République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Yahia Fares de Médéa

Département de génie mécanique



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : **Génie Climatique**
Spécialité : **Génie Climatique**

Thème :

DEVELOPPEMENT DES MATERIAUX MAGNETIQUES POUR LA REFRIGERATION MAGNETIQUE PRES DE LA TEMPERATURE AMBIANTE

Proposés et Dirigés par :

Dr. CHIBA Younes

Dr. BOUDOUKHANI Meriem

Réalisées par :

*** BOUDOUKHANI Aicha**

*** MAAROUF Sarah**

Promotion 2020

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier ***Allah****, Le tout Puissant, le sage, l'omniscient, l'omnipotent, à lui les noms parfaits, qui m'a donné la santé, la force, la volonté et le savoir durant la réalisation de ce présent mémoire et m'a accordé son soutien durant les périodes les plus Difficiles.*

Je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de mémoire, M^r ***CHIBA YOUNES****, Docteur à l'Université de Médéa et au co-directeur de mémoire, M^elle* ***BOUDOUKHANI Meriem****, Docteur à l'Université de Médéa, pour m'avoir proposé et dirigé ce travail, leurs encouragements, leurs rigueurs et conseils m'ont permis de mener à bien ce travail. Je les remercie pour la confiance qu'ils ont su me témoigner.*

Je remercie M^r ***ZIRARI Mounir****, et M^r* ***KEZRANE Mohamed****, Maitre-Assistant à l'Université de Médéa, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de jury et d'examiner ce mémoire.*

Mes gratitudes vont également à ***M^me AMARI Malika****, Docteur à l'Université de Médéa, qui a contribué à la formation en modélisation et programmation avec le Code Castep Material Studio.*

Je remercie aussi tous mes collègues de travail au sein de la direction de l'environnement pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble, mes amis que j'ai connus et rencontrés pendent mes études et qui sont généreux dans leurs conseils.

A tous ceux et toutes celles qui ont toujours été très ouverts à mes multiples questions et interrogations.

DEDICACE

A Allah Tout puissant Qui m'a inspiré Qui m'a guidé dans le bon chemin Je vous dois ce que je suis devenue Louanges et remerciements Pour votre clémence et miséricorde.

A mes chers parents, Aucun mot ne saurait exprimer la profonde gratitude et l'immense amour que j'ai pour vous. Vos soutiens et vos prières ont été pour moi un stimulant tout au long de mes études. Qu'ALLAH vous protège et vous accorde santé, longue vie et bonheur. C'est pour moi un jour d'une grande importance, car je sais que vous êtes à la fois fières et heureux de voir le fruit de votre éducation et de vos efforts inlassables se concrétiser.

A Mon mari Mohamed Anes et mon ange adorable fils « Djoud »

A ma sœur Khadidja , son mari Younes ET Les petits Monçif et Loudjein

A mes chères sœurs Meriem et Zineb

A Mon frère Mohamed Ahmed Abdallah

A ma grande mère

A toute ma famille pour leur soutien moral

A mes amies ; Aicha, Hadda , Samah, Lila , Mebarka, Yamani, Ghribi,

Boukhari, Hadi

Aicha

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents ;

Mes frères ;

Ma famille ;

Et tous ceux qui m'ont encouragé et m'ont aidé à réaliser ce travail.

♥SARA ♥

ملخـــص

في السنوات الأخيرة أثر التبريد المغناطيسي بالقرب من درجة حرارة الغرفة اهتمامًا كبيرًا بسبب كفاءته العالية في استخدام الطاقة وقدرته على إزالة غازات الاحتباس الحراري. التأثير المغناطيسي هو خاصية جوهرية لمادة مغناطيسية (مغناطيسية حديدية) ينتج عنها تغير عكسي في درجة حرارة المادة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي.

رمز النمذجة الرقمية CASTEP هو البرنامج المستخدم للنمذجة وتحسين الخصائص الهيكلية والميكانيكية والمغناطيسية لخلية تقليدية لنظام التبريد المغناطيسي ، ويستند هذا البرنامج على ميكانيك الكم.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تطوير أدوات الحساب والتحليل والتحسين لدراسة وتصميم أنظمة التبريد المغناطيسي كما سنقترح تحسين هذا السلوك الحراري.

سمحت لنا النتائج المتنبئات الرئيسية التي تم الحصول عليها في دراسة الخصائص المغناطيسية والهيكلية للسبائك الرباعية (**Ni Co Mn Sn**) و (**Ni Co Mn La**) بالقول أن الهيكل في الحالة المغناطيسية أكثر استقرارًا؛ هذا يجعل هذه المادة مرشحًا جيدًا للتطبيقات المختلفة.

الكلمات المفتاحية: التبريد المغناطيسي – سبيكة Heusler - النمذجة الرقمية CASTEP - نظرية الكثافة الوظيفية

Résumé

La réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante a suscité ces dernières années un grand intérêt à cause de son efficacité énergétique élevée et sa capacité d'éliminer les gaz à effet de serre. L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque d'un matériau magnétique (ferromagnétique) qui se traduit par une variation de température réversible du matériau sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Le code de modélisation numérique CASTEP est le programme utilisé pour la modélisation et l'optimisation des propriétés structurales, mécaniques et magnétiques d'une cellule conventionnelle d'un système de réfrigération magnétique, ce programme est basé sur la mécanique quantique.

L'objectif principal de cette étude est de développer, des outils de calculs, d'analyse et d'optimisation pour étudier, concevoir et développer des systèmes de réfrigération magnétique. Nous proposerons une optimisation de ce comportement thermique.

Les principaux prédictifs obtenus dans l'étude des propriétés magnétiques et structurales des alliages quaternaire **(Ni Co Mn Sn) et de (Ni Co Mn La)** permet d'affirmer que la structure à l'état ferromagnétique est plus stable ; cela permet à ce matériau d'être un bon candidat pour différentes applications.

Mots Clés : Réfrigération magnétique - alliage Heusler - DFT - Castep

Abstract

in recent years, Magnetic refrigeration in the vicinity of room temperature has aroused great interest because of its high energy efficiency and its ability to remove greenhouse gases. Magnetocaloric effect is an intrinsic property of a magnetic material (ferromagnetic) which results in a reversible temperature variation of the material under the action of an external magnetic field.

CASTEP digital modeling code is a program used for modeling and optimizing the structural, mechanical and magnetic properties of a conventional cell of a magnetic refrigeration system, this program is based on quantum mechanics.

The main objective of this study is to develop calculation, analysis and optimization tools to study, design and develop magnetic refrigeration systems. We will propose an optimization of this thermal behavior.

The main predictors obtained in the study of magnetic and structural properties of quaternary alloys (**Ni Co Mn Sn**) and of (**Ni Co Mn La**) allow us to state that the structure in the ferromagnetic state is more stable; this makes this material a good candidate for different applications.

Keywords: Magnetic refrigeration - Heusler alloy - DFT - CASTEP

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : APERCU SUR LE CADRE BIBLIOGRAPFIQUE

Figure I.1	Démonstrateur de NASA réalisé par Brown et son équipe	**08**
Figure 1.2	Démonstrateur de RM développé récemment par Astronautics	**08**
Figure I.3	Démonstrateur de RM développé par Chubu electric/Toshiba	**08**
Figure I.4	Nouveau démonstrateur de RM développé par University of Vicoria	**09**
Figure I.5	Démonstrateur de RM de G2Elab	**09**
Figure I.6	Démonstrateur de RM de la société Cooltech Applications	**09**
Figure I.7	Démonstrateurs de RM rotatif développé par HES-SO	**10**
Figure I.8	Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2010 Cristal-1	**10**
Figure I.9	Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2012 Cristal-2	**10**
Figure I.10	Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique	**13**

CHAPITRE II : METHODE DE CALCUL PAR SIMULATION NUMERIQUE

Figure II.1	Représentation du tableau périodique	**16**

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III.1	Tableau périodique des éléments.	**31**
Figure III.2	la structure Heusler quaternaire	**32**
Figure III.3	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par les approximations du premier type	**33**
Figure III.4	La structure Heusler quaternaire NiCoMnSn	**34**
Figure III. 5	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par les approximations GGA du premier type	**36**

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : APERCU SUR LE CADRE BIBLIOGRAPFIQUE

Tableau I.1	Principaux démonstrateurs de réfrigération magnétique	**07**

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III.1	Les différents types de la structure	**33**
Tableau III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume à différentes pressions	**35**

Liste des symboles et abréviations

CFC	Chlora Fluoro Carbones
HFC	Hydro Fluoro Carbones
HCFC	Hydro Chlorofluoro Carbones
EMC	Effet Magnétocalorique
COP	Coefficient De Performance
MCM	Materiaux Magnétiques Et Magnétocaloriques
NM	Non-Magnétique (Non-magnetic).
FM	Ferrimagnétique (Ferrimagnetic).
a	Paramètre de Maille (Lattice parameter).
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory).
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
MS	Material Studio
LSDA	Local Density Approximation
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation).

SOMMAIRE

Résumé

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et abréviations

Introduction Générale …… 01

Chapitre I : APERCU SUR LE CADRE BIBLIOGRAPFIQUE

I.1. Introduction……...…… ……..……... 04

I.2. réfrigération magnétique…… 04

I.2 .1. Généralité ……...…… 04

I.2 .2. Historique De La Réfrigération Magnétique……... 05

I.3. Les Démonstrateurs De La Réfrigération Magnétique…….. 06

I.4 . Autres Demonstrateurs ……..... 11

I.5. Les Critères De Sélection De Réfrigérant Magnétique……. …..... 11

I.6. Les Materiaux Magnetiques Et Magnetocaloriques (MCM)…… 12

I.6.1. Classification des matériaux magnétiques…… 12

I.6.2. Le comportement ferromagnétique…….. 13

I.7. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)……. 14

I.7.1. Approximation de la densité de spin locale (LSDA)…….. 14

I.7.2. Succès de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT…….. 14

I.8. Conclusion……..……..… 15

Chapitre II : METHODE DE CALCUL PAR SIMULATION NUMERIQUE

II .1. Introduction……. 16

II .2.Tableau Périodique de Mendeleïev ……. 16

II.3. Caractéristiques Des Matériaux constituant les alliage…… 17

II.3.1: Elément Nickel Ni (Z = 28)…… 17

II.3.2: Elément Cobalt Co (Z = 27) …….. 18

II.3.3: Elément Etain Sn (Z = 50) …… 19

II.3.4: Elément Manganèse Mn (Z = 25) …….. 20

II.3.5: Elément lanthanide (Z = 57) …… 21

II.4. Nomenclature des alliages Heusler……..…… 22

II.4.1. Histoire…… 22

II.4.2. Alliages semi-Heusler……..... 22

II.4.3. Alliage Heusler ……... 22

II.5. Les alliages Heusler quaternaires……. 23

II.6. Simulation Numérique ……. 24

II.7. Code CASTEP « Cambridge Serial Total Energy Package »…….. 25

II.7.1. Introduction…… 25

II.7.2. Présentation du code CASTEP…… 25

II.7.3. L'optimisation de la géométrie avec CASTEP……... 26

II.7.4. Détail de calcul ……..…….. 26

II.8. Conclusion…… 30

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction…… 31

III.2. Application Aux Alliages Quaternaire……..... 31

III.2.1 Etude des propriétés structurales de ($Ni_{28}Co_{27}Mn_{25}Sn_{50}$) à différentes pressions 31

III.2.2. La structure cristalline……..... 32

III.2.3. Les Propriétés Structurales…… 34

III.2.4. Etude des propriétés Mécaniques de ($Ni_{28}Co_{27}Mn_{25}Sn_{50}$)..... 37

III.2.4.1. Propriétés élastiques……. 37

III.3. Conclusion …….. 42

Conclusion générale …… 43

Références bibliographiques

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans notre vie quotidienne, le froid occupe une place très importante, utilisé dans de nombreuses applications telles que la climatisation automobile ou de bâtiment, la réfrigération industrielle et/ou domestique,… etc. Sa production s'appuie aujourd'hui essentiellement sur des techniques classiques de compression et de détente de gaz comme les chlorofluorocarbones (CFC), les hydrofluorocarbones (HFC) et les hydrochlorofluorocarbones (HCFC). [1]

Malheureusement, Ces derniers sont des gaz à effet de serre, qui contribuent au réchauffement climatique. Et afin de palier ce problème ; une technique permettant de réaliser des systèmes à haute efficacité énergétique tout en ayant un impact environnemental faible. C'est le cas de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante qui fait l'objet de cette étude.

De nombreux travaux sont aujourd'hui menés de part le monde sur les matériaux et les systèmes pour faire avancer la connaissance scientifique dans ce domaine et maîtriser toute la chaîne du matériau à l'application en passant par la caractérisation, l'analyse du cycle thermique et de la source de champ magnétique, la modélisation multiphysique du système et son optimisation. [1]

La réfrigération magnétique est considérée actuellement comme l'une des alternatives sérieuses pour remplacer les systèmes de réfrigération traditionnels [2] basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) ; une propriété intrinsèque de certains matériaux magnétiques.

