupées. Dans l'ordre FM, toutefois, seule deux orbitales Ru- $4d_{\uparrow}$ sont disponibles. Il y a plus de canaux possibles pour l'interaction magnétique dans l'ordre AFM que dans l'ordre FM, ce qui permet d'expliquer l'état fondamental de LMRO.

Afin de confirmer davantage les résultats, l'optimisation de la structure cristalline a été faite à partir de la structure expérimentale en utilisant les mêmes paramètres U que dans les calculs sans optimisation. L'état fondamental prédit est toujours ferrimagnétique, avec le même moment par formule élémentaire. Les résultats obtenus avec les structures optimisées ne diffèrent pas qualitativement des résultats obtenus avant l'optimisation.

Toutes ces considérations permettent de conclure que LMRO n'est pas un matériau qui pourrait être utilisé dans le cadre de la réfrigération magnétique. En plus de ne pas montrer les propriétés magnétiques voulues, ce matériau contient du ruthénium, un élément rare et coûteux.

5.2 État fondamental prédit par les calculs ab initio : $\text{LaA}''\text{MnFeO}_6$ ($A''=\text{Ba, Sr, Ca}$)

5.2.1 Optimisation de la structure cristalline

Puisque nous ne connaissons pas les paramètres de la structure cristalline des trois matériaux, nous avons procédé à l'optimisation de leur structure avec des calculs de DFT. Plus précisément, les calculs ont été effectués avec les méthodes GGA et GGA+U, avec $U = 3\text{eV}$ pour les orbitales $3d$ des atomes Mn et Fe.

Le facteur de tolérance t des doubles pérovskites est non seulement lié à la distortion structurale, mais également au groupe d'espace des matériaux. En effet, il existe un lien phénoménologique entre t et le groupe d'espace, tel qu'illustré par la figure 5.2. Les facteurs de tolérance de LBMFO, LSMFO et LCMFO sont respectivement $t = 1,035, 1,003$ et $0,985$. Les différences des facteurs de tolérance viennent du fait que le rayon ionique de l'ion Ba^{2+} est le plus grand, tandis que celui de Ca^{2+} est très proche de celui de La^{3+} et est le plus petit des trois. [49] On constate par la figure 5.2 que, pour $0,98 < t < 1,04$, la majorité des doubles pérovskites $A_2B'B''O_6$ ont un groupe d'espace cubique ($Fm\bar{3}m$), bien que d'autres groupes d'espace soient également possibles, comme la structure rhomboédrique ($R\bar{3}$) ou monoclinique ($P2_1/n$ ou, de façon équivalente, $P2_1/c$). Les matériaux étudiés précédemment appartiennent tous au même groupe d'espace, soit $P2_1/c$. On note qu'en plus du groupe d'espace, il est nécessaire d'étudier les différents ordres possibles du site A. La combinaison d'ordres la plus commune chez les doubles pérovskites doublement ordonnés est l'ordre chlorure de sodium au site B et l'ordre en couches au site A. Cet ordre est illustré à la figure 2.5.

L'optimisation structurale des trois composés a été réalisée en tenant compte des considérations énumérées ci-haut. Pour LBMFO et LSMFO, trois groupes d'espace ont été considérés : $P2_1/c$, $R\bar{3}$ et $Fm\bar{3}m$. Dans le cas de LCMFO, puisque son facteur de tolérance se rapproche des facteurs de tolérance de LMNO, LMCO et LMFO énumérés dans le tableau 4.4, seul le groupe d'espace $P2_1/c$ a été considéré.

L'ordre chlorure de sodium du site A a été comparé à l'ordre en couches pour LBMFO et LSMFO : dans les deux cas, l'ordre en couches mène à une énergie plus faible que l'ordre chlorure de sodium. Seul l'ordre chlorure de sodium a été considéré pour le site B.

Pour LBMFO et LCMFO, l'état fondamental prédit est le groupe d'espace $P2_1$ (monoclinique), avec les motifs d'inclinaison des octaèdres (*Glazer tilts*) correspondant au groupe $P2_1/c$ dans les doubles pérovskites de type $A_2B'B''O_6$. Pour LSMFO, le groupe d'espace dans l'état fondamental serait plutôt $P\bar{1}$ avec les motifs d'inclinaison correspondant au groupe $R\bar{3}$ dans les doubles pérovskites.

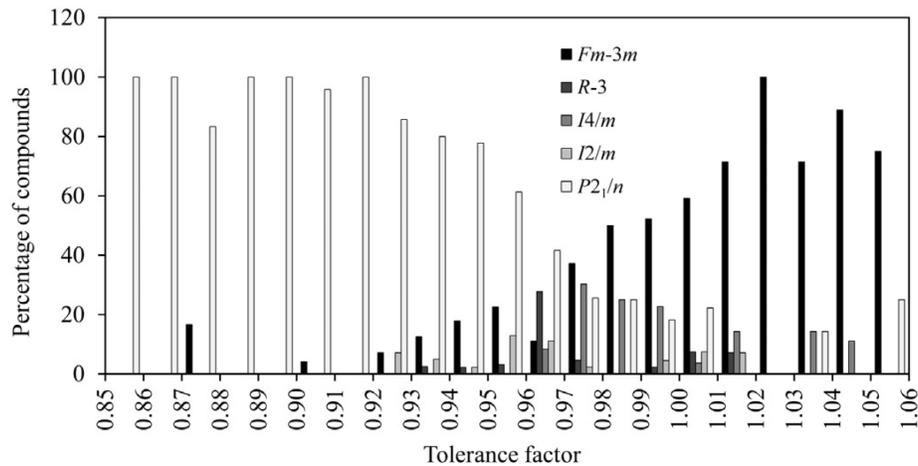


FIGURE 5.2 Histogramme du groupe d'espace en fonction du facteur de tolérance dans les doubles pérovskites $A_2B'B''O_6$ ordonnés. [32]

A''	t	Groupe d'espace	$\langle \text{Mn-O-Fe} \rangle$ ($^\circ$)
Ba	1,035	$P2_1$	172
Sr	1,003	$R\bar{3}$	165
Ca	0,985	$P2_1$	157

TABLEAU 5.2 Facteurs de tolérance t de $LA''\text{MFO}$ ($A'' = \text{Ba, Sr et Ca}$), ainsi que les groupes d'espace et angles moyens Mn-O-Fe obtenus dans les structures optimisées. Les structures sont toutes dans l'ordre ferromagnétique, avec l'ordre en couches au site A et l'ordre chlorure de sodium au site B . Les facteurs de tolérance ont été calculés avec des valeurs de rayons ioniques disponibles dans la littérature. [49]

kites $A_2B'B''O_6$. Ainsi, l'optimisation de la structure de LBMFO et LCMFO prédit que ces matériaux sont monocliniques, tandis que la structure de LSMFO se rapproche plutôt d'une structure rhomboédrique. Pour les trois matériaux, l'ordre du site A est en couches, tandis que l'ordre du site B est chlorure de sodium.

Dans les structures optimisées, les angles Mn-O-Fe sont environ de 172° , 165° et 157° pour LBMFO, LSMFO et LCMFO respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les facteurs de tolérance des trois matériaux, qui sont dus à la taille relative des ions La^{3+} et des ions Ba^{2+} , Sr^{2+} et Ca^{2+} . Tel que mentionné plus haut, le rayon ionique de Ca^{2+} est le plus petit des trois et le plus près du rayon de l'ion La^{3+} : il n'est donc pas étonnant que l'angle Mn-O-Fe dans LCMFO soit similaire au même angle dans LMFO ($\sim 152^\circ$). Le tableau 5.2 résume les propriétés de l'état fondamental prédit par les calculs GGA+U pour les trois matériaux.

5.2.2 Propriétés de l'état fondamental

Les calculs GGA prédisent que LBMFO, LSMFO et LCMFO sont isolants et ferromagnétiques dans leur état fondamental. Les gaps dans la structure de bande sont toutefois très petits, soit 0, 14, 0, 17 et 0, 25 eV pour LBMFO, LSMFO et LCMFO respectivement, tel qu'illustré dans les densités d'états de la figure 5.3. Le moment magnétique total par formule élémentaire est de $8\mu_B$ pour les trois matériaux. En tenant compte de ce moment magnétique ainsi que des moments magnétiques partiels, de la densité d'états et de l'occupation de charge des orbitales $3d$ des atomes Mn et Fe, il est possible de conclure que les états d'oxydation sont Mn^{4+} et Fe^{3+} .

L'effet de U dans les calculs GGA+U, avec $U = 3eV$ pour les orbitales $3d$ des atomes Mn et Fe, est d'élargir le gap isolant et de localiser les états $3d$. Il est possible de voir l'effet de U sur la densité d'états à la figure 5.3. Les propriétés magnétiques ne sont pas modifiées de façon appréciable par l'ajout de U .

Tant dans les calculs GGA que GGA+U, les configurations électroniques sont $3d_{\sigma}^3 d_{\bar{\sigma}}^0$ et $3d_{\sigma}^5 d_{\bar{\sigma}}^0$ pour les ions Mn^{4+} et Fe^{3+} respectivement, où σ correspond à l'espèce de spin majoritaire et $\bar{\sigma}$ à l'espèce de spin minoritaire. Il est possible de comprendre l'état fondamental ferromagnétique grâce au mécanisme de super-échange, une fois de plus. Considérons la figure 5.4. L'interaction ferromagnétique est illustrée à la figure 5.4 (a). Le mécanisme de Hund favorise le saut d'un électron $O-p_{\uparrow}$ vers une orbitale vide $Mn-e_{g\uparrow}$. L'électron $O-p_{\downarrow}$ restant peut à son tour participer au super-échange avec une orbitale $Fe-e_{g\downarrow}$ vide. Toutefois, dans la situation antiferromagnétique illustrée à la figure 5.4 (b), seul le saut $O-p_{\uparrow}$ vers $Mn-e_{g\uparrow}$ est permis : l'alignement antiparallèle des spins aux sites Mn et Fe implique que le second saut est interdit par le principe d'exclusion de Pauli. L'état ferromagnétique mène ainsi à un avantage du point de vue de l'énergie cinétique dans le cadre de l'interaction de super-échange.

5.2.3 Évaluation de la température de Curie

Les températures de Curie de LBMFO, LSMFO et LCMFO sont évaluées à l'aide de la méthode décrite à la section 3.2. Pour les trois matériaux, les calculs ont été faits avec la méthode GGA+U et des super-structures de la structure optimisée de l'état fondamental. Les super-structures comportent 4 atomes Mn non-équivalents et 4 atomes Fe non-équivalents, ce qui permet de réaliser les ordres magnétiques décrits à la section 3.2.

Les constantes d'échange aux premiers et seconds voisins ont d'abord été extraites et sont détaillées au tableau 5.3. Il est possible de remarquer que les constantes aux premiers voisins J_1 et J_2 sont ferromagnétiques pour les trois matériaux, ce qui est cohérent avec l'état ferromagnétique obtenu et le mécanisme de super-échange décrit précédemment. On constate également que les

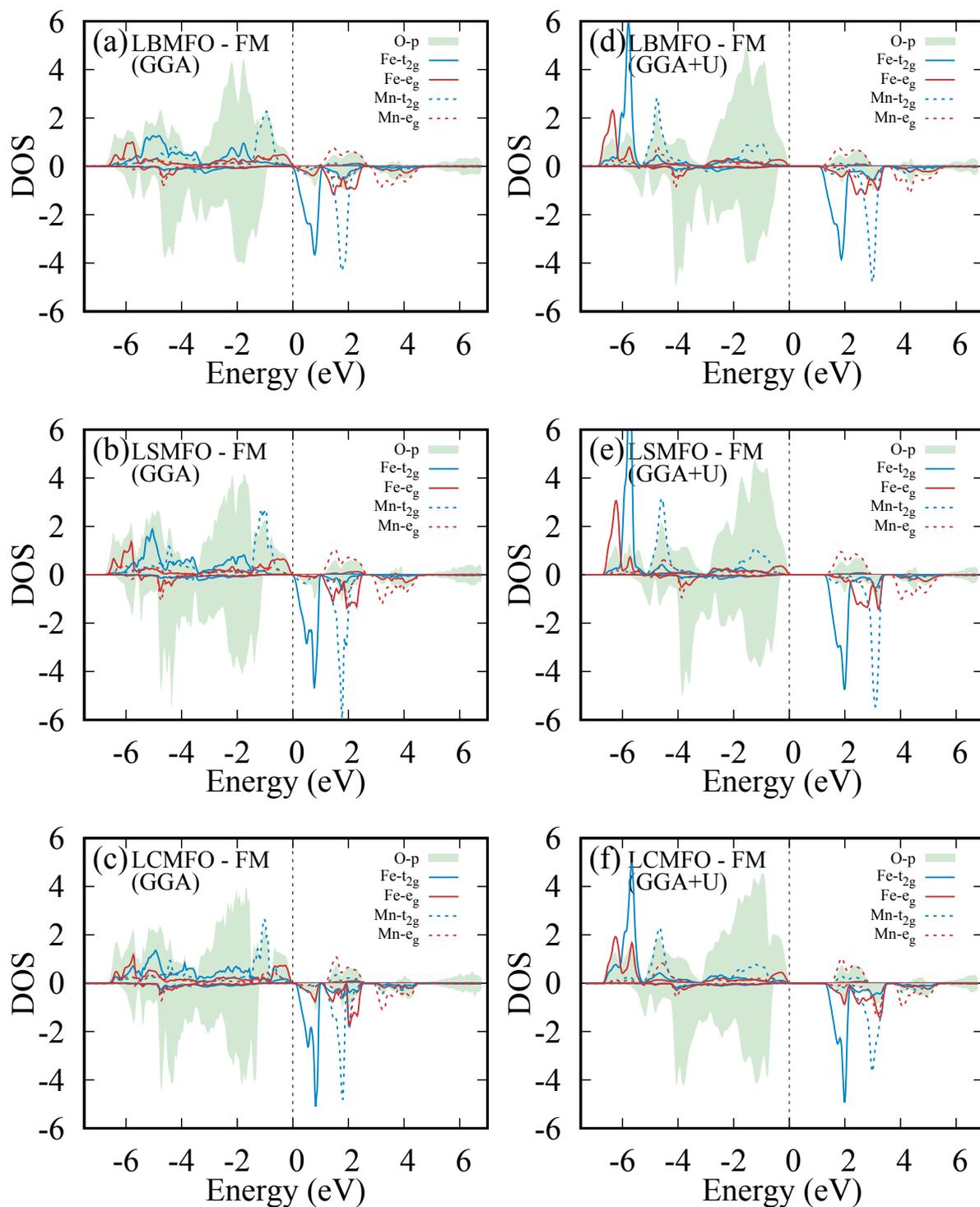


FIGURE 5.3 Densités d'états résolues en spin et en orbitales pour Mn- e_g , Mn- t_{2g} , Fe- t_{2g} , Fe- e_g , et O- p dans LBMFO, LSMFO et LCMFO. Ces densités d'états ont été obtenues par les calculs GGA (à gauche) et GGA+U (à droite). La densité d'états positive est celle du spin \uparrow , et la densité d'états négative est associée au spin \downarrow . Les calculs GGA et GGA+U prédisent un état fondamental ferromagnétique et isolant pour LBMFO (haut), LSMFO (milieu) et LCMFO (bas).

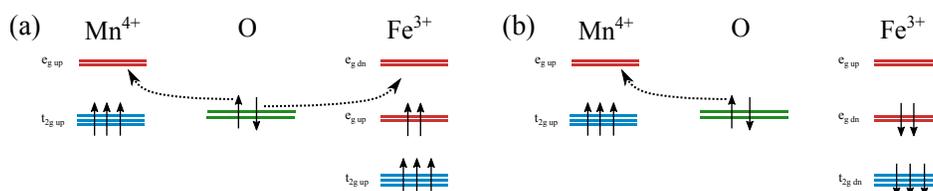


FIGURE 5.4 Représentation schématique du mécanisme de super-échange dans LaAMnFeO_6 ($A = \text{Ba}$, Sr et Ca). Le schéma tient compte du fait que ce sont les orbitales e_g qui participent au super-échange en raison de leur recouvrement. À gauche, l'interaction ferromagnétique permet deux canaux de super-échange. À droite, l'interaction antiferromagnétique permet encore le saut d'un électron $\text{O}-p_\uparrow$ vers une orbitale $\text{Mn}-e_{g\uparrow}$ vide, mais le principe d'exclusion de Pauli interdit le saut d'un électron $\text{O}-p_\downarrow$ vers une orbitale d du fer.

constantes J_1 et J_2 sont les plus grandes dans LBMFO, et les plus petites dans LCMFO. Cela peut être expliqué par le fait que l'angle Mn-O-Fe est de 172° dans LBMFO alors qu'il n'est que de 157° dans LCMFO. Or, plus les orbitales $\text{O}-p$ et les orbitales $3d$ impliquées dans l'interaction se chevauchent et plus l'interaction est forte. Ici, si l'angle Mn-O-Fe se rapproche de 180° , alors les octaèdres d'oxygène ne sont pas beaucoup inclinés les uns par rapport aux autres, ce qui mène à un plus grand chevauchement des orbitales $\text{O}-p$ et $3d$. Cela explique pourquoi les interactions ferromagnétiques sont plus fortes dans LBMFO que dans LCMFO.

Aux seconds voisins, les interactions d'échange sont majoritairement antiferromagnétiques. Comme dans le cas de LMNO, cela s'explique bien par les règles de Goodenough sur le super-échange : les interactions entre deux orbitales e_g vides (Mn-O-Mn) ou deux orbitales e_g remplies à moitié (Fe-O-Fe) sont antiferromagnétiques. [50] On note aussi que les interactions aux premiers voisins dominent les interactions aux seconds voisins d'un ordre de grandeur, ce qui témoigne de la courte portée de l'interaction de super-échange.

La validité des constantes J est évaluée de la même manière que dans le cas de LMNO, LMCO et LMFO, soit en calculant la différence entre l'énergie totale d'un nouvel état magnétique AFM6 et de l'énergie de l'état ferromagnétique. Les valeurs de ces différences d'énergie obtenues par les constantes J et par les calculs de DFT sont données au tableau 5.4. L'accord entre les valeurs attendues et les valeurs obtenues par les interactions d'échanges est très bon pour les trois matériaux, puisqu'il y a moins de 1% d'écart entre les deux.

La température de Curie des trois matériaux est ensuite évaluée avec les constantes J de deux façons : en champ moyen et avec une méthode de Monte-Carlo classique. Les températures résultantes se retrouvent au tableau 5.5. Au chapitre 4, nous avons vu que cette méthode surestime les températures de Curie par rapport aux valeurs expérimentales puisqu'elles ne tiennent pas compte des fluctuations de spins. Toutefois, même si les valeurs des T_C ne sont pas fiables en elles-mêmes, leur valeur les unes par rapport aux autres est significative. Nous avons effectivement vu précédemment que les températures de Curie prédites pour LMNO, LMCO et LMFO suivent

Chemin d'interaction		Valeurs (meV)		
		Ba	Sr	Ca
J_1	Mn-Fe (dans le plan)	2,31	2,19	1,74
J_2	Mn-Fe (hors du plan)	2,24	2,12	1,19
J_3	Mn-Mn (dans le plan)	-0,28	-0,18	-0,12
J_4	Mn-Mn (hors du plan)	-0,32	-0,22	-0,07
J'_3	Fe-Fe (dans le plan)	-0,003	-0,02	0,03
J'_4	Fe-Fe (hors du plan)	-0,01	-0,03	-0,06

TABLEAU 5.3 Interactions d'échange calculées (GGA+U) pour $LA''MFO$, avec $A'' = Ba, Sr$ et Ca . Les valeurs positives (négatives) dénotent les échanges FM (AFM). Les valeurs extrêmes des spins sont $S_{Mn}^z = 3/2$ et $S_{Fe}^z = 5/2$ dans les trois matériaux.

A	$E_{AFM6} - E_{FM}$	
	À partir des constantes d'échange	À partir des calculs de DFT
Ba	0,204	0,205
Sr	0,190	0,191
Ca	0,137	0,138

TABLEAU 5.4 Différences d'énergie entre les phases AFM6 et FM en eV, calculées à partir des équations 3.39 et 3.45 et obtenues par calculs de DFT.

	Température de Curie (K)	
	Champ moyen	Monte-Carlo
Ba	552	498
Sr	530	425
Ca	386	309

TABLEAU 5.5 Températures de Curie en Kelvin obtenues par calculs en champ moyen et Monte Carlo pour LAMFO.

la tendance expérimentale. La température de Curie calculée par la méthode Monte-Carlo pour LMNO était de 419 K, et nous savons de plus que sa véritable température de Curie est de 280 K, soit légèrement sous la température ambiante. La comparaison entre les valeurs obtenues pour LMNO, LMCO et LMFO et celles obtenues pour les trois nouveaux matériaux nous indique qu'il est possible que les températures de Curie de LBMFO et LSMFO se situent autour ou au-dessus de la température ambiante. La température de Curie de LCMFO, toutefois, se rapproche davantage de la température de Néel de LMFO, qui se trouve bien en dessous de la température ambiante.

Cette grande différence de température de Curie peut d'abord sembler surprenante, compte tenu du fait que les propriétés magnétiques et électroniques de l'état fondamental des trois matériaux sont très similaires. Les différences entre les trois matériaux LAMFO viennent une fois de plus de leurs différences structurales : les matériaux dopés au baryum et au strontium présentent moins de distortions octaédriques que le matériau dopé au calcium. Cela fait en sorte que les interactions ferromagnétiques aux premiers voisins sont plus fortes dans LBMFO et LSMFO que dans LCMFO, accentuant davantage la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique. L'impact des distortions structurales est ainsi reflété dans les températures de Curie.

5.2.4 Considérations expérimentales

Tous les résultats présentés dans cette section proviennent de calculs faits à partir de structures ordonnées, tel que mentionné à la section 5.2.1. Toutefois, s'il est facile d'imposer un ordre aux sites A et B pour les calculs numériques, il peut s'agir d'un défi d'un point de vue expérimental. Si l'ordre du site B dans les doubles pérovskites de type $A_2B'B''O_6$ est courant, l'ordre du site A dans les doubles pérovskites $A'A''B'B''O_6$ est plus rare. [54] De plus, de façon générale, l'ordre au site B dépend de la différence des états d'oxydation des atomes B' et B'' . Si cette différence est plus grande que 2, le site B est ordonné, tandis que si elle est égale à 2, le site peut être ordonné ou désordonné. Enfin, si la différence est plus petite que 2, le site B est généralement désordonné. [32] Dans les doubles pérovskites considérés dans ce chapitre, les ions au site B sont Mn^{4+} et Fe^{3+} . La

différence entre leurs états d'oxydation n'est donc que de 1, ce qui laisse présager que le site B des matériaux LaAMnFeO_6 devrait être désordonné. De récents progrès expérimentaux laissent toutefois envisager la possibilité de synthétiser de tels matériaux avec un site B ordonné. [42]

La question de l'ordre du site B est particulièrement importante puisque les propriétés magnétiques des matériaux considérés en dépendent grandement. Nous avons en effet vu que les interactions aux premiers voisins Mn^{4+} et Fe^{3+} sont ferromagnétiques, tandis que les interactions aux seconds voisins Mn-Mn et Fe-Fe sont généralement antiferromagnétiques. Le super-échange étant une interaction de courte portée, comme nous l'avons vu par la valeur numérique des constantes J , les interactions ferromagnétiques dominant sur les interactions antiferromagnétiques et mènent à l'état fondamental désiré. Dans un matériau désordonné, il est probable que les interactions aux premiers voisins soient un mélange d'interactions ferromagnétiques Mn-Fe et d'interactions antiferromagnétiques Mn-Mn et Fe-Fe. Cela peut mener à une diminution de la température de Curie et du moment magnétique total. À titre d'exemple, la température de Curie du matériau LMCO ordonné est de 226 K, mais chute à 170 K lorsque les atomes Mn et Co sont désordonnés. [22,24] Le potentiel des matériaux LAMFO pour la réfrigération magnétique dépend donc de l'ordre du site B de façon importante.