L'intérêt suscité par la réfrigération magnétique est dû essentiellement à son efficacité énergétique élevée et à l'absence de fluides frigorigènes dangereux pour l'environnement; c'est à dire l'échauffement ou le refroidissement de certains matériaux magnétiques en réponse à l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur. Découvert par Warburg en 1881 [1],

L'effet magnétocalorique (EMC) se traduit par l'échauffement ou le refroidissement d'un matériau magnétique magnétisé ou démagnétisé. Il est le résultat du changement de l'entropie du matériau dû aux couplages entre les moments magnétiques et le réseau atomique sous l'action d'un champ magnétique extérieur [3]. Grâce à l'accroissement rapide et continu de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de

modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différente propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique. Le développement des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup mois de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenues beaucoup plus rapide. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié. [4].

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum à redonner naissance à la science des matériaux qui s'intéresse en réalité à la matière condensée des solides qui s'avère de plus en plus prometteuse. [5].

Cette thèse a été consacrée plus particulièrement à l'étude des matériaux et des dispositifs de réfrigération magnétique et la modélisation de la réfrigération magnétique

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : l'étude des propriétés structurales, électriques, magnétiques des composés Heusler quaternaires de type **NiCoMnSn** et **NiCoMnLa** et de comparer leurs propriétés.

Pour travailler sur ces deux volets, la thèse s'est déroulée en trois chapitres. Dans le détail ; ce manuscrit est structuré comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, rappelant des généralités sur les le principe de la réfrigération magnétique et nous donnerons les définitions nécessaires tel que les matériaux magnétiques et qui permettent de mieux la cerner et la théorie de la DFT.
- Le deuxième chapitre décrit les différents alliages choisis pour cette étude, les différents structures et paramètres décrivant les modèles mathématiques et les outils que nous avons développés pour décrire le comportement thermique. Puis

nous utiliserons ces outils dans l'étude du comportement thermique de systèmes choisis par le logiciel numérique CASTEP Material Studio.

- Le troisième chapitre est consacré aux résultats proposés par l'optimisation de ce comportement, et l'estimation des différentes propriétés chimiques, et magnétique pour la discussion.
- Enfin, on termine ce mémoire par une conclusion générale, et des perspectives qui sont un ensemble de réflexions achèvent ce travail.

CHAPITRE

I

I.1 : Introduction :

Dans ce chapitre nous avons présentés une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle l'utilité de la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante, ainsi, nous exposons quelques notions de base sur les différentes catégories des matériaux magnétiques, définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne, ainsi leurs propriétés

I.2 : réfrigération magnétique

I.2.1. Généralité :

La réfrigération magnétique s'appuyé donc sur l'effet magnétocalorique (EMC) géant avec l'augmentation ou la diminution de la température du matériau lors de son aimantation ou sa désaimantation adiabatiques. Ainsi, on peut réaliser magnétiquement l'équivalent d'un cycle thermodynamique classique.

Nous investissons dans cette thématique depuis plus de 5 ans. Elle intéresse plusieurs équipes internationales et vise à développer des nouveaux matériaux à effet magnétocalorique géant autour de la température ambiante et les mettre en oeuvre dans un système de réfrigération magnétique. Elle fédère donc des compétences multiples permettant de maîtriser toute la chaîne du matériau à l'application. Un premier prototype de réfrigération a été dimensionné et est en cours de réalisation. Un autre système de forte puissance à base de source supraconducteur est en cours d'étude. [6]

La Réfrigération Magnétique est une innovation de rupture technologique dans les domaines de la réfrigération et de l'air conditionné. La réfrigération magnétique produit du froid ou de la chaleur grâce à l'association d'alliages métalliques spécifiques, de systèmes magnétiques et d'un liquide caloporteur neutre. Ainsi, la technologie n'utilise aucun gaz réfrigérant, dont les émissions de CO_2 très importantes, contribuent de façon significative au réchauffement climatique. [7]

De plus, la Réfrigération Magnétique offre d'importantes économies d'énergies.

La réfrigération désigne l'ensemble des procédés frigorifiques servant à abaisser la température dans un espace fermé pour maintenir et conserver en état sanitaire des produits et denrées le plus souvent alimentaires.

Le froid permet en effet de stopper la croissance bactérienne et ralentit les réactions chimiques indésirables pour augmenter la durée de vie d'un produit. La **réfrigération** est

une technique de conservation des denrées alimentaires qui rentre dans la chaine du froid. [8]

I. 2.2 : Historique De La Réfrigération Magnétique :

La réfrigération magnétique est basée sur l'exploitation de l'effet magnétocalorique (EMC), c'est à dire l'échauffement ou le refroidissement de certains matériaux magnétiques en réponse à l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur. Découvert par Warburg en 1881 [9], l'effet magnétocalorique a été utilisé à partir des années trente pour atteindre les très basses températures par la démagnétisation adiabatique d'un sel de gadolinium, Gd2(SO4)3,8H2O [10].

La réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante a vu le jour presque cent ans après la découverte de l'EMC quand Brown [11] a développé un système de réfrigération performant en utilisant le gadolinium comme matériau actif.

A la fin des années 1990, deux avancées majeures ont eu lieu. La première concernait la découverte de l'effet magnétocalorique géant dans les composés Gd5(Ge1-xSix)4 [12]. L'EMC géant est la conséquence de la forte variation de l'aimantation au voisinage de la température de transition du matériau magnétocalorique, donnant naissance à un changement considérable de l'entropie et de la température. On parle de l'EMC géant lorsque ce dernier est presque deux fois supérieur à celui du gadolinium

La deuxième avancée est la mise au point par Zimm et al [13] d'un prototype démontrant la faisabilité de la réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante. Pour un écart entre la source froide et la source chaude de 10 K, le système développé par Zimm et al [13] a permis d'atteindre une puissance de 600 W, un coefficient de performance (COP) de 10 et une efficacité de 60 % par rapport au cycle de Carnot. Ces deux avancées ont révolutionné le domaine de la réfrigération magnétique à température ambiante.

Depuis, une activité de recherche importante est menée pour le développement des systèmes de réfrigération efficace et la mise en œuvre de matériaux (réfrigérants) performants. Les développements récents au niveau des systèmes et des matériaux et alliages sont rapportés dans les références [14] et [15].

L'étude que nous avons effectuée se déroule dans le cadre général des travaux de recherches entamées sur la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante ou a développer des nouveaux matériaux à fort pouvoir magnétocalorique en optimisant la source de champ, la mise en forme du matériau et les échanges thermiques.

I.3 : Les Démonstrateurs De La Réfrigération Magnétique :

Nombreux chercheurs de part le monde ont commencé à attacher de l'importance à la réfrigération magnétique autour de la température ambiante et ont développé consécutivement quelques systèmes intéressants.

Le Tableau I.1 résume les principaux démonstrateurs de réfrigération magnétique

Tableau I.1 : Principaux démonstrateurs de réfrigération magnétique

Laboratoire et lieu	Annoncement	Type	*F* (Hz)	*B*(T)	RÈfrigÈrant	*P* (W)	Δ*T* (K)	GÈomÈtrie	RÈf.
NASA,USA	1976	LinÈaire		7(E)	Gd		47(80)	Plaques (0.1mm)	**[16, 17]**
Haute …cole d'IngÈnieur de Suisse Occidentale, Yverdon, Suisse	2006	Rotatif		1(P)	Gd		1	GranulÈs cylindriques	**[18]**
	2010	LinÈaire		1.45(P)	Gd			Plaques	**[19]**
	2014	LinÈaire		1.45(P)	Gd			Plaques	**[20]**
Victoria University,Victoria,Canada	2001	LinÈaire		2(S)	Gd,Gd-Tb	2	14	Multicouches	**[21, 17]**
	2004	LinÈaire	1	2(S)	Gd,Gd-Tb	10	50	Multicouches	**[21, 17, 22]**
	2007	LinÈaire		1.4(A)	Gd		13	SphËres	**[21]**
	2011	LinÈaire	0 5	1.4(Al)	Gd	50	29	sphËres	**[23]**
Chubu electric/Toshiba,Japan	2000	LinÈaire	-	4(S)	Gd	100	21	SphËres	**[21, 17]**
	2002 2003	Rotatif	0:4	0.77(A)	Gd-Dy	40 60	27 10	Multicouches, sphËres	**[21, 17]**
	2006	Rotatif			Gd-Dy	540		Multicouches, sphËres	**[21]**
Astronautics, Madison, Wisconsin, USA	1997	LinÈaire		5(S)	Gd	600	38	SphËres	**[21, 17]**
	2001 2005	Rotatif	4	1.5(A)	Gd, Gd-Er, LaFeSiH	50	20 25	SphËres	**[11, 17]**
	2007	Rotatif	4	1.4(Al)	Gd	220	11	Plaques	**[11, 17]**
	2012	Rotatif		1.44(A)	LaFeSiH	3042		Multicouches	**[24]**
Cooltech Applications, Strasbourg	2005	Rotatif		2.4(A)	Gd	360	14	Plaques	**[17]**
	2012	Rotatif	2	0.85(A)	Gd, Gd-Tb		39	Plaques, deux Ètages	**[25]**
G2Elab, Grenoble	2003	LinÈaire	0:5	0.8(Al)	Gd	8:8	4 7:8	Lames	**[21, 17, 26]**
	2012	LinÈaire		0.8(Al)	Gd, LaFeCoSi, PrSrMnO		10:5	Multicouches, Plaques	**[27]**
Riso DTU, Danemark	2012	Rotatif		1(A)	Gd	1010	18:9	SphËres	**[28, 29]**
Institute of Materials Science and Applied Mechanics, Pologne	2012	LinÈaire	0:025	1(Al)	Gd		1:6	Particules	**[30]**