Étude des propriétés magnétocaloriques

Au chapitre 2, nous avons vu qu'un matériau doit avoir plusieurs propriétés spécifiques afin de pouvoir être utilisé dans le cadre de la réfrigération magnétique. Jusqu'à présent, nous avons abordé l'état fondamental ferromagnétique et la température de Curie près de la température ambiante. Nos calculs de DFT prédisent que les matériaux LaBaMnFeO_6 et LaSrMnFeO_6 étudiés à la section 5.2 sont des ferroaimants dont la température de Curie devrait se situer autour de la température ambiante. Ces deux propriétés sont nécessaires pour la réfrigération magnétique, mais elles ne sont pas suffisantes. Dans ce chapitre, nous nous baserons sur les résultats des calculs de DFT pour étudier les propriétés magnétocaloriques de LBMFO et LSMFO à l'aide de calculs en champ moyen. Avant d'y arriver, toutefois, les propriétés magnétocaloriques de LMNO seront étudiées afin de vérifier la validité de cette approche.

6.1 Justification de l'approche théorique : $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$

$\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ est un matériau dont les propriétés magnétocaloriques ont été largement étudiées expérimentalement. [21, 23] Dans cette section, nous tenterons de reproduire les résultats expérimentaux à partir de calculs en champ moyen.

6.1.1 Aimantation en fonction de la température et du champ magnétique

Nous avons développé une théorie de champ moyen à deux spins à la section 3.2. En guise de rappel, nous avons obtenu quatre équations qui nous permettent maintenant de calculer l'aimantation totale d'une formule chimique de type $A'A''B'B''\text{O}_6$ en tenant compte de deux spins différents

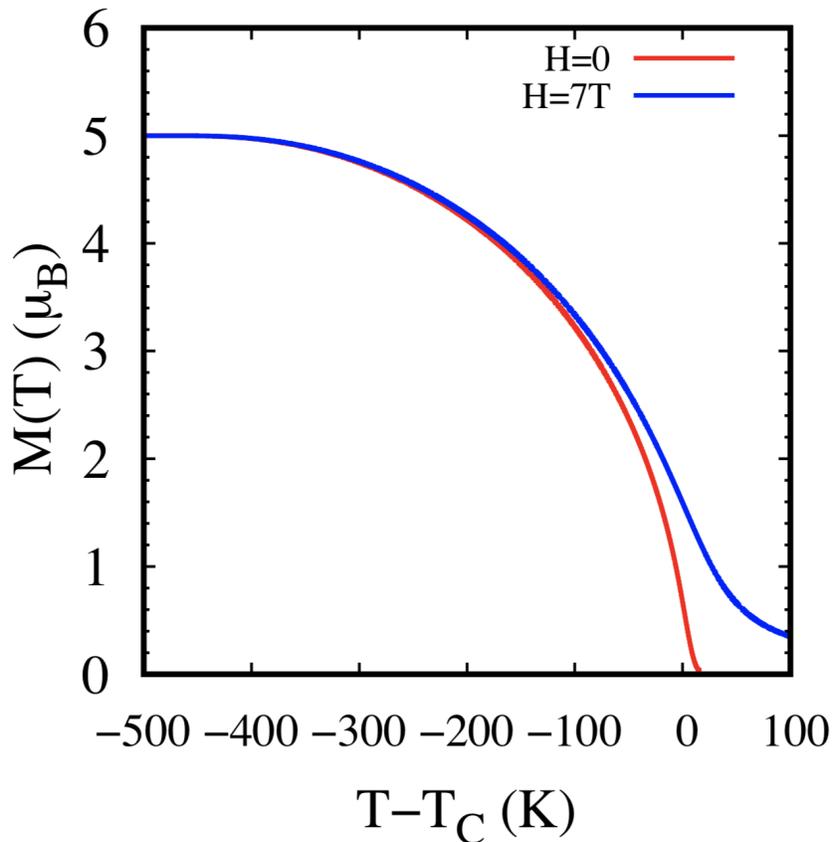


FIGURE 6.1 Variation de l'aimantation pour LMNO sans champ magnétique (courbe rouge) et pour un changement du champ magnétique de 7T (courbe bleue) obtenue par la méthode de champ moyen à deux-spins.

aux sites B' et B'' . Si nous notons $m(T)$ et $m'(T)$ l'aimantation aux sites B' et B'' respectivement, alors l'aimantation totale est :

$$M(T) = m(T) + m'(T),$$

où $m(T)$ et $m'(T)$ sont calculées avec les équations 3.37 et 3.38. Ces deux aimantations partielles dépendent des valeurs extrêmes des spins aux sites B' et B'' . Pour LMNO, ces valeurs sont $S^z = 1,5$ et $S'^z = 1$. Les aimantations dépendent aussi des champs moyens h_{MF} et h'_{MF} (équations 3.19 et 3.20). Les champs moyens dépendent à leur tour des constantes d'échange J , mais aussi de $m(T)$ et de $m'(T)$. Nous pouvons résoudre ce problème de façon auto-cohérente. La figure 6.1 présente des courbes de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique pour LMNO obtenues en utilisant les paramètres d'échange J déterminés à la section 4.3. Ce calcul en lui-même n'est pas particulièrement intéressant, mais il s'agit de l'étape préalable au calcul des propriétés magnétocaloriques, ce que nous ferons à la section suivante.

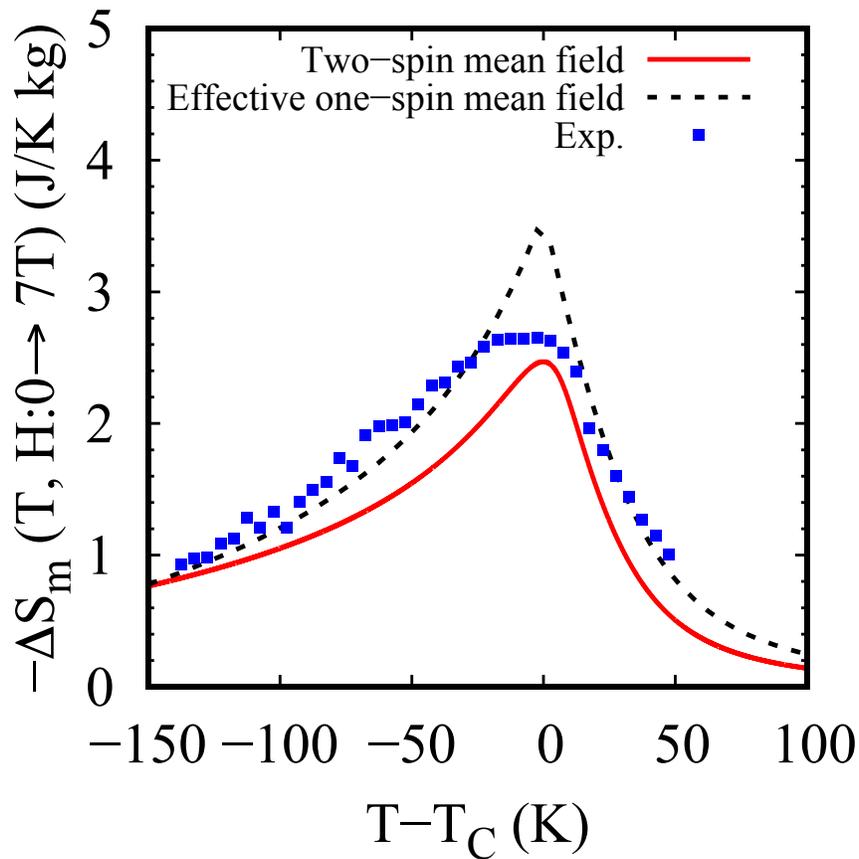


FIGURE 6.2 Variation isotherme de l'entropie pour LMNO pour un changement du champ magnétique de 7T, obtenue expérimentalement (points bleus), par théorie de champ moyen effectif à un spin (pointillés noirs) et par la méthode de champ moyen à deux-spins (courbe rouge).

6.1.2 Variation de l'entropie en fonction de la température et du champ magnétique

La variation isotherme de l'entropie due aux spins en fonction de la température et du champ magnétique $\Delta S_m(T, 0 \rightarrow H)$ est l'une des propriétés magnétocaloriques qu'il est nécessaire de maximiser afin de concevoir des réfrigérateurs magnétiques efficaces. Cette quantité est calculée à partir des équations 3.50 et 3.51, dans lesquelles les champs moyens h_{MF} et h'_{MF} interviennent. Nous calculons les champs moyens de façon auto-cohérente comme à la section 6.1.1.

La figure 6.2 présente la variation isotherme de l'entropie $\Delta S_m(T, H : 0 \rightarrow 7T)$ obtenue de trois façons différentes : avec le modèle en champ moyen à deux spins, avec un modèle en champ moyen avec un spin effectif, et expérimentalement. [21] Le modèle en champ moyen avec un spin effectif par formule élémentaire est basé sur les résultats expérimentaux et fait ainsi intervenir le moment par formule élémentaire ($5, 5\mu_B$) et la température de Curie (280K) expérimentaux. Le modèle en champ moyen à deux spins est celui que nous avons abordé à la section 3.2. Il se base sur les résultats des calculs de DFT sans paramètre ajouté.

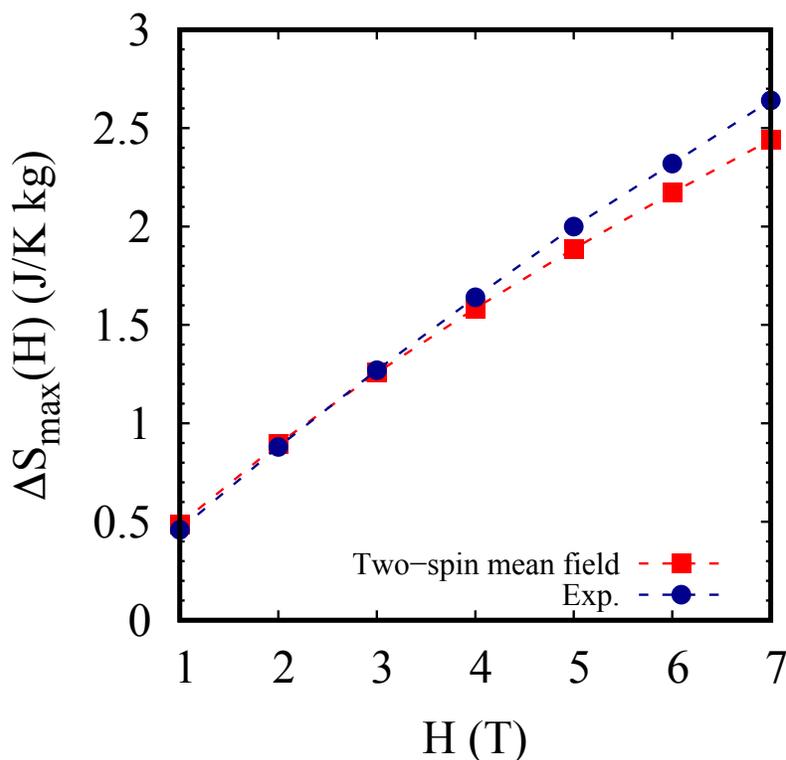


FIGURE 6.3 Valeur maximale de la variation isotherme de l'entropie pour LMNO en fonction du champ magnétique, obtenue expérimentalement (points bleus) et par la méthode de champ moyen à deux-spins (courbe rouge).

Il est possible de remarquer que le modèle à deux spins permet de retrouver qualitativement le comportement en température de ΔS_m , bien que le pic autour de la température de Curie soit moins large que ce qui est observé expérimentalement. Le plus grand succès de ce modèle en champ moyen est toutefois l'accord entre la valeur prédite du maximum de ΔS_m et la valeur obtenue par l'expérience, même si les calculs surestiment la température de Curie. Cet accord est également bon pour d'autres valeurs du champ magnétique, tel qu'illustré par la figure 6.3. À titre de comparaison, on remarque à la figure 6.2 que le modèle à un spin effectif surestime la valeur maximale de ΔS_m .

L'accord entre les observations expérimentales et les résultats du modèle à deux spins pour le ΔS_{max} de LMNO nous indique qu'il est possible de faire des calculs similaires pour LBMFO et LSMFO afin d'étudier leurs propriétés magnéto-caloriques.

6.1.3 Contribution magnétique à la variation adiabatique de la température

Nous avons vu à la section 3.2 qu'il est également possible d'évaluer la seconde propriété magnéto-calorique importante de nos matériaux d'intérêt, la variation adiabatique de la température

ΔT_{ad} , à partir des calculs *ab initio*. L'équation 2.9 nous apprend que ΔT_{ad} dépend de la chaleur spécifique :

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \frac{T}{C_{H'}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH'. \quad (6.1)$$

Toutefois, nous avons également vu une forme simplifiée pour ΔT_{ad} lorsque le ratio T/C_H varie peu avec le champ magnétique (équation 3.52) :

$$\Delta T_{ad} = - \frac{T}{C_p} \Delta S_m(T, 0 \rightarrow H), \quad (6.2)$$

où $\Delta S_m(T, 0 \rightarrow H) < 0$, et C_p est la chaleur spécifique à pression constante.

La chaleur spécifique C_H peut dépendre du champ magnétique appliqué. En effet, à partir de l'équation 2.7 pour C_H , nous pouvons définir la contribution magnétique à la chaleur spécifique comme

$$C_{H,m}(T, H) = T \left(\frac{\partial S_m(T, H)}{\partial T} \right)_{H'},$$

où S_m est l'entropie due aux spins donnée par les équations 3.50 et 3.51.

On calcule la contribution magnétique à la chaleur spécifique à partir des calculs de l'entropie faits à la section 6.1.2. La figure 6.4 (a) présente cette contribution des spins pour LMNO à deux champs magnétiques différents, soit à champ nul et à $H = 7T$. À titre de comparaison, la figure 6.5 présente la chaleur spécifique à pression constante et en champ nul de LMCO obtenue expérimentalement. Des mesures similaires pour LMNO n'étaient pas disponibles dans la littérature au moment de réaliser cette analyse. Toutefois, puisque LMNO et LMCO sont des matériaux très similaires, il est tout de même raisonnable de comparer les ordres de grandeur de nos résultats pour LMNO et des résultats expérimentaux pour LMCO.

Nos résultats en champ moyen indiquent que la chaleur spécifique due aux spins pour LMNO atteint une valeur maximale de $\sim 24 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ pour les deux champs magnétiques différents. Toutefois, la chaleur spécifique expérimentale de LMCO atteint une valeur de $\sim 350 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ autour de T_C . En comparant les ordres de grandeur, on remarque que la contribution dominante à la chaleur spécifique n'est pas celle des spins : il doit ainsi s'agir de la contribution des phonons.

De plus, la figure 6.4 (b) présente la contribution des spins au rapport C_H/T pour LMNO calculée avec la méthode de champ moyen à deux spins. La différence entre les courbes en champ nul et avec un champ magnétique non-nul est faible par rapport aux ordres de grandeurs de la chaleur spécifique expérimentale de LMCO et limitée seulement autour de T_C .

Nous avons ainsi confirmé que la contribution magnétique à la chaleur spécifique est petite par rapport à la contribution des phonons. De plus, la contribution magnétique varie peu avec le champ magnétique par rapport à la contribution des phonons, qui elle ne dépend pas du champ

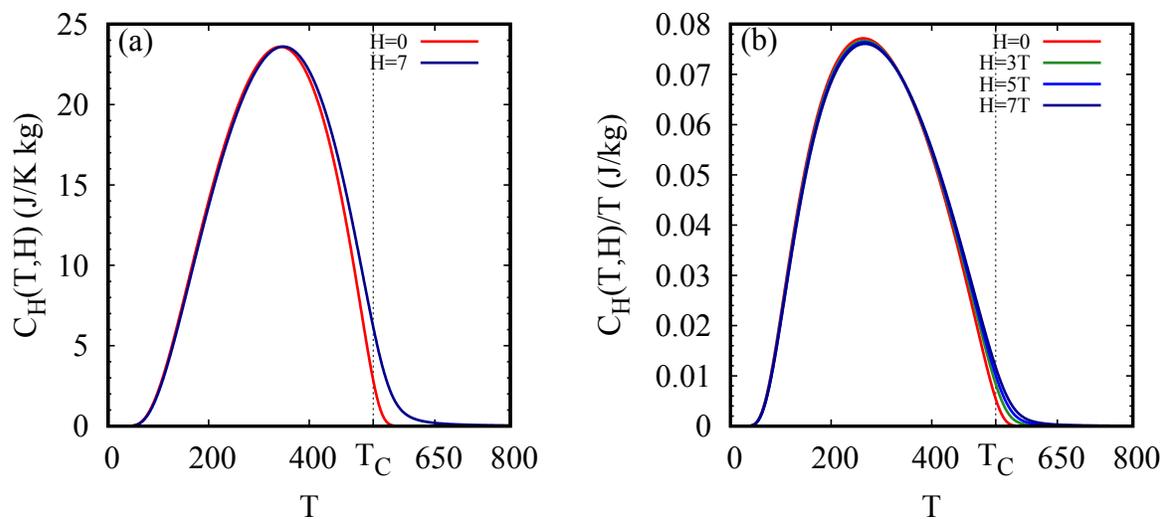


FIGURE 6.4 Contribution magnétique (a) à la chaleur spécifique C_H et (b) au rapport de la chaleur spécifique et de la température C_H/T pour LMNO. La figure (b) montre que le rapport C_H/T varie peu avec le champ magnétique, ce qui nous permet d'utiliser l'approximation 6.2 pour le calcul de ΔT_{ad} .

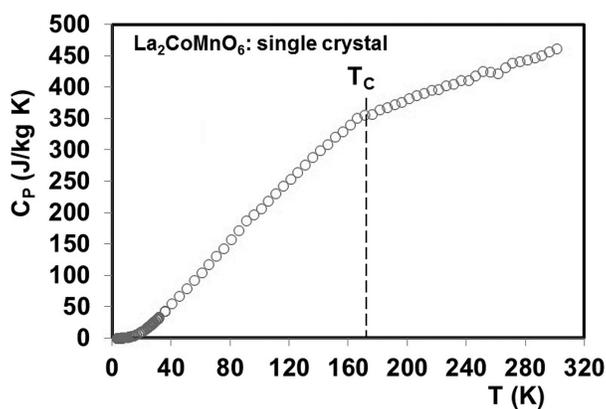


FIGURE 6.5 Chaleur spécifique à champ nul de LMCO mesurée expérimentalement [22]. À $T = T_C$, la chaleur spécifique prend une valeur d'environ 350 J/K kg.

magnétique. Ces observations permettent de déduire que la condition qui nous permettait d'établir l'approximation 6.2 pour ΔT_{ad} est remplie pour nos matériaux d'intérêt.

6.1.4 Borne inférieure de la variation adiabatique de la température à l'aide de la limite de Dulong-Petit

Les discussions de la section précédente nous indiquent que la chaleur spécifique qui entre en jeu dans le calcul de ΔT_{ad} provient principalement des phonons. Afin d'obtenir une approximation pour ΔT_{ad} , nous utilisons ici la limite de Dulong-Petit pour la chaleur spécifique. Cette limite décrit la valeur vers laquelle tend la chaleur spécifique à haute température :

$$C = 3Nk_B, \quad (6.3)$$

où N est le nombre d'atomes dans l'échantillon et k_B la constante de Boltzmann. En utilisant un nombre d'atomes N correspondant à 1 kg de LMNO, nous utilisons la chaleur spécifique donnée par la loi de Dulong-Petit pour obtenir une borne inférieure à la variation adiabatique de la température ΔT_{ad} . Dans le cas de LMNO, nous obtenons $N = 1,235 \cdot 10^{25}$ atomes par kilogramme et $C_H = 511,7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. En utilisant l'équation 6.1 dans la limite de Dulong-Petit, et pour un champ magnétique de $H = 2 \text{ T}$, nous obtenons une variation adiabatique de la température de $\sim 0,18\%$ de la température de Curie T_C . Dans les calculs en champ moyen, cela correspond à $\Delta T_{ad} \simeq 0,9 \text{ K}$.

Notons que, dans la limite de Dulong-Petit, nous obtenons $C_H = 511,47 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour LMCO, alors que la valeur expérimentale à $T = T_C$ est de $\sim 350 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Utiliser la loi de Dulong-Petit surestime donc la chaleur spécifique, ce qui sous-estime ΔT_{ad} (ici d'un facteur $\sim 1,5$).

6.2 Application de la méthode aux autres matériaux

6.2.1 Variation isotherme de l'entropie

La méthode de la section 6.1.2 est appliquée à LBMFO et à LSMFO afin d'obtenir leur variation d'entropie $\Delta S_m(T, 0 \rightarrow H)$ en fonction de la température et du champ magnétique. La figure 6.6 présente, à gauche, les courbes de ΔS_m de LSMFO en fonction de la température pour plusieurs valeurs du champ magnétique. L'information la plus pertinente qu'il est possible de retirer de ces courbes est la valeur maximale de la variation de l'entropie, ΔS_{max} , en fonction du champ magnétique. Pour toutes les courbes de $\Delta S_m(T, 0 \rightarrow H)$, cette valeur maximale se trouve près de la température de Curie. C'est le comportement attendu décrit à la section 2.2.2, qui avait d'ailleurs motivé la recherche de matériaux ayant une température de Curie près de la température ambiante.

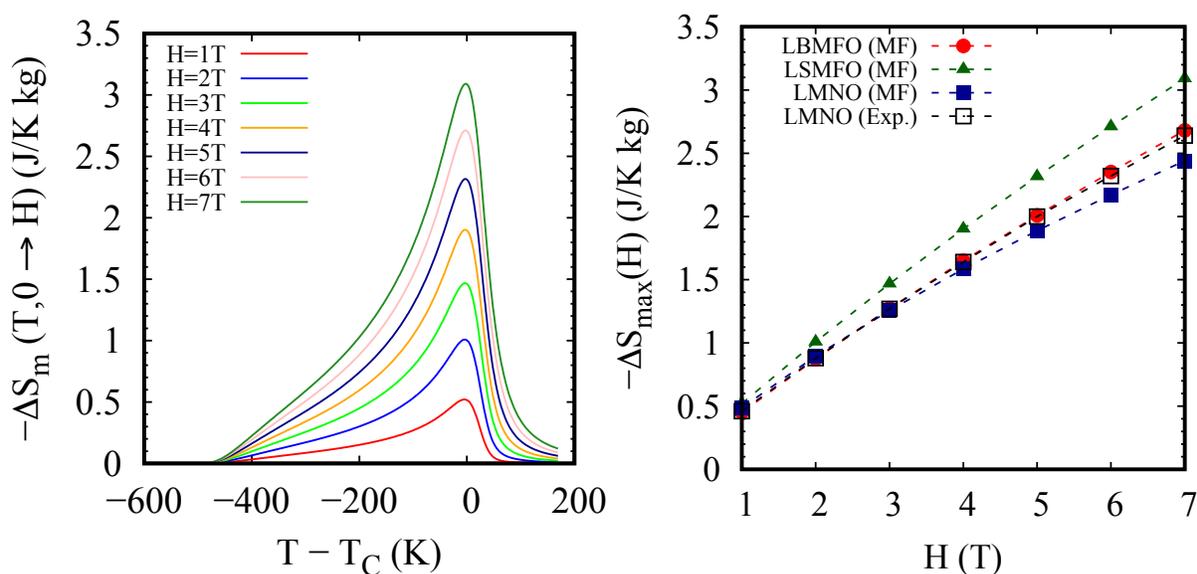


FIGURE 6.6 Gauche : Variation isotherme de l'entropie pour LSMFO pour un changement du champ magnétique allant de 1T à 7T. Droite : Valeur maximale de ΔS_m pour LBMFO et LSMFO en comparaison avec celle de LMNO.