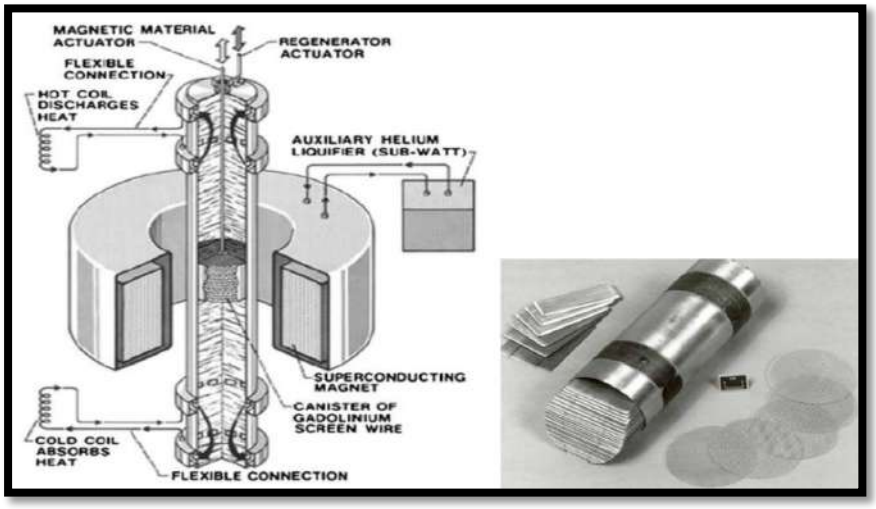


Figure I.1 : Démonstrateur de NASA réalisé par Brown et son équipe



Figure 1.2 : Démonstrateur de RM développé récemment par Astronautics

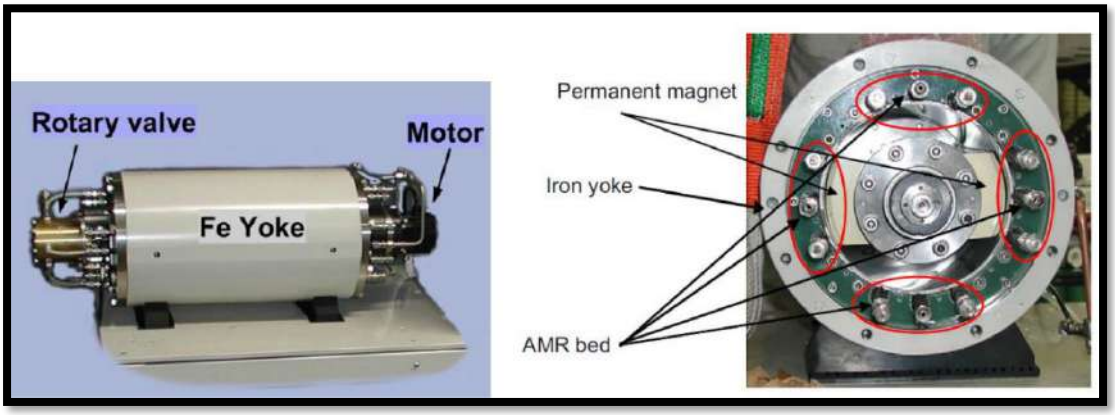


Figure I.3 : Démonstrateur de RM développé par Chubu electric/Toshiba



Figure I.4 : Nouveau démonstrateur de RM développé par University of Vicoria

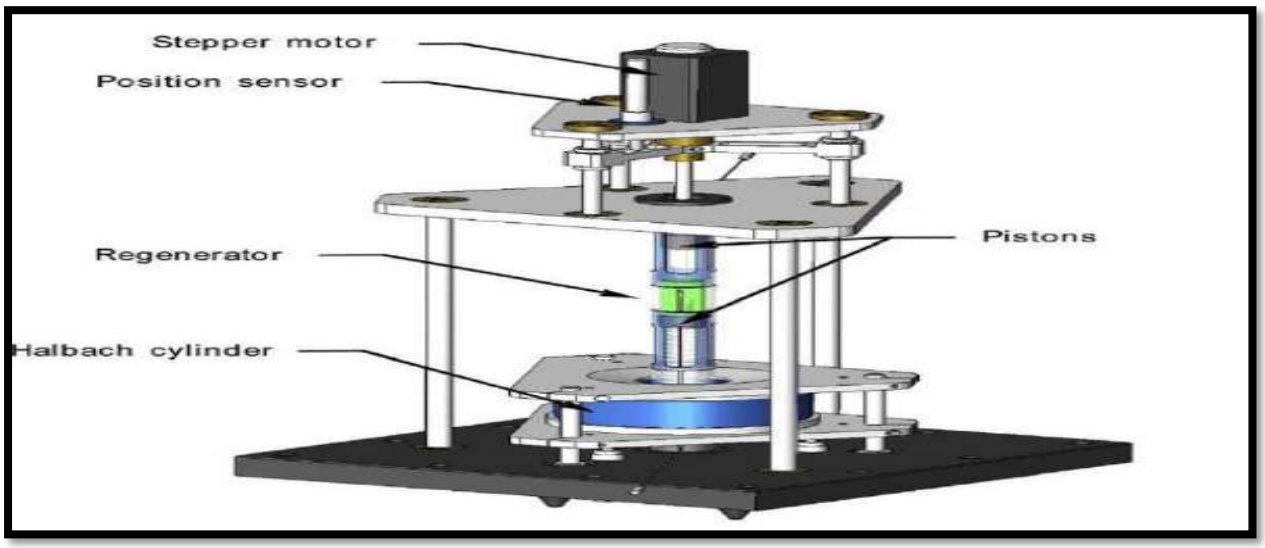


Figure I.5 : Démonstrateur de RM de G2Elab

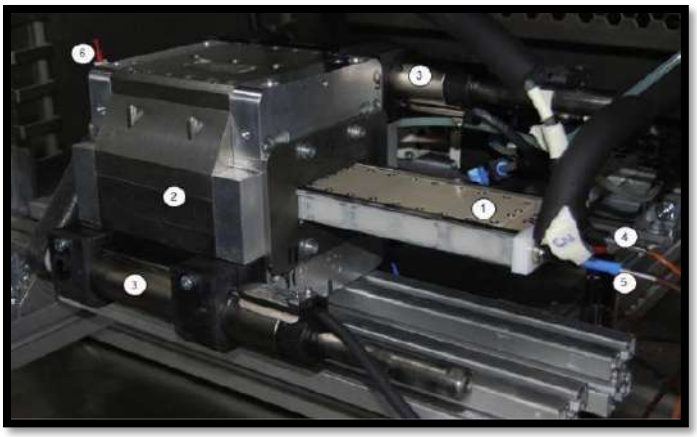


Figure I.6 : Démonstrateur de RM de la société Cooltech Applications

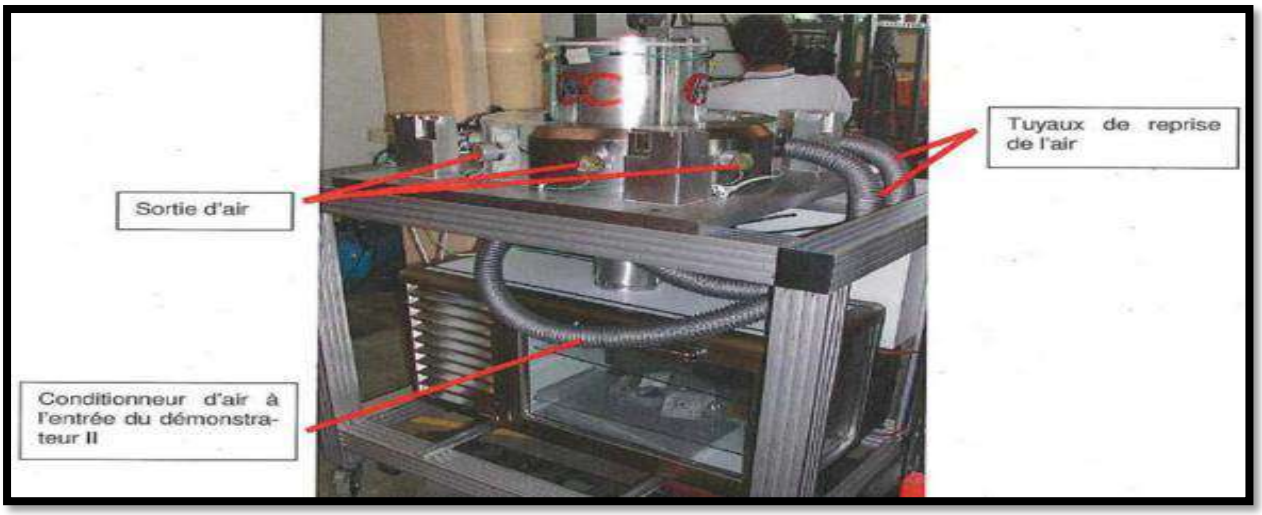


Figure I.7 : Démonstrateurs de RM rotatif développé par HES-SO

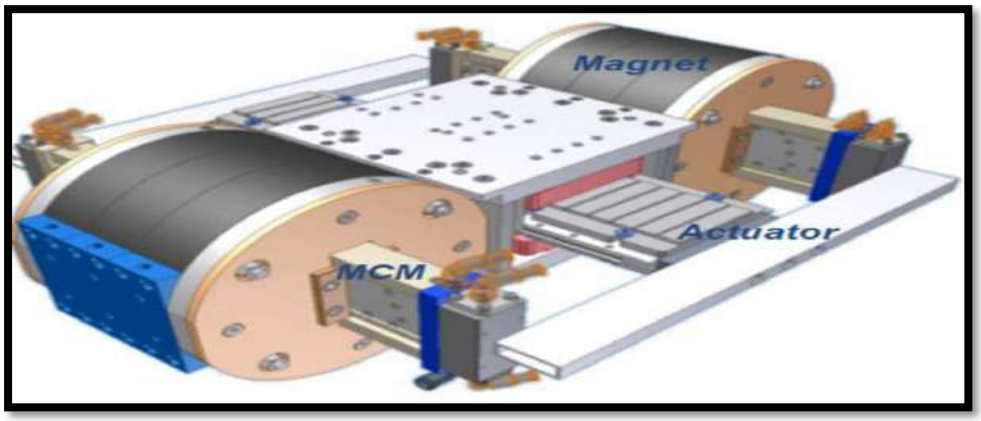


Figure I.8 : Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2010
Cristal-1

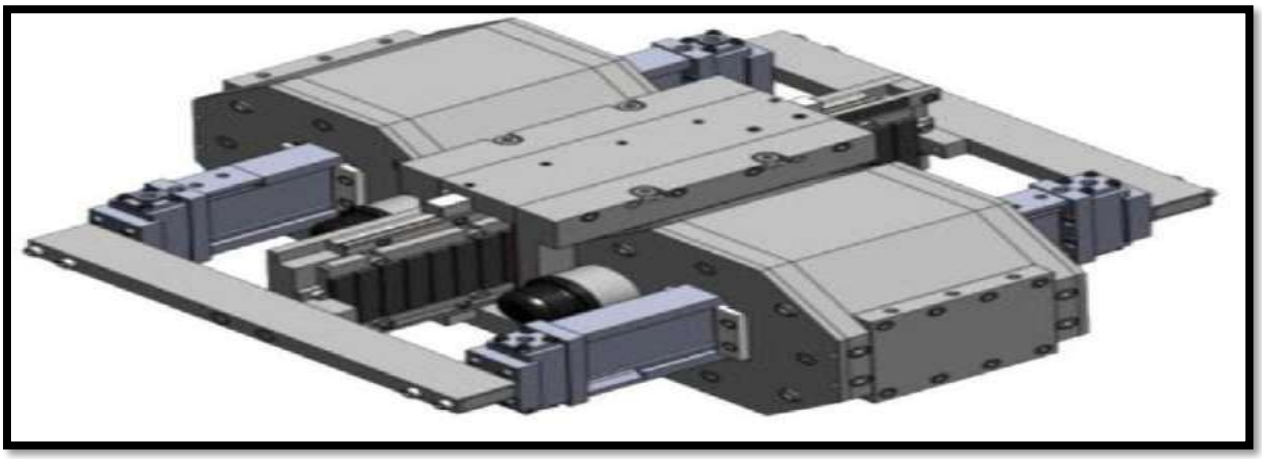


Figure I.9 : Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2012
Cristal-2

I.4 : Autres Demonstrateurs :

Parmi les démonstrateurs qui sont construits récemment, on cite celui de Riso en Danemark par l'équipe de Riso DTU [31]. en 2012, l'équipe de Riso ont construit un démonstrateur rotatif à base de gadolinium dont la source de champ magnétique consiste en des aimants permanents qui génèrent un champ magnétique de l'ordre de 1t avec une fréquence du cycle de 1.8hz produisant une puissance de 1010w ; ce qui avait permis d'envisager d'utiliser ce type de réfrigérateur dans des applications de conditionnement d'air.

I.5 : Les Critères De Sélection De Réfrigérant Magnétique :

La performance d'un système de réfrigération magnétique dépend du fluide caloporteur, du réfrigérant, du type de cycle et de la source de champ magnétique.

Comme le matériau magnétocalorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, ET pour avoir un réfrigérateur magnétique rentable et efficace il doit disposer de certaines caractéristiques pour être intéressant [32], [33] :

- ✓ Une température de transition proche de la température ambiante.
- ✓ Un effet magnétocalorique le plus large possible sur une large plage de température.
- ✓ Des hystérésis magnétique et thermique minimales permettant d'avoir des fréquences de fonctionnement élevées et donc une grande puissance froide.
- ✓ Une grande résistance électrique pour diminuer les pertes par courant de Foucault.
- ✓ Une grande conductivité thermique pour améliorer l'efficacité des échanges.
- ✓ De bonnes propriétés mécaniques afin de simplifier les processus de fabrication.
- ✓ Un coût d'élaboration et de production faible, nécessaire pour les applications commerciales.
- ✓ Grandes valeurs de changement d'entropie magnétique et de température adiabatique.
- ✓ Une bonne stabilité chimique.
- ✓ Faible impact sur l'environnement.
- ✓ Une faible viscosité du fluide pour minimiser les pertes de charge. non toxique magnétique.

I.6. Les Materiaux Magnétiques Et Magnétocaloriques (MCM) :

I.6.1. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques se distinguent en deux grandes familles, l'une non ordonnés et l'autre ordonnés.

Les matériaux magnétiques non ordonnés sont de magnétisme non coopératif, où l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange d'où dépend l'ordre magnétique (Mécanique quantique), ce qui implique, qu'ils ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique [34].

Ce sont donc les diamagnétiques et les paramagnétiques.

On classe les matériaux magnétiques en trois grandes familles :
Selon leur structure magnétique sous l'effet d'un champ magnétique; on trouve

1. Matériaux Diamagnétique : Moments Magnétique très faibles (exp : eau, cuivre, argent, ……)
2. Matériaux Paramagnétique : Moments Désordonnés (exp : air, platine, aluminium, . . .)
3. Matériaux Ferromagnétique : moments alignés (exp : fer, cobalt, nickel,…)

Dans les matériaux ferromagnétiques on peut distinguer deux types:

- **Les matériaux magnétiques doux**, qui sont utilisés dans les circuits magnétiques pour leur perméabilité élevée, qui permet de bien canaliser le flux magnétique, ainsi que pour leur faible surface du cycle hystérésis qui correspond à de faibles pertes.
- **Les matériaux magnétiques dur**s, qui sont utilisés comme source de champ grâce à leur induction rémanente et champ coercitif élevés.

Tout matériau magnétique présente un effet magnétocalorique (EMC), ce qui donne un très large champ d'investigation pour trouver le matériau adéquat à chaque besoin.

Pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante, le matériau doit présenter un EMC géant autour de cette température [35]. Par EMC géant, nous entendons des variations de températures élevées (quelques kelvins à quelques dizaines de kelvins) pour des valeurs d'inductions magnétiques accessibles par des aimants ou des électroaimants supraconducteurs (quelques teslas) [35]. Même si une

large gamme de matériaux avec un EMC géant existe déjà, la recherche et le développement de nouveaux matériaux magnétocaloriques est toujours active afin de les améliorer ou d'en créer d'autres.

On peut classer ces matériaux en deux catégories :

Les matériaux du premier ordre qui présentent une aimantation qui évolue de façon brutale avec la température et les matériaux du second ordre pour lesquels la variation est plus douce. Les matériaux du premier ordre conduisent donc à des variations d'entropie importantes mais sur une faible plage de température.

A l'inverse, les matériaux du second ordre ont des variations d'entropie plus faibles mais sur une large plage de température.

I.6.2. Le comportement ferromagnétique

Ces matériaux sont aussi composés d'atomes ayant des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon parallèle ce qui résulte une aimantation globale non nulle en absence du champ. Ceci est dû aux interactions d'échange positives entre atomes voisins. L'origine de ce comportement ne peut être interprétée de façon classique, et ne peut être décrit que dans le cadre de la théorie quantique [36].