La figure 6.6 montre, à droite, les valeurs de ΔS_{max} en fonction du champ magnétique pour LBMFO, LSMFO et LMNO calculées avec la méthode en champ moyen à deux spins. Les données expérimentales de ΔS_{max} pour LMNO y sont également montrées en guise de comparaison.

On constate que les valeurs de ΔS_{max} calculées pour LBMFO et LSMFO sont de l'ordre de celles qui ont été calculées pour LMNO. Nous savons de la section 6.1.2 que les calculs pour LMNO reproduisent bien les résultats expérimentaux. Ainsi, nous nous attendons à ce que la variation isotherme de l'entropie de LBMFO et LSMFO soit très similaire à celle de LMNO, mais à des températures plus près de la température ambiante puisque nos calculs précédents leur attribuent des T_C plus élevées.

Il est nécessaire de noter ici que la variation isotherme de l'entropie maximale des doubles pérovskites considérés ici est plus petite que celle des matériaux de référence habituels. Pensons entre autres à Gd et à $Gd_5Si_2Ge_2$: pour un champ magnétique de 2 T, les valeurs de ΔS_{max} par kilogramme de ces matériaux sont respectivement 5 et 14 fois plus grandes que celles de LBMFO, LSMFO et LMNO. [17] Il s'agit-là d'une différence notable. Il serait tentant de proposer de prendre une plus grande quantité de LSMFO, par exemple, afin de retrouver l'effet magnétocalorique géant d'une quantité moindre de $Gd_5Si_2Ge_2$. Cette solution n'est toutefois pas viable dans une application domestique, où 1 kg est la quantité typique de matériau pouvant être utilisée.

	N pour 1 kg ($\cdot 10^{25}$)	Chaleur spécifique ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Ba	1,25	516,4
Sr	1,39	575,7
LMNO	1,235	511,7

TABLEAU 6.1 Chaleur spécifique de $LA''\text{MFO}$ ($A'' = \text{Ba, Sr, Ca}$) calculée avec la loi de Dulong-Petit (équation 6.3) pour 1kg de matériau.

6.2.2 Variation adiabatique de la température

La méthode établie à la section 6.1.4 est utilisée pour déterminer des bornes inférieures à $\Delta T_{ad,max}$ dans les doubles pérovskites LBMFO et LSMFO. Nous utilisons ainsi l'équation 6.2, et nous calculons la chaleur spécifique avec la loi de Dulong-Petit. Les chaleurs spécifiques résultantes ainsi que les nombres d'atomes N utilisés pour les calculer sont listés au tableau 6.1.

Les valeurs maximales $\Delta T_{ad,max}$ de la variation adiabatique de la température en fonction du champ magnétique se trouvent dans le graphique de la figure 6.7. De façon réaliste, un réfrigérateur domestique pourrait fonctionner avec un aimant produisant un champ magnétique de 2T. Nous nous intéresserons ainsi à la valeur $\Delta T_{ad,max}(H = 2\text{T})$. Tant pour LBMFO, LSMFO que pour LMNO, nous voyons grâce à la figure 6.7 que $\Delta T_{ad,max}(H = 2\text{T}) \simeq 0,17\%T_C$. Cela correspond, dans les calculs en champs moyens, à environ 0,9 K. Pour le même champ magnétique, les valeurs de $\Delta T_{ad,max}$ de Gd et $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ sont respectivement ~ 6 et $\sim 7,5$ K. [17] Toutefois, au cours des dernières années, un type de réfrigérateur magnétique fait à partir de couches de matériaux magnétocaloriques a été popularisé. [55,56] Dans ces réfrigérateurs, la valeur nécessaire de ΔT_{ad} est typiquement de 2 à 3 K. [29] Considérant que les valeurs calculées ici sont des bornes inférieures à $\Delta T_{ad,max}$ en raison de la valeur de la chaleur spécifique utilisée, il est possible que LBMFO et LSMFO aient en réalité un ΔT_{ad} de l'ordre de ce qui est requis pour les réfrigérateurs en couches. Toutefois, ces réfrigérateurs nécessitent normalement des matériaux qui ont un très grand ΔS_m , même si leur ΔT_{ad} est petit par rapport aux matériaux de référence comme Gd. Ce n'est pas le cas de LBMFO et LSMFO, selon nos calculs.

6.2.3 Évaluation de figures de mérite

Tel que discuté à la section 2.3.2, plusieurs métriques, ou figures de mérite, sont utilisées pour décrire le potentiel d'un matériau pour la réfrigération magnétique. Dans cette section, nous discuterons quatre métriques différentes. Nous aborderons d'abord la capacité réfrigérante R_C puisqu'elle est souvent utilisée dans la littérature. Nous discuterons également les métriques RCP_{max} et TEC ,

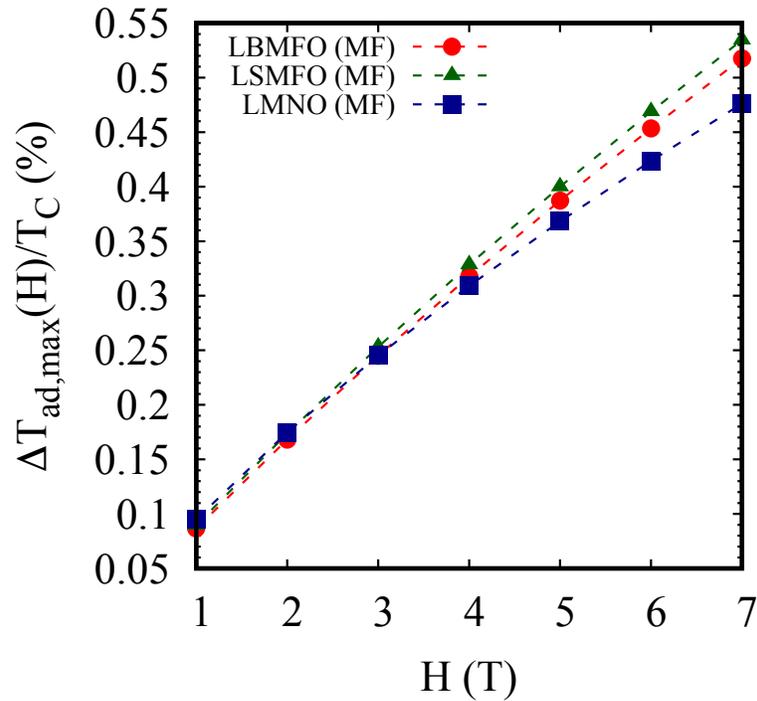


FIGURE 6.7 Valeur maximale de ΔT_{ad} pour LBMFO et LSMFO en comparaison avec celle de LMNO.

puisqu'elles ont toutes deux été proposées pour caractériser des types de réfrigérateurs particuliers. Plus précisément, la métrique RCP_{max} semble utile dans la description des réfrigérateurs de type AMR, tandis que la métrique TEC a été proposée pour la description des réfrigérateurs en couches. [28,29]

La figure 6.8 (a) présente la capacité réfrigérante calculée en champ moyen pour LBMFO, LSMFO et LMNO en comparaison aux valeurs obtenues expérimentalement pour LMNO et $Gd_5Si_2Ge_2$, le premier matériau dont l'effet magnétocalorique a été qualifié de "géant". [17] Il est possible de constater immédiatement que la capacité réfrigérante des doubles pérovskites considérés est du même ordre de grandeur que celle de $Gd_5Si_2Ge_2$. Cela est dû au fait que les courbes $\Delta S(T, 0 \rightarrow H)$ de LBMFO, LSMFO et LMNO s'étendent sur une large plage de températures même si les valeurs maximales ΔS_{max} de ces trois matériaux sont beaucoup plus petites que celles du matériau de référence, tel que discuté à la section 6.2.1.

La capacité réfrigérante ne faisant pas l'unanimité dans la communauté, nous nous intéressons maintenant à une seconde figure de mérite : RCP_{max} . Comme mentionné à la section 2.3.2, il existe une corrélation linéaire entre cette métrique et le paramètre utilisé pour l'évaluation d'un réfrigérateur AMR. La figure 6.8 (b) présente les valeurs de RCP_{max} de LBMFO, LSMFO et LMNO en fonction du champ magnétique. La RCP_{max} est calculée avec l'équation 2.15 directement, sans passer par les calculs en champ moyen. Puisque LSMFO est plus léger que LBMFO, l'aimantation de saturation M_{sat} et, par conséquent, le RCP_{max} d'un kilogramme de LSMFO sont plus grands que

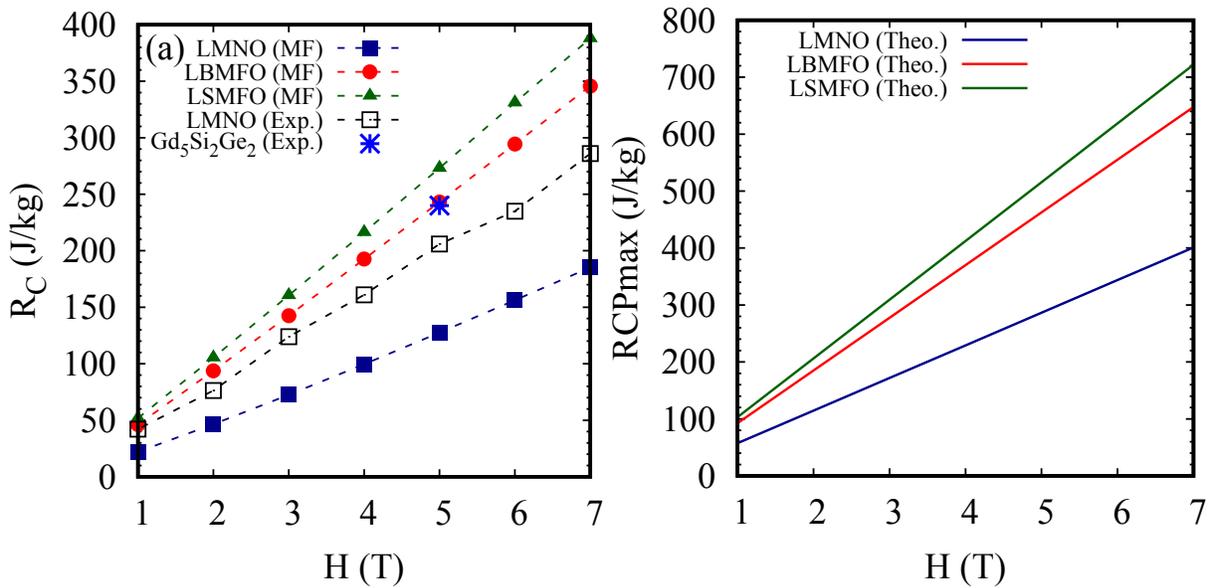


FIGURE 6.8 (a) Capacité réfrigérante R_C pour LBMFO, LSMFO et LMNO comparée aux valeurs expérimentales pour LMNO [21] et $Gd_5Si_2Ge_2$ [57]. (b) Pouvoir réfrigérant maximal RCP_{max} de LBMFO, LSMFO et LMNO, calculé selon $RCP_{max} = M_{sat}H$. Les valeurs de M_{sat} sont calculées en fonction des moments magnétiques par formule élémentaire obtenus par les calculs de DFT, soit $8\mu_B$ pour LBMFO et LSMFO, et $5\mu_B$ pour LMNO.

ceux d'un kilogramme de LBMFO. Pour un champ de 2T, le RCP_{max} de LSMFO est de 206,23 J/kg. Pour le même champ magnétique, le RCP_{max} de Gd s'élève à 541,98 J/kg, soit plus du double de la valeur obtenue pour LSMFO. Cette différence est une signature de la dilution de l'aimantation dans les doubles pérovskites. En effet, dans un matériau simple comme Gd, tous les atomes d'un échantillon portent un moment magnétique. Ce n'est pas le cas dans un oxyde comme LSMFO, où seuls 2 atomes sur 10 portent un moment magnétique.

Pour évaluer le potentiel d'un matériau pour la réfrigération magnétique dans un réfrigérateur en couches, la métrique TEC a été proposée. [29] Les figures 6.9 (a) et (b) présentent les TEC évaluées pour $\Delta T_{lift} = 3$ et 10 K respectivement. En guise de comparaison, la TEC expérimentale de Gd est également illustrée. Dans la section 6.2.2, nous avons brièvement abordé les réfrigérateurs magnétiques en couches. Ces réfrigérateurs nécessitent l'utilisation de matériaux dont la courbe $\Delta S(T, 0 \rightarrow H)$ est très piquée, avec un maximum ΔS_{max} élevé. Nous savons déjà que les doubles pérovskites LBMFO, LSMFO et LMNO ne répondent pas à ces critères : les courbes $\Delta S(T, 0 \rightarrow H)$ sont plutôt étendues en température, avec un maximum plus faible que celui des matériaux de référence comme $Gd_5Si_2Ge_2$. Il n'est donc pas étonnant de constater grâce aux figures 6.9 (a) et (b) que les TEC de LBMFO, LSMFO et LMNO sont beaucoup plus petites que celle de $Gd_5Si_2Ge_2$. Nous concluons que les propriétés magnétocaloriques de ces matériaux ne sont pas adaptées à ce type de réfrigération.

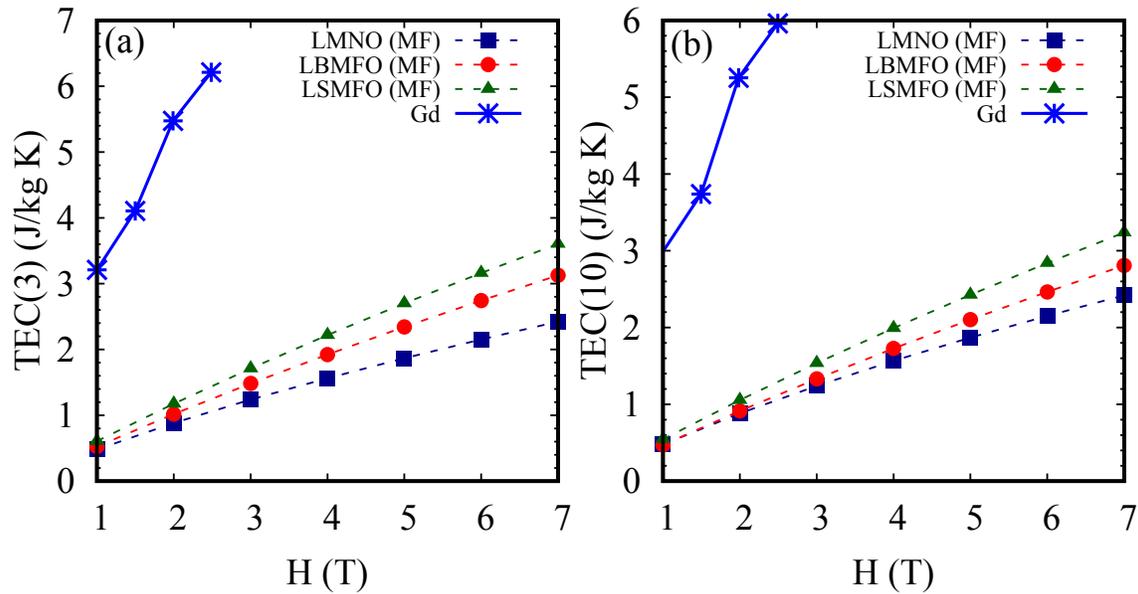


FIGURE 6.9 (a) $TEC(3)$ et (b) $TEC(10)$ pour LBMFO, LSMFO et LMNO comparée aux valeurs expérimentales pour Gd [29].

6.3 Résumé : discussion du potentiel pour la réfrigération magnétique de LSMFO et LBMFO

Au cours des sections précédentes, nous avons calculé plusieurs propriétés des doubles pérovskites LSMFO et LBMFO afin de déterminer si ces matériaux sont de bons candidats pour la réfrigération magnétique. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux propriétés de l'état fondamental. Les calculs de DFT prédisent que LSMFO et LBMFO sont tous les deux des isolants ferromagnétiques à l'état fondamental. Ces deux propriétés sont nécessaires pour la réfrigération magnétique, mais nous savons qu'elles ne sont pas suffisantes. Nous avons ensuite calculé les températures de Curie de ces matériaux et nous prédisons qu'elles devraient se situer près de la température ambiante. Ces prédictions ne sont toutefois valides que si LSMFO et LBMFO sont doublement ordonnés, tel qu'illustré à la figure 2.5.

Le calcul des propriétés magnétocaloriques et des figures de mérite de ces deux matériaux nous apprend qu'ils ne sont pas adaptés à la réfrigération magnétique en couches en raison de leurs valeurs trop petites de ΔS_{max} . De plus, LBMFO et LSMFO comportent un grand nombre d'atomes par cellule élémentaire. Nous nous attendons ainsi à ce que la contribution phononique à leur chaleur spécifique soit élevée. En utilisant la limite de Dulong-Petit pour leur chaleur spécifique, le calcul de la borne inférieure à la valeur maximale de ΔT_{ad} pour un champ magnétique de 2T de LBMFO et LSMFO donne une valeur d'environ 0,9 K. Bref, les propriétés magnétocaloriques des doubles pérovskites LBMFO et LSMFO sont plus faibles que celles des matériaux de référence, comme

c'était le cas pour les manganites de type $R_{1-x}M_xMnO_3$. [15] Toutefois, à l'instar des manganites $R_{1-x}M_xMnO_3$, LBMFO et LSMFO présentent d'autres avantages, comme leur faible coût, leur stabilité chimique et leur grande résistivité électrique. Bien que l'on ne puisse pas conclure que ces matériaux sont parfaitement adaptés à la réfrigération magnétique, ils ont tout de même le potentiel d'être utiles pour de futures applications.

Conclusion

Au cours des chapitres précédents, nous avons d'abord montré qu'il est possible de reproduire les résultats obtenus expérimentalement pour $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ avec la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par la suite, nous avons étudié le matériau $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ avec la même méthodologie. Cela nous a permis de comprendre que les fortes interactions électrons-électrons dans les orbitales Fe-3d sont un élément clé dans la détermination de l'état fondamental antiferromagnétique de ce matériau. Notre compréhension de l'état fondamental de LMFO a été utile dans l'identification de deux matériaux : LaBaMnFeO_6 et LaSrMnFeO_6 . Nous avons étudié leurs propriétés magnétiques, électroniques et magnéto-caloriques, et nous les proposons comme candidats pour la réfrigération magnétique. En outre, nous avons développé une méthodologie efficace et adaptée au problème de la réfrigération magnétique pour l'étude des propriétés magnétiques, électroniques et magnéto-caloriques de matériaux.

Si la méthode employée ici pour étudier les matériaux est efficace, notre manière d'identifier de nouveaux matériaux pour la réfrigération magnétique est quant à elle très traditionnelle. En effet, dans notre processus d'identification de nouveaux matériaux, nous avons commencé par étudier des matériaux connus, puis nous les avons modifié légèrement en changeant un élément de la formule chimique à la fois. Les matériaux que nous obtenons finalement, LaBaMnFeO_6 et LaSrMnFeO_6 , ont ainsi des formules chimiques très similaires à celles des deux matériaux de départ, $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$. Cette approche ne pourrait donc pas nous permettre d'identifier efficacement de très bons candidats pour la réfrigération magnétique dont la formule chimique serait très éloignée de celle des matériaux originaux.

Une nouvelle approche basée sur l'informatique de matériaux (*MI*) et l'apprentissage automatique (*ML*) pourrait permettre d'identifier des matériaux pour la réfrigération magnétique de façon systématique et efficace. [58] Cette méthode est développée par le groupe de Hong Guo à l'Université McGill. Elle utilise des bases de données telles que ICSD [59], Materials Project [60]

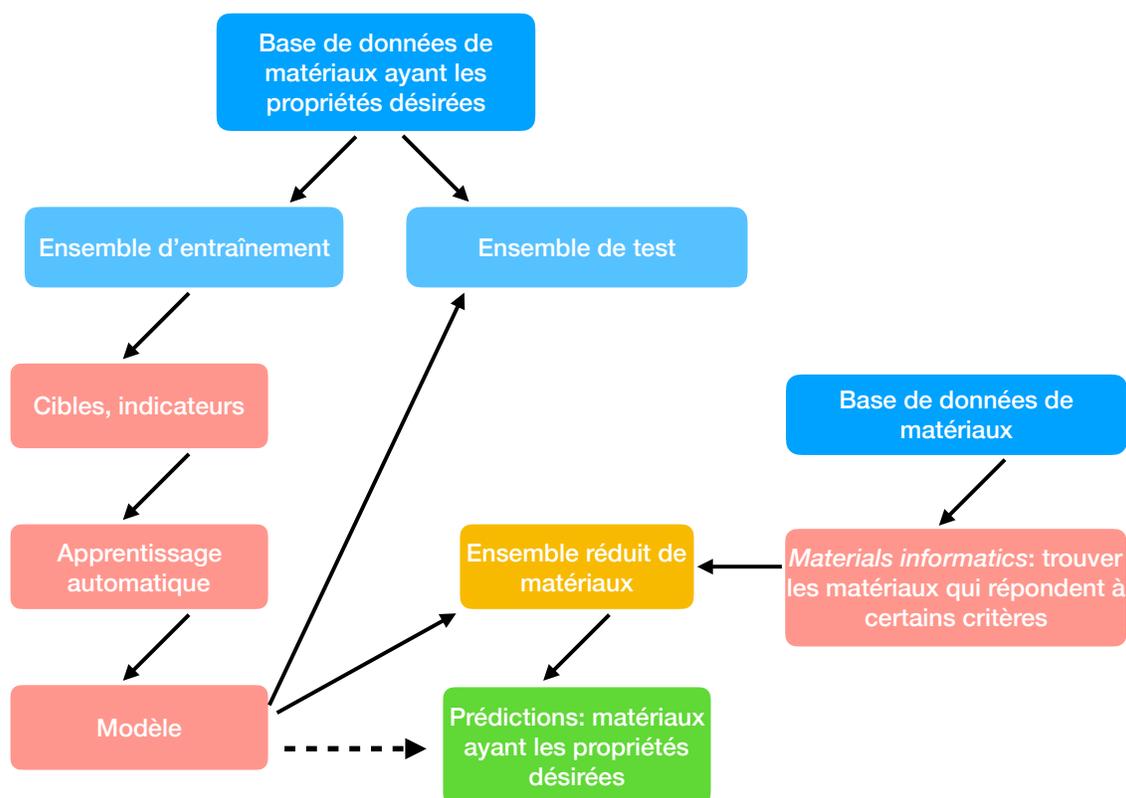


FIGURE 7.1 Recherche de matériaux par l'informatique de matériaux et l'apprentissage automatique. Cette figure est adaptée d'une présentation du Pr. Hong Guo sur le sujet. [62]

et PubChem [61] qui comportent des milliers de matériaux. Leur idée vient du fait que, même si ces bases de données répertorient un très grand nombre de matériaux, seules les propriétés d'une faible fraction d'entre eux sont connues. Il est ainsi possible que des matériaux ayant les propriétés nécessaires pour une certaine application, comme la réfrigération magnétique, aient déjà été synthétisés et se retrouvent dans la base de donnée ICSD sans que leurs propriétés spécifiques n'aient été calculées ou mesurées.