A l'échelle macroscopique et en absence du champ magnétique extérieur, un corps ferromagnétique possède une aimantation nulle, ceci résulte du fait que le milieu se désorganise spontanément en régions connus par les domaines de Weiss dans lesquels existe l'aimantation à saturation, cet arrangement permit de diminuer l'énergie totale du système, car les aimantations des différents domaines ont des directions aléatoires, de sorte que leur résultante est statistiquement nulle. Ces domaines sont séparés par des parois, dites parois de Bloch dans lesquelles l'aimantation tourne d'un domaine à l'autre. Le procédé de l'aimantation est de convertir l'échantillon à partir d'un état multi-domaine à un seul domaine magnétisé dans la même direction que le champ appliqué [14,15].

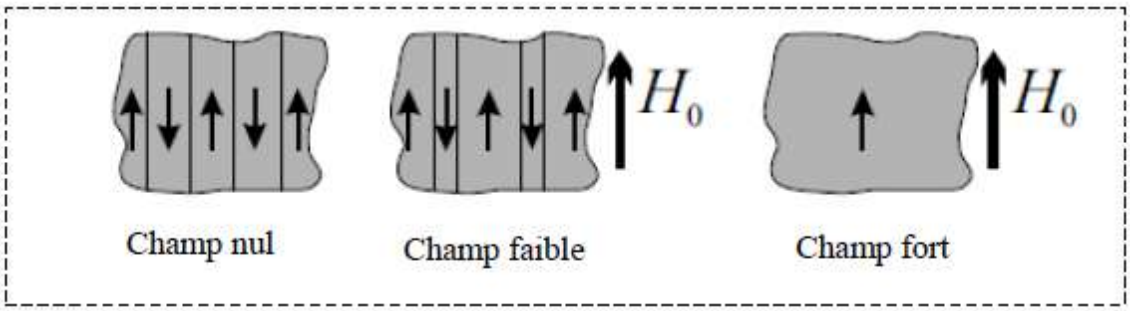


Figure I.10: Processus d'aimantation dans un matériau ferromagnétique [37].

I.7. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution de ce problème à plusieurs corps, elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [38], Kohn et Sham [39,40]. Selon la DFT, il est possible de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique [41].

La théorie de la fonctionnelle de la densité devient plus vite une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab-initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces [42].

I.7.1. Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour l'étude des systèmes magnétiques, l'effet du spin doit être pris en compte, alors le potentiel d'échange et de corrélation dépend expressément des densités électroniques n↑(r) et n↓(r) et les équations de Kohn et Sham peuvent être réécrites de façon indépendante pour les deux orientations du spin. L'approximation qui tient en considération ces effets, est connue sous le nom LSDA (Local Spin Density Approximation).

Dans l'Approximation LSDA, l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas, décrit par la formule [40, 43]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})]d^3\vec{r}$$

$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})]$: Est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz D'électron homogène.

L'approximation LSDA sous-estime les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

I.7.2. Succès de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-*Hartree-Fock*. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-*Hartree-Fock* ne peuvent pas traiter. Ceci

explique que la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs de la DFT donnent de bons résultats sur les systèmes très divers (métallique, ionique, …etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaire, les fréquences de vibration, les potentiel d'ionisation,…etc.). Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

I.8 : Conclusion

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique de tous les concepts fondamentaux utiles sur les systèmes à réfrigération magnétique autour de la température ambiante notamment les démonstrateurs de la réfrigération magnétique, les matériaux magnétiques et magnétocaloriques ainsi les critères d'un réfrigérant magnétique.

Aussi, Ce chapitre, vise à rappeler la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'Approximation de la densité de spin locale.

CHAPITRE

II

II .1: Introduction

Ce chapitre s'intéresse aux alliages d'Heusler magnétiques qui représentent une catégorie importante des matériaux magnétiques et qui possèdent de nombreux avantages et qui peuvent bien s'adapter à des technologies actuelles, ainsi; dans ce travail donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT**.**

Dans ce mémoire notre choix est porté sur le « $Ni_{28}Co_{27}Mn_{25}Sn_{50}$ » et le « $Ni_{28}Co_{27}Mn_{25}La_{57}$»

II.2. Tableau Périodique de Mendeleïev

Le tableau périodique des éléments, ou tableau de **Mendeleïev**, a été créé en **1869** par le Russe Dmitri Mendeleïev. Ce tableau regroupe tous les éléments chimiques connus, classés en fonction de leur nombre de protons, ou numéro atomique. Le tableau est nommé tableau périodique (qui revient régulièrement) car on retrouve les éléments avec même propriétés à des intervalles réguliers (donc en colonne).

Les éléments présents dans une même colonne ont des propriétés chimiques semblables. On distinguer également plusieurs familles : Les métaux vrais regroupant les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux ; Les métaux de transition ; Les métalloïdes ; Les non-métaux ; Les halogènes ; Les gaz nobles ; Les lanthanides ; Les actinides ; Les transuraniens.

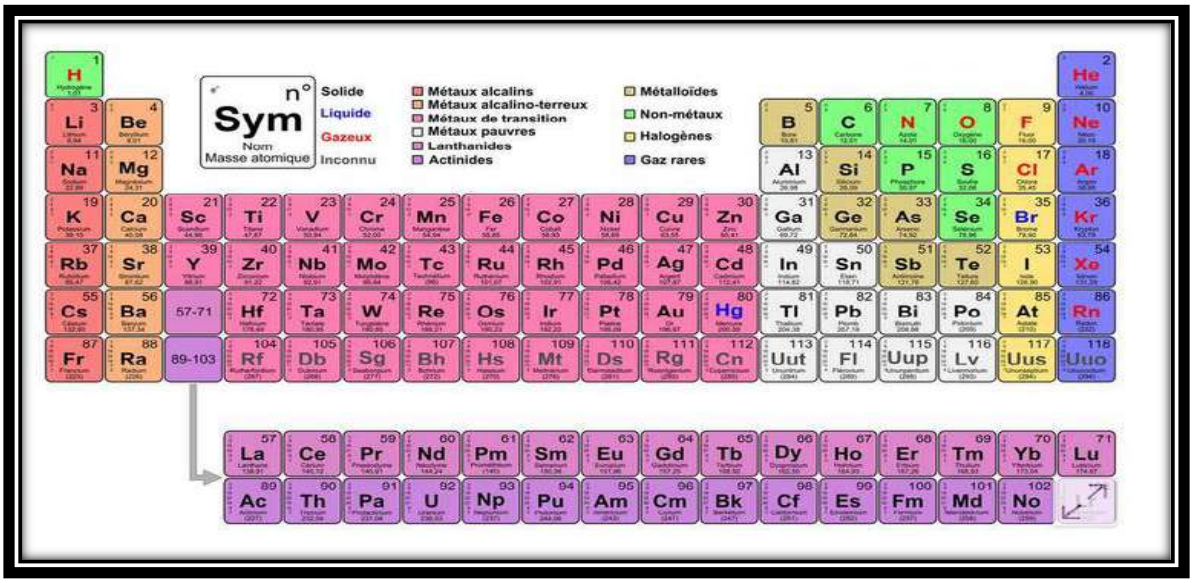


Figure II.1 : Représentation du tableau périodique

II.3. Caractéristiques Des Matériaux constituant les alliages

II.3.1: Elément Nickel (Ni_{28})

Par description ; le Nickel **(Ni_{28})** est un métal blanc solide argenté, brillant, malléable et ductile. Résiste à la corrosion, soluble dans les acides, excepté HNO_3 concentré, ne réagit pas avec les alcalins ; d'une masse de 58.69 g/mol.

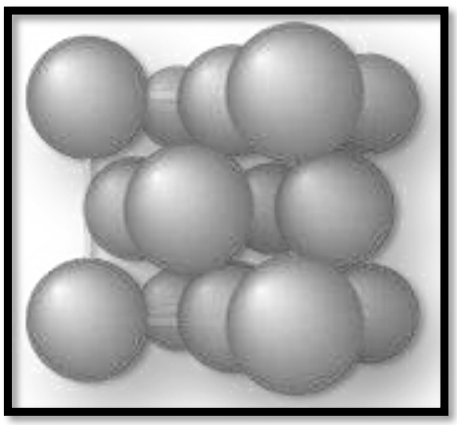
Le nickel a pour structure électronique de $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8(4s)^2$

La classification du nickel**(Ni_{28})** appartient à la $4^{ème}$ ligne et à la $10^{ème}$ colonne de tableau périodique, soit encore la première ligne des éléments de transition et la $8^{ème}$ colonne du bloc d.

- **Propriétés chimiques :** Le nickel**(Ni_{28})** est l'un des quatre éléments qui sont **ferromagnétiques** au voisinage de la température ambiante, les trois autres étant le fer, le cobalt et le gadolinium.

- **Propriétés physicochimiques :** Les données sur les énergies d'ionisation, l'électronégativité, la nature des liaisons figurent dans les adresses données dans la sitographie [44].

- **Structure :** La stabilité du Ni possède au moins un isotope stable ou quasi-stable. Radioactif : l'élément ne possède pas d'isotope stable. **Structure cristalline principale** : Cubique faces centrées ; Structure correspondant à l'arrangement des atomes dans l'espace au niveau du motif élémentaire, appelé maille. Ce motif est répété dans les 3 dimensions pour former le cristal.



II.3.2: Elément Cobalt (Co_{27})

Par description ; le cobalt **(Co_{27})** est un métal dur, bleu argenté, brillant ferromagnétique. Stable à l'air, attaqué lentement par les acides dilués.

Utilisé dans les alliages pour aimants, dans les céramiques, en catalyse et dans les peintures.

Lo cobalt**(Co_{27})** est d'état chimique Solide d'une masse de 58.93 g/mol.

Le cobalt**(Co_{27})** a pour structure électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2$.

La classification périodique du cobalt**(Co_{27})** appartient à la $4^{ème}$ ligne et à la $7^{ème}$ colonne du bloc d et $9^{ème}$ colonne de la classification périodique. C'est la première ligne des éléments de transition.

- **Propriétés Chimiques :** Il est l'un des quatre éléments qui sont **ferromagnétiques** au voisinage de la température ambiante, les trois autres étant le fer, le nickel et le gadolinium. C'est un élément de transition qui forme de nombreux **complexes.** L'ion le plus répandu est Co^{2+} de couleur bleu, utilisé en particulier pour colorer les verres en bleu.

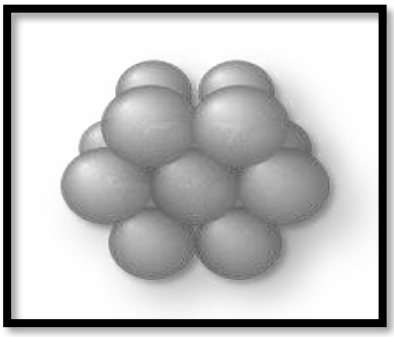
- **propriétés physicochimiques:** Les données sur les énergies d'ionisation, l'électronégativité, la nature des liaisons figurent dans les adresses données dans la sitographie [45].

- **Importance industrielle:** Dans les minerais, le cobalt **(Co_{27})** est soit associé au cuivre soit au nickel (Ni_{28}), ils sont donc produits sur les mêmes sites.

22% de la production du cobalt **(Co_{27})** est utilisé dans les s**uperalliages.** Ce sont des alliages réfractaires pour turbines à gaz et turboréacteurs dans l'aéronautique.

Le cobalt (Co_{27}) est plus dur que le fer et plus cassant, il est utilisé sous forme d'aciers spéciaux (11% de la production) associé au molybdène ou au tungstène (Co_{27}-Mo_{42} ou Co_{27}-W_{74}) pour des outils de coupe ou dans des alliages comme les stellites (Co_{27}-Cr_{24}- W_{74}) très durs pour des outils de percussion, mais aussi dans la robinetterie nucléaire. Les trois éléments fer (Fe_{26}), cobalt (Co_{27}) nickel (Ni_{28}), forment la triade des éléments dont les métaux sont ferromagnétiques. [46].

- **Structure :** La stabilité du **Co_{27}** possède un seul isotope stable ou quasi-stable



II.3.3: Elément Etain (Sn50)

Par description ; l'Etain (Sn_{50}) est un Métal blanc argenté, mou, flexible ; Ne réagit pas avec l'oxygène (protégé par une couche d'oxyde) ni à l'eau mais se dissout dans les acides et les bases, d'une masse de 118.71 g/mol.

Utilisé dans les alliages, les additifs pour les polymères et les peintures imputéscibles.

La Structure électronique de L'étain(Sn_{50}) est : $[Kr](4d)^{10}(5s)^2(5p)^2$ ou $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f^{14})\ (5s)^2(5p)^2$

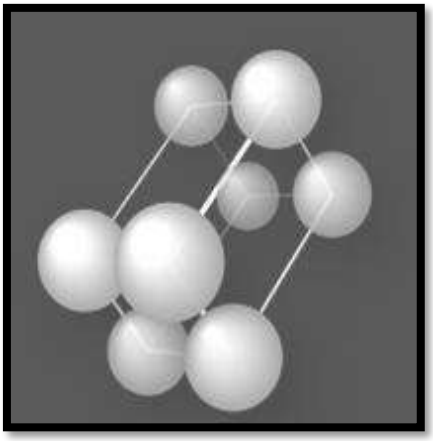
La classification périodique de l'étain(Sn_{50}) appartient au bloc des éléments p, colonne 14 (np^2) et à la 5ème période.