L'approche *MI+ML* est décrite schématiquement à la figure 7.1. Deux étapes sont faites de façon parallèle. La première étape utilise l'apprentissage automatique afin de classifier un ensemble de matériaux ayant les propriétés désirées avec des cibles et des indicateurs. Un modèle est développé et peut être testé sur un ensemble test. Parallèlement, l'informatique de matériaux est utilisée pour trouver un sous-ensemble de matériaux qui répondent à un certain nombre de critères dans une base de données. Dans le cas de matériaux pour la réfrigération magnétique, le moment magnétique et la résistivité électrique pourraient faire partie de ces critères. Ces matériaux sont ensuite donnés au modèle d'apprentissage automatique. Finalement, le modèle prédit quels matériaux parmi le sous-ensemble pourraient avoir les propriétés désirées.

Cette méthode a déjà été utilisée afin d'identifier de potentiels supraconducteurs à haute

température critique et des ferroaimants bidimensionnels. [58] Il est ainsi possible de l'appliquer aux matériaux magnéto-caloriques pour la réfrigération magnétique dans un futur proche. Notons qu'en plus, il est envisageable qu'il soit un jour possible de concevoir de nouveaux matériaux ayant des propriétés spécifiques à l'aide de l'apprentissage automatique directement, sans avoir à appliquer le modèle à une grande base de données. Cette avenue, représentée par la flèche pointillée de la figure 7.1, est toutefois moins immédiate que l'approche décrite plus tôt.

Annexe A

Propriétés électroniques, structurales et magnétiques des matériaux étudiés

Les tableaux suivants détaillent les propriétés de l'état fondamental des matériaux étudiés. Les paramètres des structures optimisées de chaque matériau incluent les grandeurs des cellules élémentaires (a , b et c) en unités atomiques ainsi que l'angle $\gamma \neq 90^\circ$ entre les vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} .

A.1 $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$

A.1.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique

	GGA	GGA+U
a	18,019382	18,061548
b	14,735296	14,769777
c	10,479077	10,503599
γ	144,619191	144,700000

TABLEAU A.1 Paramètres de structure optimisés de LMNO.

	GGA					GGA+U				
	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}
Mn \uparrow	0,572	0,4587	0,7378	0,8125	0,8457	0,5867	0,4719	0,7503	0,825	0,8597
Mn \downarrow	0,2165	0,187	0,1382	0,1107	0,1104	0,1629	0,1951	0,1141	0,0878	0,0838
Ni \uparrow	0,9205	0,9204	0,913	0,907	0,9117	0,9358	0,9336	0,9246	0,919	0,9215
Ni \downarrow	0,4262	0,2554	0,7061	0,8379	0,8687	0,3936	0,2006	0,7003	0,8435	0,8842

TABLEAU A.2 Occupation partielle des orbitales d dans LMNO.

	GGA	GGA+U
Mn	2,69106	2,87782
Ni	1,48461	1,61820
O	0,4858	0,2091
La	0,01874	0,01574
Interstitiel	0,320115	0,279415
Total/f.u.	5,000305	5,00028

TABLEAU A.3 Moment magnétique dans LMNO.

A.2 $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$

A.2.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique

	GGA	GGA+U
a	18,064596	18,116253
b	14,772270	14,814512
c	10,505371	10,535412
γ	144,619191	144,619191

TABLEAU A.4 Paramètres de structure optimisés de LMCO.

	GGA					GGA+U				
	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}
Mn \uparrow	0,5735	0,4687	0,7338	0,8106	0,8416	0,5942	0,4840	0,7509	0,8210	0,8573
Mn \downarrow	0,1867	0,2058	0,1117	0,1396	0,1124	0,1620	0,1894	0,1125	0,0873	0,0824
Co \uparrow	0,8989	0,9014	0,8902	0,8989	0,9052	0,9190	0,9196	0,9113	0,9023	0,9131
Co \downarrow	0,1850	0,2528	0,5583	0,3376	0,7581	0,2299	0,1320	0,5712	0,7610	0,3304

TABLEAU A.5 Occupation partielle des orbitales d dans LMCO.

	GGA	GGA+U
Mn	2,69823	2,90043
Co	2,41653	2,55474
O	0,47472	0,17716
La	0,01844	0,0168
Interstitial	0,392575	0,35131
Total/f.u.	6,000485	6,00045

TABLEAU A.6 Moment magnétique dans LMCO.

A.3 $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$

A.3.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique (GGA) et antiferromagnétique (GGA+U)

	GGA (FM)	GGA+U (AFM)
a	18,094411	18,310092
b	14,796651	14,973022
c	10,522710	10,648138
γ	144,550000	144,650000

TABLEAU A.7 Paramètres de structure optimisés de LMFO.

	GGA (FM)					GGA+U (AFM)				
	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}
Mn \uparrow	0,5634	0,4546	0,7278	0,8063	0,8375	0,5864	0,6667	0,8341	0,8209	0,8599
Mn \downarrow	0,1869	0,1981	0,1578	0,1346	0,1491	0,1239	0,1302	0,0721	0,0687	0,0499
Fe \uparrow	0,8815	0,8782	0,8819	0,8831	0,8869	0,1568	0,1773	0,1119	0,1095	0,0784
Fe \downarrow	0,1921	0,1577	0,2382	0,2006	0,2615	0,9194	0,9240	0,9089	0,9059	0,9016

TABLEAU A.8 Occupation partielle des orbitales d dans LMFO.

	GGA (FM)	GGA+U (AFM)
Mn	2,58801	3,33994
Fe	3,38257	-3,94878
O	0,53332	-0,46608
La	0,0136	0,00472
Interstitiel	0,483255	0,07025
Total	7,000755	-0,999965

TABLEAU A.9 Moment magnétique dans LMFO.

A.4 LaBaMnFeO₆

A.4.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique

	GGA	GGA+U
a	14,863359	14,832884
b	10,524136	10,502558
c	10,570150	10,548477
γ	90,2	90,25

TABLEAU A.10 Paramètres de structure optimisés de LBMFO.

	GGA					GGA+U				
	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}
Mn \uparrow	0,5507	0,4321	0,7571	0,8567	0,8630	0,4320	0,5505	0,8732	0,8779	0,7671
Mn \downarrow	0,1752	0,2046	0,1229	0,0969	0,0963	0,1868	0,1588	0,0782	0,0773	0,1042
Fe \uparrow	0,8961	0,8963	0,9056	0,9093	0,9106	0,9228	0,9213	0,9206	0,9212	0,9212
Fe \downarrow	0,1943	0,2106	0,1455	0,1302	0,1305	0,1882	0,1670	0,0953	0,0955	0,1152

TABLEAU A.11 Occupation partielle des orbitales d dans LBMFO.

	GGA	GGA+U
Mn	2,79263	2,92665
Fe	3,72949	3,96867
O	0,86733	0,58043
Ba	0,01581	0,01257
La	0,00407	0,00222
Interstitial	0,59083	0,509585
Total/f.u.	8,000155	8,000135

TABLEAU A.12 Moment magnétique dans LBMFO.

A.5 LaSrMnFeO₆

A.5.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique

	GGA	GGA+U
a	14,611389	10,519186
b	10,345726	10,566312
c	10,390960	14,909735
γ	90,3	90,363009

TABLEAU A.13 Paramètres de structure optimisés de LSMFO.

	GGA					GGA+U				
	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}
Mn \uparrow	0,5823	0,4562	0,7764	0,8597	0,8774	0,4404	0,4406	0,8565	0,8648	0,8515
Mn \downarrow	0,1864	0,2190	0,1314	0,1052	0,1030	0,1794	0,1793	0,0750	0,0746	0,0749
Fe \uparrow	0,9000	0,8954	0,9067	0,9078	0,9106	0,9455	0,9461	0,9395	0,9412	0,9389
Fe \downarrow	0,1956	0,2158	0,1463	0,1267	0,1283	0,2061	0,2034	0,0944	0,0991	0,0981

TABLEAU A.14 Occupation partielle des orbitales d dans LSMFO.

	GGA	GGA+U
Mn	2,84180	2,90023
Fe	3,73249	4,03642
O	0,91167	0,55997
La	0,00599	0,01295
Sr	0,01851	0,00314
Interstitial	0,489595	0,48732
Total/f.u.	8,000055	8,00004

TABLEAU A.15 Moment magnétique dans LSMFO.

A.6 LaCaMnFeO₆

A.6.1 Propriétés de l'état fondamental ferromagnétique

	GGA	GGA+U
a	14,611389	14,622247
b	10,345726	10,353414
c	10,390960	10,398681
γ	90,200000	90,000000

TABLEAU A.16 Paramètres de structure optimisés de LCMFO.

	GGA					GGA+U				
	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}
Mn \uparrow	0,5753	0,4686	0,7334	0,8081	0,8414	0,4692	0,5922	0,8206	0,8575	0,7552
Mn \downarrow	0,1712	0,1990	0,1243	0,1000	0,0979	0,1831	0,1536	0,0836	0,0798	0,1061
Fe \uparrow	0,8924	0,8909	0,8924	0,8913	0,8954	0,9141	0,9141	0,9053	0,9076	0,9092
Fe \downarrow	0,1835	0,2049	0,1392	0,1180	0,1235	0,1801	0,1553	0,0891	0,0912	0,1100

TABLEAU A.17 Occupation partielle des orbitales d dans LCMFO.

	GGA	GGA+U
Mn	2,76220	2,91908
Fe	3,71650	3,94847
O	0,86619	0,58068
La	0,01590	0,01102
Ca	0,00990	0,00669
Interstitiel	0,62938	0,534155
Total/f.u.	8,00008	8,0001

TABLEAU A.18 Moment magnétique dans LCMFO.

Bibliographie

- [1] Andrej Kitanovski, Uroš Plaznik, Urban Tomc et Alojz Poredoš. Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies. *International Journal of Refrigeration* **57**, 288 – 298 (2015). doi :10.1016/j.ijrefrig.2015.06.008. 1, 4, 6
- [2] Barbara Krasner-Khait. The impact of refrigeration. Disponible en ligne en avril 2019, <http://www.history-magazine.com/refrig.html>. 1
- [3] Naeem Abas, Ali Raza Kalair, Nasrullah Khan, Aun Haider, Zahid Saleem et Muhammad Shoaib Saleem. Natural and synthetic refrigerants, global warming : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **90**, 557 – 569 (2018). doi :10.1016/j.rser.2018.03.099. 2, 7
- [4] James M. Calm. The next generation of refrigerants – historical review, considerations, and outlook. *International Journal of Refrigeration* **31**(7), 1123 – 1133 (2008). doi :10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013. 2, 3, 4, 6, 7
- [5] Albert Weinstein. Methyl chloride (refrigerator) gas poisoning : an industrial hazard. *Journal of the American Medical Association* **108**(19), 1603–1605 (1937). doi :10.1001/jama.1937.02780190019008. 2
- [6] James W. Elkins. Chlorofluorocarbons (CFCs). *The Chapman and Hall Encyclopedia of Environmental Science* , 78–80 (1999). <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/publicn/elkins/cfcs.html>. 2
- [7] Environment and Climate Change Canada. Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/corporate/international-affairs/partnerships-organizations/ozone-layer-depletion-montreal-convention.html>, (2018). 2, 3
- [8] B.O. Bolaji et Z. Huan. Ozone depletion and global warming : Case for the use of natural refrigerant – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **18**, 49 – 54 (2013). doi :<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.008>. 2
- [9] Hanna Ritchie and Max Roser. Ozone layer. Disponible en ligne en avril 2019, <https://ourworldindata.org/ozone-layer#ozone-depleting-substances>, (2018). 3
- [10] Weiss, Pierre et Piccard, Auguste. Le phénomène magnétocalorique. *J. Phys. Theor. Appl.* **7**(1), 103–109 (1917). doi :10.1051/jphystap :019170070010300. 4, 10
- [11] Weiss, Pierre. Le phénomène magnéto-calorique. *J. Phys. Radium* **2**(6), 161–182 (1921). doi :10.1051/jphysrad :0192100206016100. 4
- [12] Anders Smith. Who discovered the magnetocaloric effect? *The European Physical Journal H* **38**(4), 507–517 (2013). doi :10.1140/epjh/e2013-40001-9. 5, 6