- **Propriétés chimiques :** La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome d'étain (Sn_{50}) :$(5s)^2(5p)^2$ permet la formation : d'ions Sn^{2+} par perte des deux électrons $(5p)^2$ ou d'ions Sn^{4+} par perte des électrons $(5s)^2(5p)^2$, de 4 liaisons iono-covalentes, SnO_2. L'étain(Sn_{50}) forme des complexes hexacoordonnés comme l'ion hexahydroxostannate $[Sn(OH)_6]^{2-}$ et des composés organostanniques.

- **Propriétés physicochimiques :** Les données sur les énergies d'ionisation, l'électronégativité, la nature des liaisons figurent dans les adresses données dans la sitographie [47].

- **Structure :** Il présente deux formes cristallines : l'étain blanc (réseau cubique du diamant) est stable au-dessus de 13,2°C et plus dense (7,27 $g.mol^{-1}$) que l'étain gris (5,77 $g.mol^{-1}$) (réseau cubique simple). Lors d'un refroidissement la modification du réseau cristallin est si rapide que les objets dont il est formé tombe en poussière. Ce phénomène appelé « peste de l'étain » a été observé lors de la campagne de Russie par les soldats de Napoléon, dont les boutons de pantalon étaient faits en étain…

L'étain blanc se comporte comme un métal alors que l'étain gris est semi-conducteur.
Structure cristalline principale : quadratique
Structure correspondant à l'arrangement des atomes dans l'espace au niveau du motif élémentaire, appelé maille. Ce motif est répété dans les 3 dimensions pour former le cristal.



II.3.4: <u>Elément Manganèse (Mn_{25})</u>

Par description ; le Manganèse (Mn_{25}) est un métal argenté, dur et cassant. Réactif lorsqu'il est impur, 'l'état chimique est un solide d'une masse de 54.94 g/mol. Utilisé dans la production d'acier, comme additif dans la nourriture des animaux, dans les engrais et dans les céramiques.

La Structure électronique du Manganèse (Mn_{25}) est :

$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^2$.

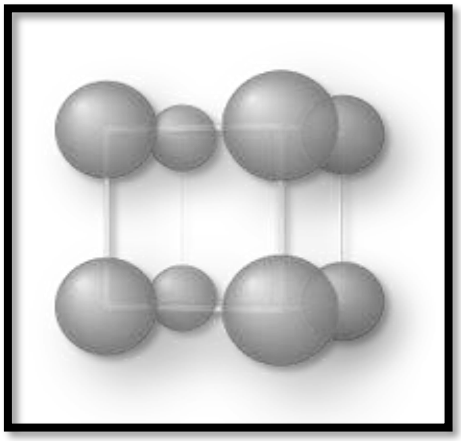
La classification périodique du Manganèse (Mn_{25}) appartient au bloc des éléments d, colonne 7 (nd^5) et à la 3ème période.

- **Propriétés chimiques :** Le niveau d'énergie 3d incomplet permet la formation de **nombreux complexes**. La levée de la dégénérescence des orbitales d s'accompagne de changements de couleurs.

- **Propriétés physicochimiques** : Les données sur les énergies d'ionisation, l'électronégativité, la nature des liaisons figurent dans les adresses données dans la sitographie [48].

- **Structure** : La Stabilité de l'élément possède au moins un isotope stable ou quasi-stable. Radioactif: l'élément ne possède pas d'isotope stable. Structure correspondant à l'arrangement des atomes dans l'espace au niveau du motif

élémentaire, appelé maille. Ce motif est répété dans les 3 dimensions pour former le cristal.



II.3.5: Elément lanthanide (La_{57})

Par description ; le Lanthanide (La_{57}) est un métal blanc-argenté, mou. L'état chimique est un solide d une Masse de 138.96 g/mol.

Ses utilisations sont variées, allant des alliages magnétiques en passant par la pierre à briquet, le verre optique, le catalyseur pour les moteurs essence ou encore la soudure TIG (*Tungsten Inert Gas*) ou plasma. Certains composés du lanthane servent à la fabrication de verres optiques.

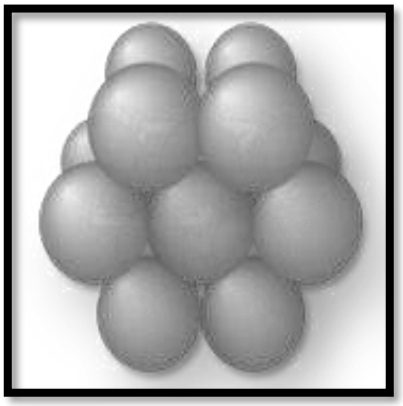
La Structure électronique du Lanthane (La_{57}) est : [Xe] $5d^1$ $6s^2$ ou

$(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$ $(3s)^2$ $(3p)^6$ $(3d)^{10}$ $(4s)^2$ $(4p)^6$ $(4d)^{10}$ $(5s)^2$ $(5p)^6$ $(5d^1)$.

La classification périodique du Lanthane (La_{57}) dans le tableau périodique, il est situé sur la sixième période, dans la troisième colonne. Il appartient à la famille des lanthanides, qui eux mêmes appartiennent à la famille des terres rares [49]

[50]

- **Structure:** La Stabilité de La_{57} possède au moins un isotope stable ou quasi-stable. La Structure correspondant à l'arrangement des atomes dans l'espace au niveau du motif élémentaire, appelé maille. Ce motif est répété dans les 3 dimensions pour former le cristal donc hexagonal.



II.4. Nomenclature des alliages Heusler

II.4.1. Histoire

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans [51,52], exactement en 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler découvre au cour de son travail sur un alliage d'une formule de type Cu2MnAl, que ce matériau se comporte comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques [53-54] et cette découverte donne la naissance d'une nouvelle catégorie des matériaux les plus attirants.

II.4.2. Alliages semi-Heusler

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent êtres compris comme des composés constitués de deux partie, une partie covalente et une autre partie ionique.

Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peut être trouvées. [55-56].

Il doit être noté que le choix de position atomique pour les élements X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

II.4.3. Alliage Heusler

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X2YZ, où X et Y sont des Chapitre I Généralités sur les alliages Heusler 7 métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co2MnSi, Fe2VAl [57,58].

Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lequelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple LiCu2Sb et YPd2Sb [59]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

Généralement les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue [60,61] :

- La phase *L*21 de type Cu2MnAl qui a été expliqué précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.
- La phase *B*2 de type CsCl, où les sites correspondants aux atomes *Y* et *Z* sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase *C1* de type CaF2, les sites correspondants aux atomes *X* et *Z* sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase *B32a* de type NaTl où les atomes X qui occupent le réseau cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z.
- La phase *DO3* de type BF3, les atomes X et Y ou les atomes X et Z sont distribués de façon aléatoire.
- La phase *A*2 de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

II.5. Les alliages Heusler quaternaires

Les alliages Heusler quaternaires ont reçu une attention considérable dans les études théoriques, Dans ce mémoire notre choix est tombé sur le « $\mathbf{Ni_{28}Co_{27}Mn_{25}Sn_{50}}$ » et le « $\mathbf{Ni_{28}Co_{27}Mn_{25}La_{57}}$ »: un matériau appartenant à la famille des Heusler quartenaires, connu pour son caractère demi-métallique et qui prend de plus en plus d'ampleur dans les futures industries

Notre travail est basé sur des calculs ab-initio des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques.

Les alliages Heusler quaternaire sont des composés intermétalliques avec la composition stœchiométrique XX'YZ, où X, X 'et Y sont des éléments de métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V Ces composés cristallisent avec une structure cubique [62,63]

II.6. Simulation Numérique

En quelques décennies, les simulations numériques sont devenues un outil privilégié d'investigation dans les sciences et les technologies. Elles ont pour but de reproduire par le calcul effectué sur un ordinateur, le comportement d'un système décrit par un modèle très souvent constitué d'équations aux dérivées partielles. Ces équations correspondent à la traduction mathématique de lois scientifiques. L'essor des simulations numériques renforce donc la nécessité de l'étude mathématique (analyse) de ces équations et de leur résolution numérique.

Les simulations numériques sont rapidement devenues incontournables pour la modélisation des systèmes naturels en physique, chimie et biologie, mais également des systèmes humains en économie et en science sociale. Elles peuvent offrir un aperçu sur le développement d'un système trop complexe pour simuler avec de simples formules mathématiques. Il n'y a qu'un pas donc entre équations et codes de simulation : le codage, appelé « discrétisation des équations ». Cette opération traduit les équations en langage informatique, le seul que comprenne l'ordinateur.

Simuler l'état de l'objet, c'est donc déterminer les valeurs numériques des paramètres en tout point.

La simulation numérique est la troisième forme d'étude des phénomènes, après la théorie et l'expérience, Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Ce qui permet maintenant d'affronter plusieurs domaines et de calculer à l'aide des principes ab-initio avec des précisions croissantes

II.7. Code CASTEP « Cambridge Serial Total Energy Package »

II.7.1. Introduction

CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique conçu spécifiquement pour la science des matériaux à l'état solide. CASTEP utilise la méthode pseudo potentielle à ondes planes de la théorie fonctionnelle de la densité, qui vous permet d'effectuer des calculs de mécanique quantique de principes fondamentaux qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces dans des matériaux.

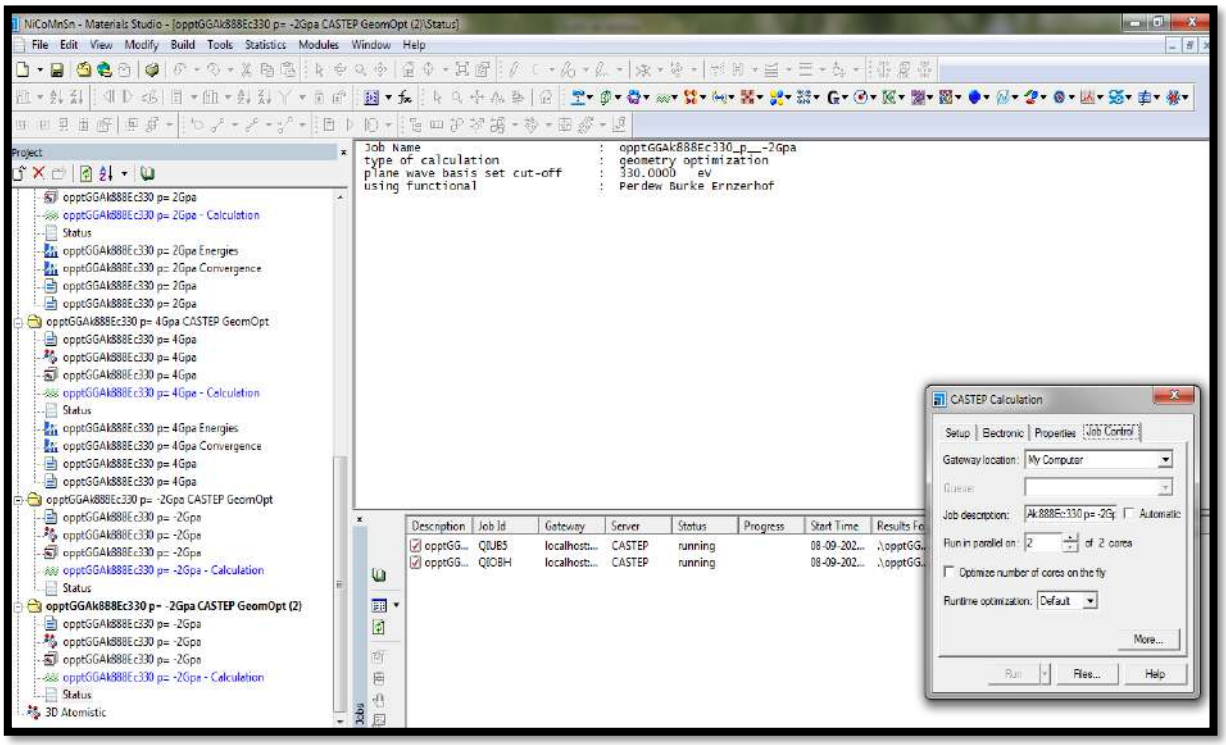
CASTEP peut également être utilisé pour étudier la distribution spatiale de la densité de charge et des fonctions d'onde d'un système.

De plus, Les outils de recherche d'état de transition de CASTEP vous permettent d'étudier les réactions chimiques d'un matériau à l'aide de la technologie de transit synchrone linéaire / transit synchrone quadratique. Ces outils peuvent également être utilisés pour étudier les processus de diffusion en masse et en surface. [64]

CASTEP permet d'optimiser une structure en réduisant son énergie. La position des atomes est modifiée autour de leur position initiale en leur appliquant une force et l'énergie de la nouvelle configuration calculée, cela plusieurs fois jusqu'à atteindre le seuil de convergence fixé. Il est également possible de libérer les paramètres de maille (vecteurs de maille et volume de la cellule) [65].

II.7.2. Présentation du code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés ont été réalisé en utilisant le code de modélisation numérique CASTEP (cambridge serial Total energy package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [66-67]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciel de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accerlys . CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrodinger .



II.7.3. L'optimisation de la géométrie avec CASTEP

L'optimisation des géonmétres d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'un solide. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent a' chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues le théorème de hellmann-feynman [68-69].

II.7.4. Détail de calcul

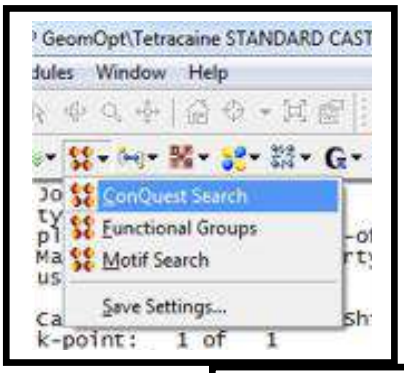
Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ; Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT),

L'approximation de la densité locale avec polarisation du spin (LSDA : Local Density Approximation) implémentée par Perdew et Wang [70].

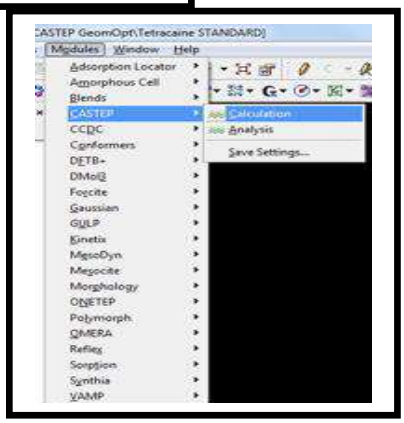
La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul

CASTEP calculations using Materials Studio

Preparation of input files

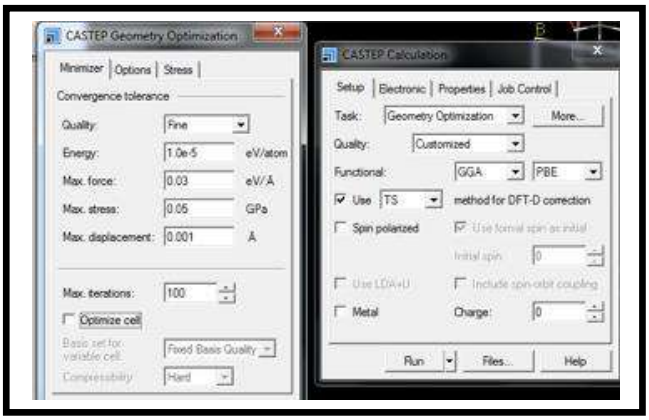


CASTEP Geometry Optimization



Setup Tab

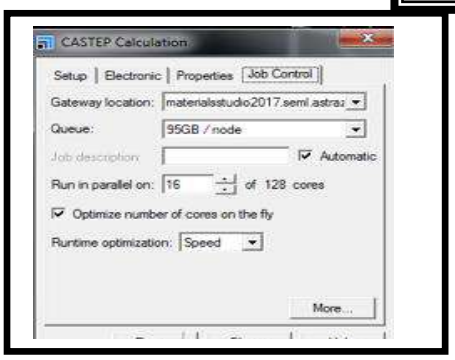


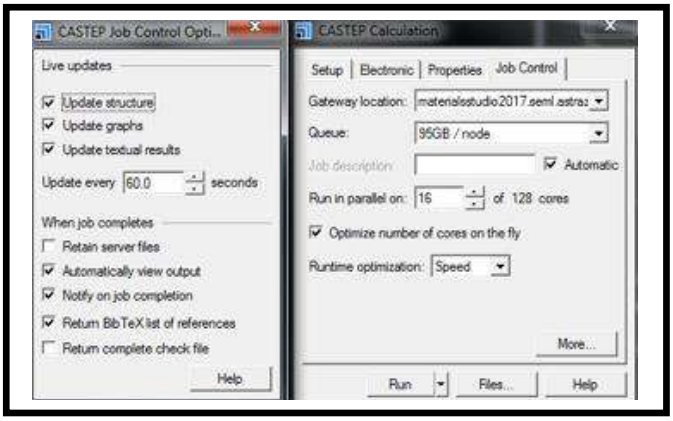


Properties Tab

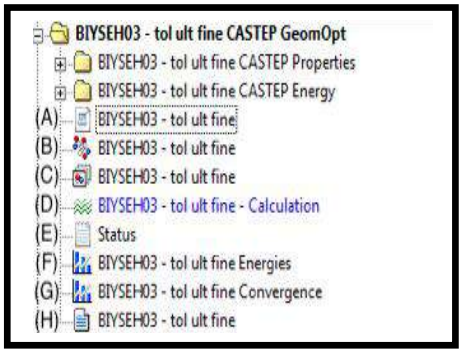


Job Control Tab

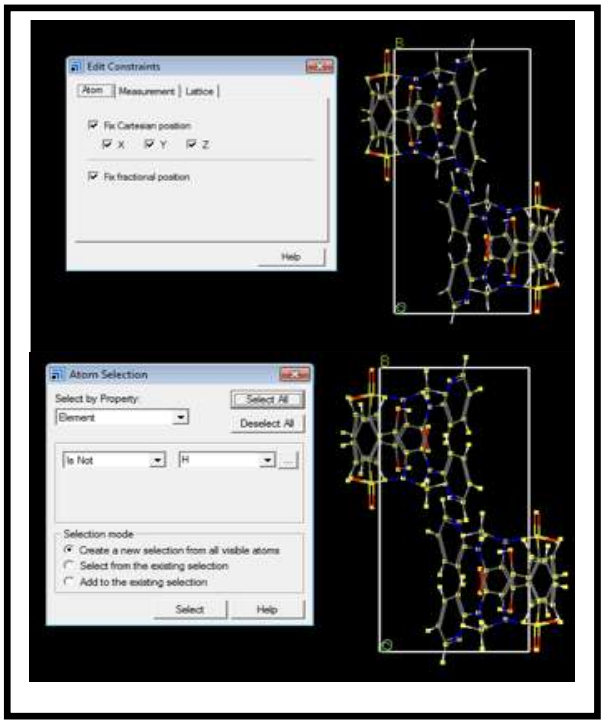




Geometry optimization



Set-up for atom specific geometry



II.8. Conclusion

Cette partie a été consacrée plus particulièrement à l'étude de la nature des matériaux Heusler; demi Heusler et leurs comportements. Elle avait pour objectif d'une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, et magnétiques, des matériaux choisis qui se cristallisent dans la structure cubique et de développer des outils de calculs, d'analyse et d'optimisation pour étudier, concevoir et développer des systèmes de réfrigération magnétique. Dont; nous proposes une optimisation de ce comportement thermique.

CHAPITRE III

III.1. Introduction

Cette partie a été focalisé en premier lieu à mettre au point les différents caractéristiques chimiques et thermiques des composés et matériaux manétocaloriques tel que la stabilité, le type de structure, les paramètres de maille, les conditions de cristallographie ; puis dans un second temps, la modélisation par le code Castep Material Studio de ces alliages demi Heusler avec discutions et commentaires sous un contexte descriptif et parfois prédictif.

Ce présent chapitre est consacré à la présentation des différents résultats et leurs discussions.

III.2. APPLICATION AUX ALLIAGES QUATERNAIRE

III.2.1 Etude des propriétés structurales de ($Ni_{28}Co_{27}Mn_{25}Sn_{50}$) à différentes préssions:

D'abord les composés sont des alliages quaternaires d'Heusler de la forme chimique XX'YZ

tel que X= Ni X' = Co Y = Mn et Z = (Ln, Sn) .

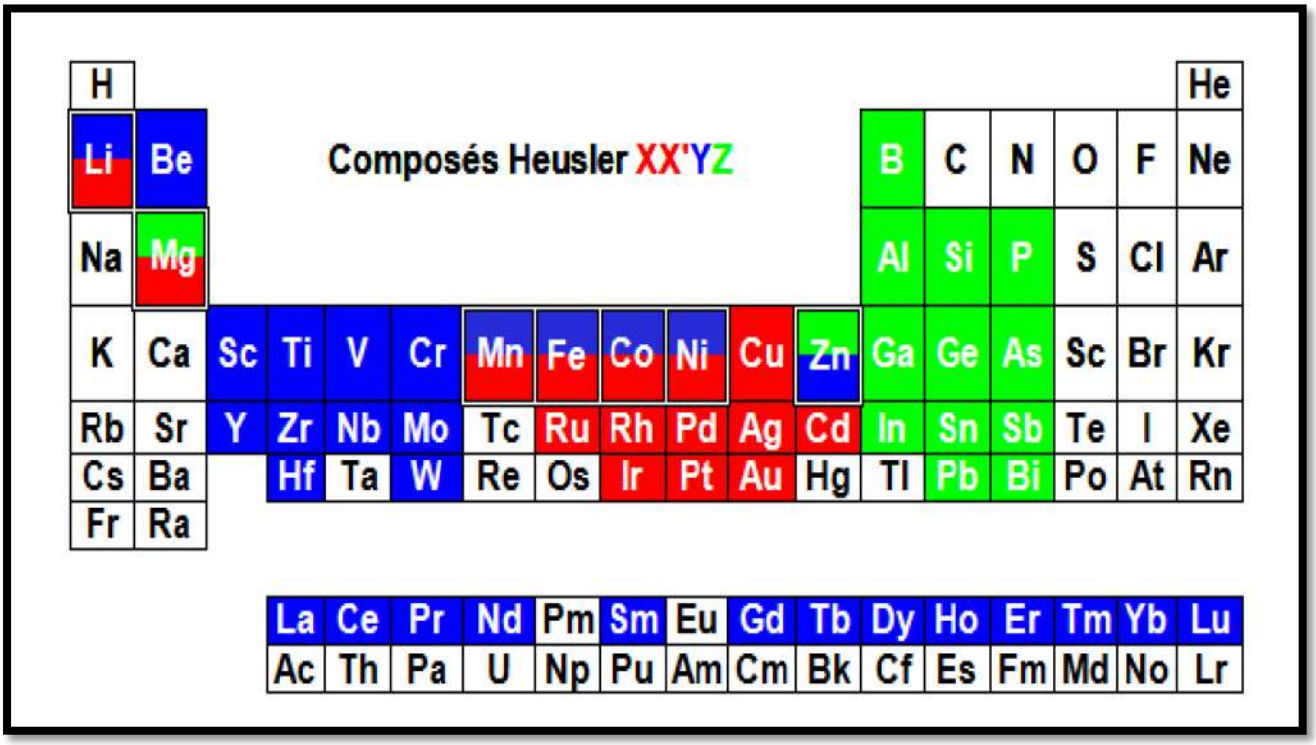


Fig III.1 : Tableau périodique des éléments.

Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [71] .

III.2.2. La structure cristalline

La structure Heusler quaternaire du **Ni_{28} Co_{27} Mn_{25} Sn_{50}** cristallisent dans une structure cubique à face centré « CFC » avec que le groupe d'espace F'43m (216).

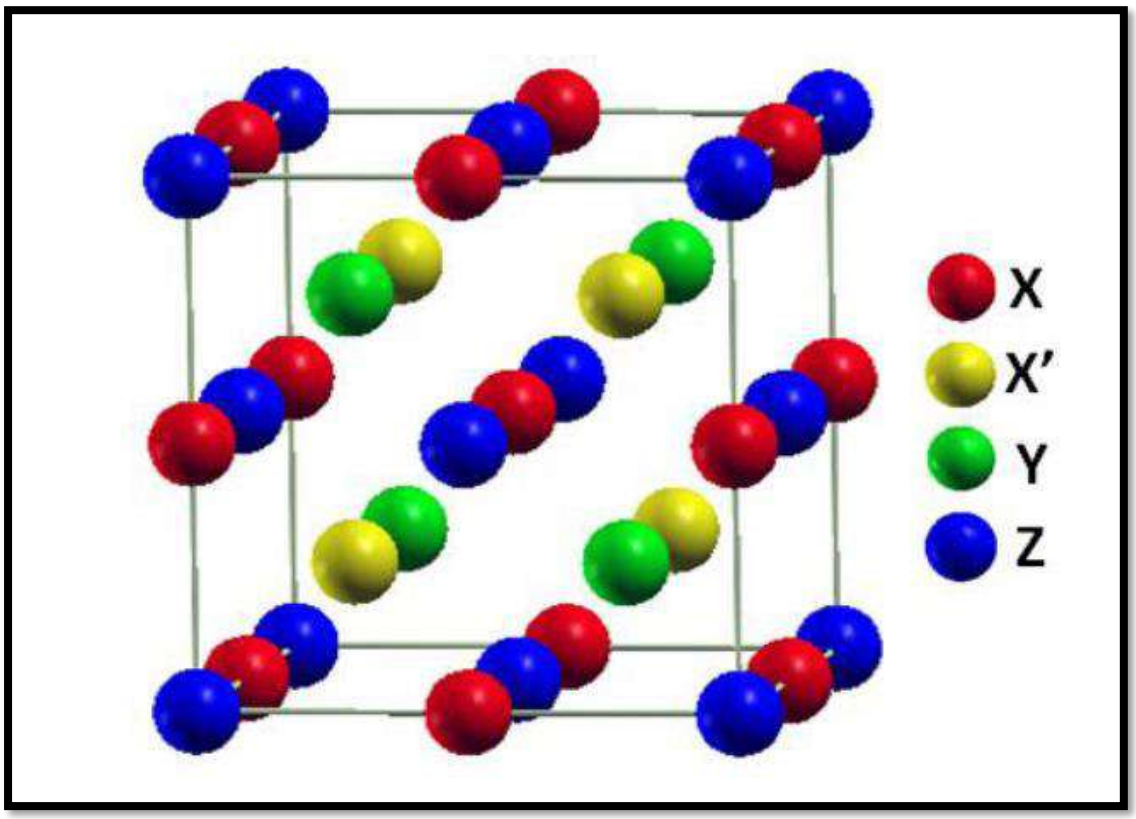


Fig III.2 : la structure Heusler quaternaire

Chaque composé ayant trois types pour les positions des atomes : XX'YZ (Ni Co Mn Sn) a_0 = 6.048 A° pour type I

Type 1: X (0, 0, 0), X' (1/4, 1/4, 1/4), Y (1/2, 1/2, 1/2), Z (3/4, 3/4, 3/4).
Type 2: X (1/2, 1/2, 1/2). X' (0, 0, 0), Y (1/4, 1/4, 1/4), Z (3/4, 3/4, 3/4).
Type 3: X (0, 0, 0), X' (1/2, 1/2, 1/2), Y (1/4, 1/4, 1/4), Z (3/4, 3/4, 3/4).