- [13] W. F. Giauque. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *Journal of the American Chemical Society* **49**(8), 1864–1870 (1927). doi :10.1021/ja01407a003. 5
- [14] W. F. Giauque et D. P. MacDougall. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev.* **43**, 768–768 (1933). doi :10.1103/PhysRev.43.768. 5
- [15] Anders Smith, Christian R.H. Bahl, Rasmus Bjørk, Kurt Engelbrecht, Kaspar K. Nielsen et Nini Pryds. Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices. *Advanced Energy Materials* **2**(11), 1288–1318 (2012). doi :10.1002/aenm.201200167. 5, 7, 15, 16, 17, 79
- [16] G. V. Brown. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics* **47**(8), 3673–3680 (1976). doi :10.1063/1.323176. 5
- [17] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, Jr. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494–4497 (1997). doi :10.1103/PhysRevLett.78.4494. 5, 18, 74, 75, 76
- [18] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira et M. Romero Gómez. Magnetocaloric effect : A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **17**(Supplement C), 74 – 82 (2013). doi :10.1016/j.rser.2012.09.027. 6, 11, 12, 15, 16
- [19] Risto Ciconkov. Refrigerants : There is still no vision for sustainable solutions. *International Journal of Refrigeration* **86**, 441 – 448 (2018). doi :10.1016/j.ijrefrig.2017.12.006. 7
- [20] Manh-Huong Phan et Seong-Cho Yu. Review of the magnetocaloric effect in manganese materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308**(2), 325 – 340 (2007). doi :https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025. 7
- [21] M. Balli, P. Fournier, S. Jandl et M. M. Gospodinov. A study of the phase transition and magnetocaloric effect in multiferroic $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ single crystals. *Journal of Applied Physics* **115**(17), 173904 (2014). doi :10.1063/1.4874943. 7, 15, 19, 38, 39, 43, 54, 67, 69, 77
- [22] M. Balli, P. Fournier, S. Jandl, K. D. Truong et M. M. Gospodinov. Analysis of the phase transition and magneto-thermal properties in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ single crystals. *Journal of Applied Physics* **116**(7), 073907 (2014). doi :10.1063/1.4893721. 7, 19, 21, 38, 43, 54, 66, 72
- [23] D. Matte, M. de Lafontaine, A. Ouellet, M. Balli et P. Fournier. Tailoring the magnetocaloric effect in $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ thin films. *Phys. Rev. Applied* **9**, 054042 (2018). doi :10.1103/PhysRevApplied.9.054042. 7, 19, 38, 43, 67
- [24] R. I. Dass et J. B. Goodenough. Multiple magnetic phases of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($0 < \delta < 0.05$). *Phys. Rev. B* **67**, 014401 (2003). doi :10.1103/PhysRevB.67.014401. 7, 19, 20, 38, 39, 43, 54, 66
- [25] Richard M. Martin, Lucia Reining et David M. Ceperley. *Interacting Electrons*. Cambridge University Press, (2016). 8, 23, 25, 28
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz. *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, (2001). 8, 29, 39
- [27] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier et A. Kedous-Lebouc. Advanced materials for magnetic cooling : Fundamentals and practical aspects. *Applied Physics Reviews* **4**(2), 021305 (2017). doi :10.1063/1.4983612. 11

- [28] I. Niknia, P. V. Trevizoli, T. V. Christiaanse, P. Govindappa, R. Teyber et A. Rowe. Material screening metrics and optimal performance of an active magnetic regenerator. *Journal of Applied Physics* **121**(6), 064902 (2017). doi :10.1063/1.4975833. 16, 17, 76
- [29] L. D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter et V. K. Pecharsky. Material-based figure of merit for caloric materials. *Journal of Applied Physics* **123**(3), 034902 (2018). doi :10.1063/1.5004173. 17, 75, 76, 77, 78
- [30] J M D Coey, V Skumryev et K Gallagher. Is gadolinium really ferromagnetic? *Nature* **401**, 35 (1999). doi :10.1038/43363. 18
- [31] F Canepa, S Cirafici, M Napoletano, M R Cimberle, L Tagliafico et F Scarpa. Ageing effect on the magnetocaloric properties of Gd, Gd₅Si_{1.9}Ge_{2.1} and on the eutectic composition Gd₇₅Cd₂₅. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**(15), 155004 (2008). doi :10.1088/0022-3727/41/15/155004. 18
- [32] Sami Vasala et Maarit Karppinen. A₂B'B''O₆ perovskites : A review. *Progress in Solid State Chemistry* **43**(1), 1 – 36 (2015). doi :10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001. 19, 49, 51, 60, 65
- [33] P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). doi :10.1103/PhysRev.136.B864. 22, 25
- [34] W. Kohn et L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). doi :10.1103/PhysRev.140.A1133. 22, 28
- [35] Stefaan Cottenier. Density functional theory and the family of (l)apw-methods : a step-by-step introduction. (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), (2013). 29
- [36] André-Marie Tremblay. *Quantum Materials Theory, from perturbation theory to dynamical mean-field theory (lecture notes)*. Université de Sherbrooke, (2019). 29
- [37] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk et G. A. Sawatzky. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Phys. Rev. B* **48**, 16929–16934 (1993). doi :10.1103/PhysRevB.48.16929. 29
- [38] C. Gauvin-Ndiaye, T. E. Baker, P. Karan, É. Massé, M. Balli, N. Brahiti, M. A. Eskandari, P. Fournier, A.-M. S. Tremblay et R. Nourafkan. Electronic and magnetic properties of the candidate magnetocaloric-material double perovskites La₂MnCoO₆, La₂MnNiO₆, and La₂MnFeO₆. *Phys. Rev. B* **98**, 125132 (2018). doi :10.1103/PhysRevB.98.125132. 38, 44
- [39] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight et M. A. Subramanian. Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor : La₂NiMnO₆. *Advanced Materials* **17**(18), 2225–2227 (2005). doi :10.1002/adma.200500737. 38, 43
- [40] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, (2001). <https://books.google.ca/books?id=OGhGmgEACAAJ>. 39, 41
- [41] Jiawang Hong, Alessandro Stroppa, Jorge Íñiguez, Silvia Picozzi et David Vanderbilt. Spin-phonon coupling effects in transition-metal perovskites : A dft + *u* and hybrid-functional study. *Phys. Rev. B* **85**, 054417 (2012). doi :10.1103/PhysRevB.85.054417. 42
- [42] Josée E. Kleibeuker, Eun-Mi Choi, Edward D. Jones, Tse-Min Yu, Bianca Sala, Belinda A. MacLaren, Demie Kepaptsoglou, David Hernandez-Maldonado, Quentin M. Ramasse, Lewys Jones, Juri Barthel, Ian MacLaren et Judith L. MacManus-Driscoll. Route to achieving perfect b-site ordering in double perovskite thin films. *Npg Asia Materials* **9**, e406 EP – (2017). <https://www.nature.com/articles/am2017113>. 43, 66

- [43] M. Kitamura, I. Ohkubo, M. Matsunami, K. Horiba, H. Kumigashira, Y. Matsumoto, H. Koinuma et M. Oshima. Electronic structure characterization of La₂NiMnO₆ epitaxial thin films using synchrotron-radiation photoelectron spectroscopy and optical spectroscopy. *Applied Physics Letters* **94**(26), 262503 (2009). doi :10.1063/1.3159826. 43
- [44] Ángel Morales-García, Rosendo Valero et Francesc Illas. An Empirical, yet Practical Way To Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**(34), 18862–18866 (2017). doi :10.1021/acs.jpcc.7b07421. 43
- [45] K. Yoshimatsu, K. Nogami, K. Watarai, K. Horiba, H. Kumigashira, O. Sakata, T. Oshima et A. Ohtomo. Synthesis and magnetic properties of double-perovskite oxide La₂MnFeO₆ thin films. *Phys. Rev. B* **91**, 054421 (2015). doi :10.1103/PhysRevB.91.054421. 44, 45
- [46] Kenji Ueda, Hitoshi Tabata et Tomoji Kawai. Atomic arrangement and magnetic properties of LaFeO₃–LaMnO₃ artificial superlattices. *Phys. Rev. B* **60**, R12561–R12564 (1999). doi :10.1103/PhysRevB.60.R12561. 44
- [47] K. Ueda, Y. Muraoka, H. Tabata et T. Kawai. Atomic ordering in the LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ solid solution film. *Applied Physics Letters* **78**(4), 512–514 (2001). doi :10.1063/1.1343844. 44
- [48] Michael W. Lufaso et Patrick M. Woodward. Jahn–Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B* **60**(1), 10–20 (2004). doi :10.1107/S0108768103026661. 45, 46
- [49] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**(5), 751–767 (1976). doi :10.1107/S0567739476001551. 51, 59, 60
- [50] John B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO₃. *Phys. Rev.* **100**, 564–573 (1955). doi :10.1103/PhysRev.100.564. 52, 63
- [51] T. E. Baker. Selecting Initial States from Genetic Tempering for Efficient Monte Carlo Sampling. *ArXiv e-prints* (2018). arXiv :1801.09379. 54
- [52] C. Gauvin-Ndiaye, A.-M. S. Tremblay et R. Nourafkan. Electronic and magnetic properties of the double perovskites La₂MnRuO₆ and LaAMnFeO₆ (A = Ba, Sr, Ca) and their potential for magnetic refrigeration. *Phys. Rev. B* **99**, 125110 (2019). doi :10.1103/PhysRevB.99.125110. 56
- [53] Naoki Kamegashira, Takanori Mori, Akihito Imamura et Yukio Hinatsu. Crystal structure and magnetic property of La₂MnRuO₆ phase. *Journal of Alloys and Compounds* **302**(1), L6 – L11 (2000). doi :10.1016/S0925-8388(00)00584-3. 56
- [54] Graham King et Patrick M. Woodward. Cation ordering in perovskites. *J. Mater. Chem.* **20**, 5785–5796 (2010). doi :10.1039/B926757C. 65
- [55] T. Tsukagoshi, K. Matsumoto, T. Hashimoto, T. Kuriyama et H. Nakagome. Optimum structure of multilayer regenerator with magnetic materials. *Cryogenics* **37**(1), 11 – 14 (1997). doi :doi.org/10.1016/S0011-2275(96)00086-0. 75
- [56] Tian Lei, Kaspar K. Nielsen, Kurt Engelbrecht, Christian R. H. Bahl, Henrique Neves Bez et Christian T. Veje. Sensitivity study of multi-layer active magnetic regenerators using first order magnetocaloric material La(Fe,Mn,Si)₁₃Hy. *Journal of Applied Physics* **118**(1), 014903 (2015). doi :10.1063/1.4923356. 75
- [57] Virgil Provenzano, Alexander J. Shapiro et Robert D. Shull. Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant Gd₅Ge₂Si₂ by the addition of iron. *Nature* **429**, 853 EP – (2004). doi :10.1038/nature02657. 77

- [58] Yu Zhu, Xianghua Kong, Trevor David Rhone et Hong Guo. Systematic search for two-dimensional ferromagnetic materials. *Phys. Rev. Materials* **2**, 081001 (2018). doi :10.1103/PhysRevMaterials.2.081001. 80, 82
- [59] Bergerhoff, G. and Brown, I.D. Inorganic crystal structure database. F.H. Allen et al. (Hrsg.) Chester, International Union of Crystallography, http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html, (1987). 80
- [60] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder et Kristin a. Persson. The Materials Project : A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials* **1**(1), 011002 (2013). doi :10.1063/1.4812323. 80
- [61] Sunghwan Kim, Jie Chen, Tiejun Cheng, Asta Gindulyte, Jia He, Siqian He, Qingliang Li, Benjamin A Shoemaker, Paul A Thiessen, Bo Yu, Leonid Zaslavsky, Jian Zhang et Evan E Bolton. PubChem 2019 update : improved access to chemical data. *Nucleic Acids Research* **47**(D1), D1102–D1109 (2018). doi :10.1093/nar/gky1033. 81
- [62] Hong Guo. Materials informatics : the 4th paradigm. Présentation invitée au Physics & AI Workshop, (7 mai 2019). 81