Ces alliages cristallisent dans trois types de structure sont selon les positions Wyckoff,

Le tableau III.1 regroupe les positions atomiques de chaque type de matériaux étudiés :

Tableau III.1 : Les différents types de la structure

	4a (0,0,0)	**4c (0.25,0.25,0.25)**	**4b (0.5, 0.5, 0.5)**	**4d (0.75, 0.75,0.75)**
Type I	X	X'	Y	Z
Type II	X'	Y	X	Z
Type III	X	Y	X'	Z

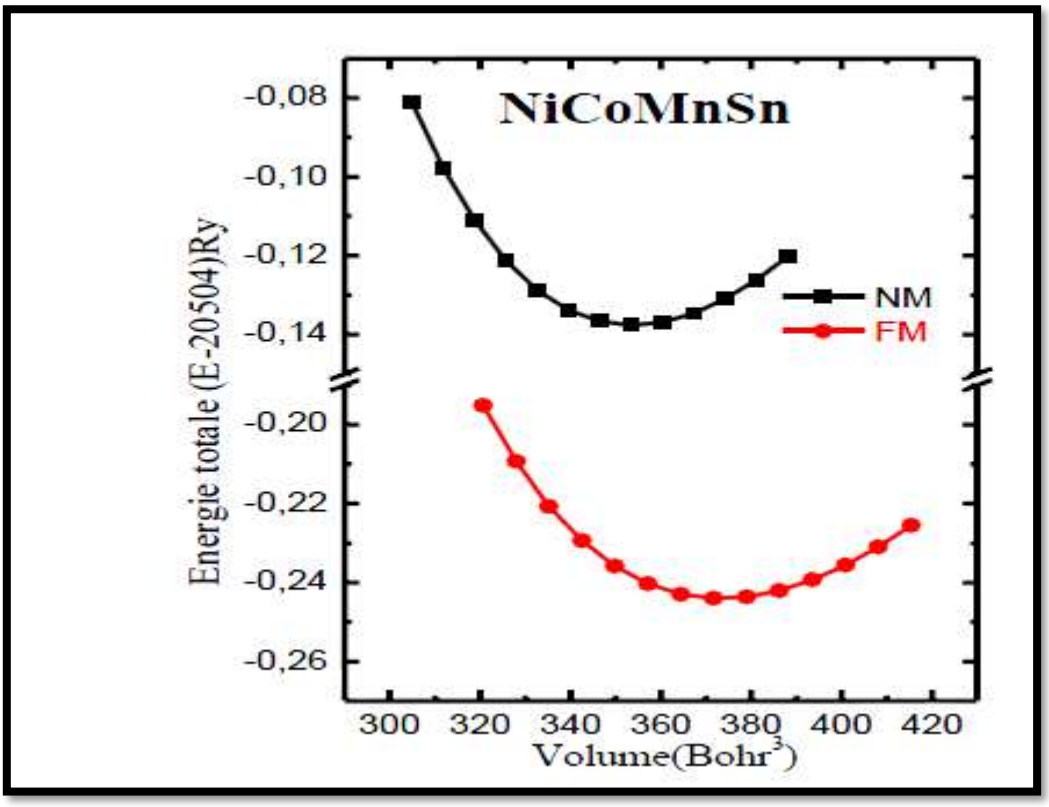


Fig III.3 : Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par les approximations du premier type

On remarque que ce matériau est ferromagnétique (graphe rouge).

Dans cette phase l'énergie est minimale.

III.2.3. Les Propriétés Structurales

On va étudier la phase la plus stable en utilisant l'approximation GGA.

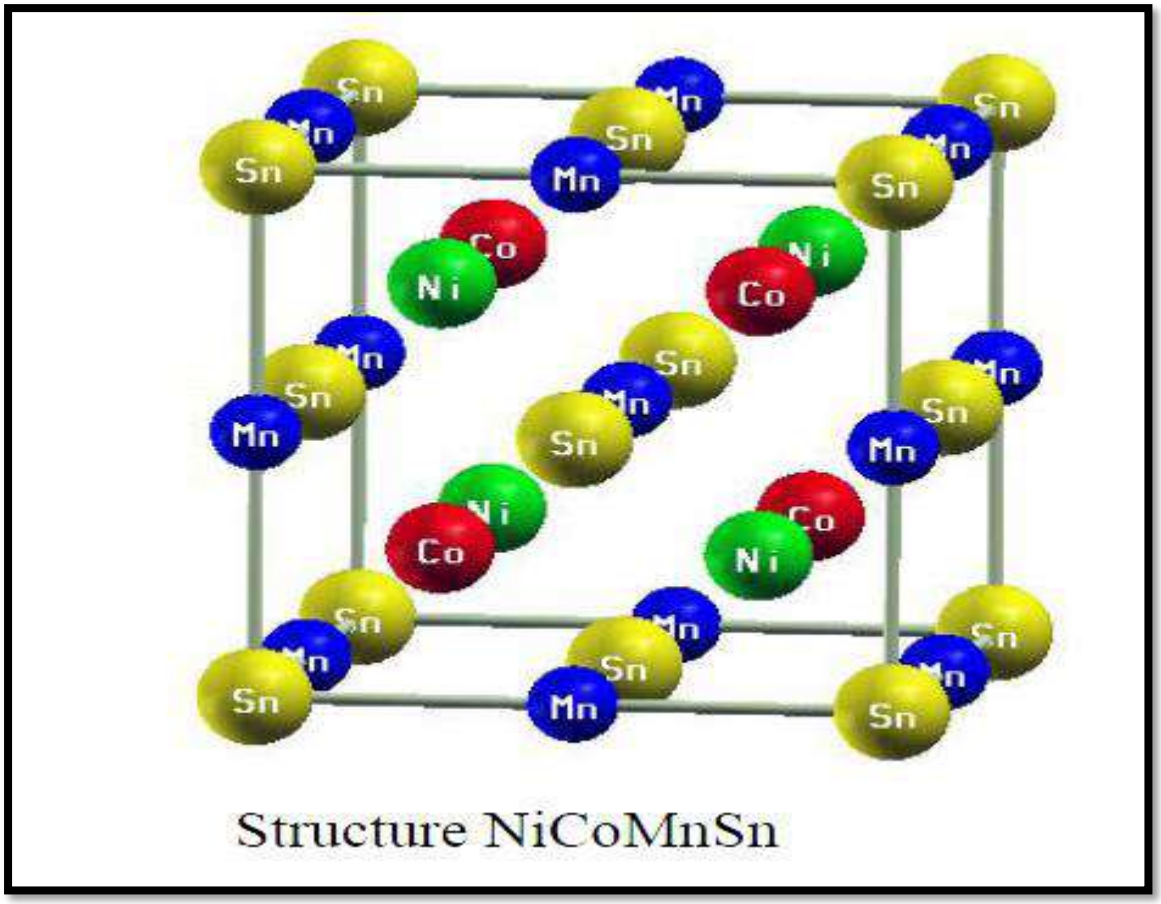


Fig III.4 : La structure Heusler quaternaire NiCoMnSn

Nous avons optimisé la cellule primitive pour Ni Co Mn Sn en utilisant l'approximation des gradients généralisés (GGA).

La convergence a été effectuée pour $E_{cut\ off}$ = 330 ev et K-points = 8*8*8.

Tableau III.2: Variation de l'énergie totale en foction du volume à différentes préssions

Pressure (GPa)	Volume $(A°)^3$	Energy (ev)
0	53.627860	-3145.739633176
-5	55.232905	-3145.709072599
-4	54.894336	-3145.719445225
-3	54.555783	-3145.727928334
-2	54.228204	-3145.734089546
-1	53.931166	-3145.737665459
1	53.341181	-3145.739418929
2	53.054168	-3145.737627606
3	52.785813	-3145.734139778
4	52.523672	-3145.728902834
5	52.259173	-3145.722322955

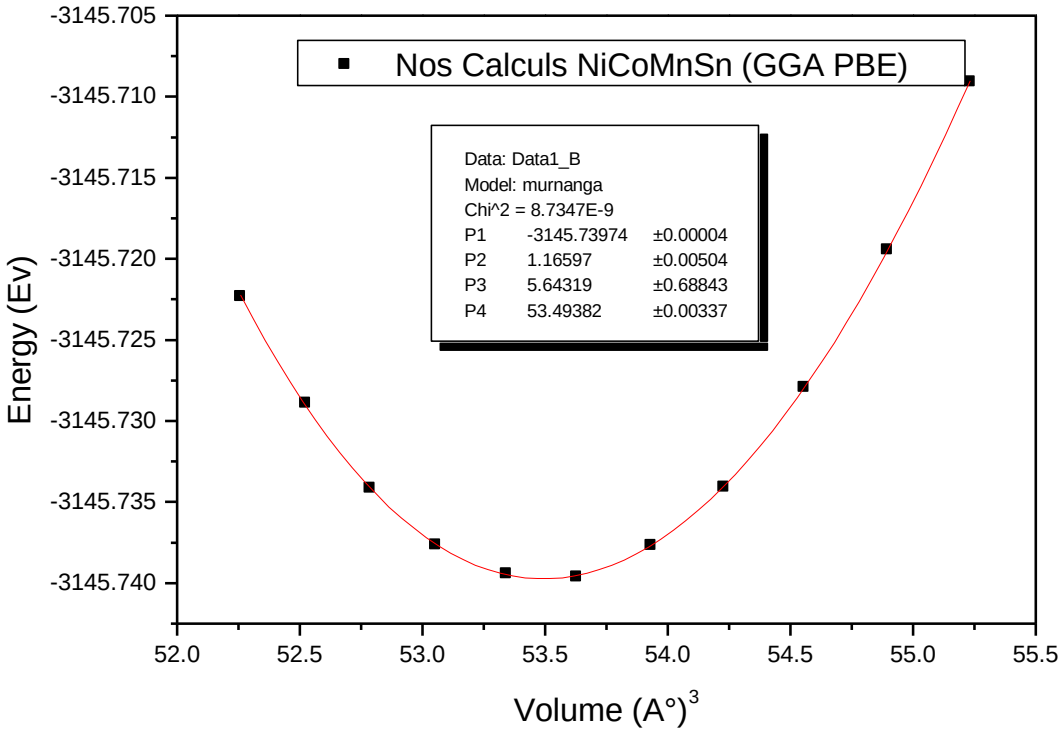


Fig III. 5 : Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par les approximations GGA du premier type

D'après le graphe on a les résultats résumés ci-dessous.

P1=E0 (unit cell)=-3145.73974ev

Donc E0 (structure conventionnelle)=-3145.73974 *4 = 12582.95896 ev

P2=B0=1.16585ev/A^3 = 1.16585 *1.6*(10^-19)*100 = 186.536GPA

P3=B prime=5.65093

P4=V0(unit cell)=53.49371 A^3

L'arret: a_0(conventionally structure)

$$= \sqrt[3]{V(unitcellprimittive) * 4} = 4{,}465828A^0$$

E cut off =330ev

K point 8x8x8

Functinnal GGA PBE pseudopoptential ULTRASOFT

III.2.4. Etude des propriétés Mécaniques de (Ni_{28} Co_{27} Mn_{25} Sn_{50})

III.2.4.1. Propriétés élastiques

Cij	Valeur
C_{11}(GPA°	147.85717
C_{12}(GPA)	197.07867
C_{44}(GPA)	80.22067
B (bulk modelus)	180.67150
E (youngmodelus)	-77.34414
ν(poisson ratio)	0.5713
G_V (Voigt shear modelus)	38.28810
G_R (Reuss shear modelus)	-113.97712

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}$$

En dessus, les fichier out où sont pris les résultats

```
Elastic constants from Materials Studio: CASTEP
  ================================================

         Summary of the calculated stresses
         **********************************

  Strain pattern:      1
  ======================

  Current amplitude: 1
  Transformed stress tensor (GPa) :
       -1.277599       -0.000000        0.000000
       -0.000000       -1.171071        0.129539
        0.000000        0.129539       -1.171071

  Current amplitude: 2
  Transformed stress tensor (GPa) :
       -1.739428       -0.000000        0.000000
       -0.000000       -1.739428       -0.000000
        0.000000       -0.000000       -1.739428

  Current amplitude: 3
  Transformed stress tensor (GPa) :
-2.164742       -0.000000        0.000000
       -0.000000       -2.353543       -0.351785
        0.000000       -0.351785       -2.353543


Stress corresponds to elastic coefficients (compact notation):
1  7  7  4  0  0

 as induced by the strain components:
1  1  1  4  0  0
```

Stress index	Cij index	value of stress	value of strain
1	1	-1.277599	-0.003000
1	1	-1.739428	0.000000
1	1	-2.164742	0.003000
C (gradient) :		147.857167	
Error on C :		3.513658	
Correlation coeff:		0.999718	
Stress intercept :		-1.727256	
2	7	-1.171071	-0.003000
2	7	-1.739428	0.000000
2	7	-2.353543	0.003000
C (gradient) :		197.078667	
Error on C :		4.403066	
Correlation coeff:		0.999751	
Stress intercept :		-1.754681	
3	7	-1.171071	-0.003000
3	7	-1.739428	0.000000
3	7	-2.353543	0.003000
C (gradient) :		197.078667	
Error on C :		4.403066	
Correlation coeff:		0.999751	
Stress intercept :		-1.754681	
4	4	0.129539	-0.003000
4	4	-0.000000	0.000000
4	4	-0.351785	0.003000
C (gradient) :		80.220667	
Error on C :		21.385631	
Correlation coeff:		0.966255	
Stress intercept :		-0.074082	

```
  ============================
  Summary of elastic constants
  ============================

id  i  j       Cij (GPa)
 1   1  1147.85717 +/-   3.514
 4   4  4      80.22067 +/-  21.386
 7   1  2     197.07867 +/-   3.113

      ====================================
      Elastic Stiffness Constants Cij (GPa)
      ====================================

   147.85717   197.07867   197.07867     0.00000     0.00000
0.00000
   197.07867   147.85717   197.07867     0.00000     0.00000
0.00000
   197.07867   197.07867   147.85717     0.00000     0.00000
0.00000
     0.00000     0.00000     0.00000    80.22067     0.00000
0.00000
     0.00000     0.00000     0.00000     0.00000    80.22067
0.00000
     0.00000     0.00000     0.00000     0.00000     0.00000
80.22067

      ========================================
      Elastic Compliance Constants Sij (1/GPa)
      ========================================

  -0.0129292   0.0073871   0.0073871   0.0000000   0.0000000
0.0000000
0.0073871  -0.0129292   0.0073871   0.0000000   0.0000000
0.0000000
```

```
   0.0073871    0.0073871  -0.0129292    0.0000000    0.0000000
0.0000000
   0.0000000    0.0000000    0.0000000    0.0124656    0.0000000
0.0000000
   0.0000000    0.0000000    0.0000000    0.0000000    0.0124656
0.0000000
   0.0000000    0.0000000    0.0000000    0.0000000    0.0000000
0.0124656

Bulk modulus     =    180.67150 +/-   2.383 (GPa)

Compressibility =     0.00553 (1/GPa)

  Axis   Young Modulus         Poisson Ratios
         (GPa)
   X      -77.34414         Exy=  0.5713Exz=  0.5713
   Y      -77.34414         Eyx=  0.5713Eyz=  0.5713
   Z      -77.34414         Ezx=  0.5713Ezy=  0.5713

      ====================================================
      Elastic constants for polycrystalline material (GPa)
      ====================================================

                                  Voigt        Reuss         Hill
Bulk modulus                :     180.67150    180.67150    180.67150
Shearmodulus (Lame Mu)      :      38.28810   -113.97712    -37.84451
Lame lambda                 :     155.14610    256.65625    205.90117

Universal anisotropyindex:      -6.67964
```

III.3. Conclusion

Les résultats de modélisation et optimisations présentées dans cette partie montrent l'efficacité de ce alliage qui pourrait jouet un rôle primordial dans l'évaluation des performances des différents types de régénérateurs et les prototypes de réfrigération magnétique active ainsi que contribuer à la conception et au développement de nouveaux types de réfrigérateur.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce modeste travail a été consacré pour étudier les propriétés physiques d'une classe d'alliages appelée les alliages d'Heusler quaternaires, définie par la famille XX'YZ. L'objectif de ce mémoire est de prédire les propriétés structurales, mécaniques, et magnétiques des matériaux NiCoMnSn pour les concentrations x = 0, 0.25, 0.50, et 0.75 et après avoir donné des définitions simples sur les matériaux magnétiques notamment les alliages Heusler .

Dans le cadre de la fonctionnalité de la densité (DFT), les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA).

Les résultats obtenus à l'étude des propriétés structurales de ces alliages ont montré que la structure de notre compose se cristallise dans une structure cubique à face centré

A partir des calculs effectués sur nos matériaux, nous avons trouvé pour les deux composés NiCoMnGe et NiCoMnSn, que la structure la plus stable est la phase Y type I; et que ce matériau est un ferromagnétique

Au niveau des perspectives de cette étude, elles seront tributaires des méthodes de calcul choisies et dépendront aussi des orientations. À ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur l'utilisation de d'autres approximations comme la LDA, EVGGA, PPPW pour faire la comparaison de nos résultats ; pour étudier les propriétés élastiques de ces composés. Ainsi réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ce matériau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] :Houssem Rafik El-Hana Bouchekara. Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. tel- 00331526.

[2] : M. Balli et al ; Le renouveau de la réfrigération magnétique Mohamed Balli, Cyril Mahmed, David Duc, Petri Nikkola, Osmann Sari : Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale (HES-SO) ; Avenue des sports 20, Yverdon-Les-Bains, Suisse.

[3] : M. Balli, Etude structurale et magnétique en vue de la mise en œuvre de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique géant, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2007.

[4] : Thèse master en physique : Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x (2017).

[5] : Thèse master en physique : Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP (2017).

[6] : https://www.xpair.com/lexique/definition/refrigeration.htm

[7] :https://www.plateformesolutionsclimat.org/solution/la-refrigeration-magnetique-une-solution-ecologique-pour-lindustrie-du-froid/

[8] : https://www.xpair.com/lexique/definition/refrigeration.htm

[9] : M. Balli, Etude structurale et magnétique en vue de la mise en oeuvre de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique géant, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2007.

[10]: W. F.Giauque and D. P. MacDougall, Attainment of temperature below 1° absolute by demagnetization of Gd2(SO4)3 8H2O, Phys. Rev., 43 (1933) 768.

[11]:G. V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, J.Appl.Phys., 47

(1976) 3673-3680.

[12]:V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Giant magnetocaloric effect in Gd5 (Si2Ge2) Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 4494-4497.

[13] :C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K. Gschneidner Jr, M. Osborne and I. Anderson, Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator, Adv.Cryog. Eng., 43 (1998) 1759-1766.

[14]: B.Yu, M. Liu, P. W. Egolf, and A. Kitanovsky, A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010, Int. J. Refrig., 33 (2010) 1029-1060.

[15] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects, Int. J. Refrig., 31 (2008) 945-961.

[16] : G. V. Brown. Magnetic heat pumping near room temperature. Journal of appleid physics, 47 (8):3673_3680, 1976.

[17] : B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, and A. Kitanovski. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. International Journal of Refrigeration, 33(6) : 1029 _ 1060, 2010.

[18] : O. Sari, P. W. Egolf, N. Alber, and N. Erbeau. Démonstrateur magnétique. Rapport _nal : Bundesamt für Energie BFE, pages 01_14, 2006.

[19] :M. Balli, O. Sari, C. Mahmed, Ch. Besson, Ph. Bonhote, D. Duc, and J. Forchelet. A preindustrial magnetic cooling system for room temperature application. Applied Energy, 98(0) : 556 _ 561, 2012.

[20]:O. Sari and M. Balli. From conventional to magnetic refrigerator technology. International Journal of Refrigeration, 37 :8_15, 2014.

[21]:K. A. GschneidnerJr and V. K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. International Journal of Refrigeration, 31:945_961, 2008.

[22]: A. Rowe and A. Tura. Experimental investigation of a three-material layered active magnetic regenerator. International Journal of Refrigeration, 29(8) :1286 _ 1293, 2006.

[23] : A.Tura and A. Rowe. Permanent magnet magnetic refrigerator design and experimental characterization. International Journal of Refrigeration, 34:628_639, 2011.

[24] : S. Jacobs, J. Auringer, A. Boeder, J. Chell, L. Komorowski, J. Leonard, S. Russek, and C. Zimm. The performance of a large-scale rotary magnetic refrigerator. International Journal of Refrigeration, 37(0) :84 _ 91, 2014.

[25]: J.M. Gatti, C. Muller, C. Vasile, G. Brumpter, P. Haegel, and T. Lorkin. Magnetic heat pumps con_gurable hydraulic distribution for a magnetic cooling system. International Journal of Refrigeration, 37 :165 _ 175, 2014.

[26]: F. Allab, A. Kedous-Lebouc, J.-M. Fournier and J. P Yonnet. Numerical modeling for active magnetic regenerative refrigeration. Magnetics, IEEE Transactions on, 41(10) :3757_3759, 2005.

Bibliographie 83

[27]: U. Legait, F. Guillou, A. Kedous-Lebouc, V. Hardy, and M. Almanza. An experimental comparison of four magnetocaloric regenerators using three di_erent materials. International Journal of Refrigeration, 37:147 _ 155, 2014.

[28] : K. Engelbrecht, D. Eriksen, C.R.H. Bahl, R. Bjørk, J. Geyti, J.A. Lozano, K.K. Nielsen, F. Saxild, A. Smith, and N. Pryds. Experimental results for a novel rotary active magnetic regenerator. International Journal of Refrigeration, 35(6) :1498 _ 1505, 2012.

[29] : C.R.H. Bahl, K. Engelbrecht, D. Eriksen, J.A. Lozano, R. Bjørk, J. Geyti, K.K. Nielsen, A. Smith, and N. Pryds. Development and experimental results from a 1 kw prototype {AMR}. International Journal of Refrigeration, 37:78 _ 83, 2014.

[30]: A. Czernuszewiczz, J. Kaleta, M. Królewicz, D. Lewandowski, R. Mech, and P. Wiewiórski. A test stand to study the possibility of using magnetocaloric materials for refrigerators. International Journal of Refrigeration, 37:72 _ 77, 2014.

[31]: K. Engelbrecht, D. Eriksen, C.R.H. Bahl, R. Bj¯rk, J. Geyti, J.A. Lozano, K.K. Nielsen, F Saxild, A. Smith, and N. Pryds.

[32]: Experimental results for a novel rotary active magnetic regenerator. International Journal of Refrigeration, 35(6):1498 1505, 2012.

[33]: [Yu] B.f. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, ‘‘Review on Research of Room Temperature Magnetic Refrigeration’’, International Journal of Refrigeration.2003

[34]:M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

[35] : [Lebouc 2005]: Réfrigération magnétique. Techniques de l’Ingénieurs, 2005.

[36]: [Tura]: A. Tura, ‘‘Active Magnetic Regenerator Experimental Optimization ’’, Master of Applied Science, 2002.

[37] :Perdew J. P, Burke S, Ernzerhof , M. Phys Rev Lett 77 (1996) 3865.

[38]: O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).

[39]: K. Schwarz , P. Blaha, Lecture notes chemistry, 67, 139 (1996).

[40]: S. H. Wei, H. Krakaner, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).

[41]: P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).

[42]: Singh. D. Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method. Boston, Dortrecht, London: Kluwer Academic Publishers, (1994).

[43]: P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.

[44]: http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm.

[45]: http://www.chemicool.com/

[46]: http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm

[47]: http://www.chemicool.com

[48]:https://national.udppc.asso.fr/index.php/40-aic-2011

[49]:https://fr.wikipedia.org/wiki/Configuration_%C3%A9lectronique_par_%C3%A9l%C3%A9ment_chimique

[50]:https://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/57

[51]:M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57

[52]: M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.

[53]: Francisco, E.Recio, J. M., Blanco, M. A., Martín Pendás, A. 1998, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595

[54]: Poirier, J. P. Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Oxford: Cambridge University Press, (2000) 39.

[55]: M. Halder, M.D. Mukadam, K.G. Suresh, S.M. Yusuf, J. Mag. Magn. Mat. 377, 220 (2015).

[56] : A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

[57] : L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.

[58] : Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79(1997) 1909.

[59] : [17] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.

[60] : Poirier, J. P. Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Oxford: Cambridge University Press, (2000) 39.

[61] : Debye, P. Ann. Phys., 39, (1912) 789.

[62] : O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.

[63] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.

[64]:https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html

[65]:https://in-situ-in-silico.cemhti.cnrs-orleans.fr/index.php/developpement-script/sousmen-castep8 .

[66]:stewart j.clark ; matthew d . segall, chris j. pickard, phil j. hasnipm,matt i.j probert, keith refson and mike c. payne ,z.kristallogr.220(2005) 567.

[67]: m.c.payne ,m.p.teter,d.c.allan,t.a. arias and j.d. joannopoulos, rev. Mod.phys. 64 (1992) 1045.

[68] :h. hellmann, einfuhrung in die quantenchemie (deutick,1937).

[69]:r. feynman, phys . rev .56 (1939)340.

[70]: J. P, Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45, 13244 (1992).

[71] :P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, Appl Phys Lett **42** (1983) 202