REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie Climatique
Spécialité : Génie Climatique

Développement de nouveau matériau magnétocalorique pour la réfrigération magnétique

---

Présenté par

ALLECHE Karim

Proposé et Dirigé par

Encadreur : Pr. CHIBA Younes

Co-Encadreur : Dr. AMARI Malika

Dr. BENDOUHA Boualam

Promotion 2024

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** pour nous avoir guidés vers le bon chemin de la lumière et du savoir et pour nous avoir donné du courage, de la volonté afin de pouvoir réaliser ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à mon encadreur Professeur **chiba younes,** Professeur au Département de Génie mécanique et mon co-encadreur **Mme AMARI Malika** Docteur à l'Université de Médéa et **Bendouha boualam**, pour leur aide précieuse, leur patience et la confiance qu'il nous a accordée tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

je tenons à remercier : le président et les membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également sincèrement à tous les enseignants du département de Génie mécanique de l'Université de Médéa, et à tous les enseignants qui ont participé à notre formation.

Enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Je rends grâce à dieu de m'avoir donné le courage et la volonté ainsi que la conscience d'avoir pu terminer mes études.

***À mes chers parents**, qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes étude, merci pour votre amour, votre patience et vos sacrifices que m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui. Je vous dédie ce travail, en reconnaissance de tout ce que vous avez fait pour moi.*

***À mes chers frères :** Mohammed lamin, Hichem*

***À mes chères sœurs** et tous Mes neveux et nièces.*

Qui ont partagé avec moi les moments difficiles et agréables.

À mes amis les plus chers, vous avez été là pour moi, dans les bons comme les mauvais jours. Votre écoute, vos encouragements vos rires ont rendu ce parcours plus léger et plus joyeux. Ce mémoire vous est dédié, en reconnaissance de votre inestimable amitié.



ملخص:

يتضمن مشروع الماستر هذا في تطوير مادة جديدة قائمة على NiMnSn للتبريد المغناطيسي بالقرب من درجة حرارة الغرفة. ولتحقيق هذه الغاية، يتم حساب الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المغناطيسية والفيزيائية الكيميائية للمادة المقترحة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT عبر برنامج CASTEP .

تُستخدم الخصائص الفيزيائية الحرارية المحسوبة للمادة المغناطيسية المقترحة في المحاكاة العددية لدورة التبريد المغناطيسي النشط AMR لحل معادلات الطاقة للمادة الصلبة وسائل نقل الحرارة. يتم تحليل ومناقشة نتائج المحاكاة العددية، بما في ذلك فرق درجة الحرارة وسعة التبريد وسعة المصدر الساخن.

الكلمات المفتاحية: المادة المغناطيسية، المحاكاة العددية، دورة التبريد المغناطيسي النشط(AMR)،برنامج CASTEP , NiMnSn.

Abstract:

This master's project involves proposing a new NiMnSn-based magnetocaloric material And for achieve that purpose, the for magnetic cooling near room temperature. structural,magnetic, electronic and physico-chemical properties of the proposed material are calculated using the density functional theory (DFT) approach via the CASTEP software. The calculated thermo-physical properties of the proposed magnetocaloric material are used in the numerical simulation of the active magnetic refrigeration (AMR) cycle to solve the energy equations for the solid material and the heat transfer fluid. The results of the numerical simulation, including temperature difference, cooling capacity and heat source capacity are analysed and discussed.

key words: CASTEP's programe, NiMnSn, Magnetocaloric material, AMR cycle, Numerical simulation.

Résumé :

Le présent projet de master consiste à proposer un nouveau matériau magnétocalorique à base NiMnSn pour la réfrigération magnétique près de la température ambiante. Pour ce faire, les propriétés structurales, électroniques, magnétique et physico-chimiques du matériau proposé sont calculées en utilisant l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via le logiciel CASTEP. Les propriétés thermo-physiques calculées du matériau magnétocalorique proposé sont utilisées dans la simulation numérique du cycle de réfrigération magnétique actif (AMR) afin de résoudre les équations de l'énergie pour le matériau solide et le fluide caloporteur. Les résultats de la simulation numérique, incluant l'écart de température, la puissance frigorifique et la puissance de la source chaude, sont analysés et discutés.

Mots clés : program CASTEP, NiMnSn, Matériau magnétocalorique, Cycle AMR, Simulation numérique

Remerciements i
Dédicaces ii
Résumé iii
Table des matières iv
Liste des tableaux vi
Liste des figures vii
Symboles et Abréviations viii
Introduction générale 02

Chapitre I : Généralités sur la réfrigération magnétique
I-1. Introduction 05
I.2. Historique De La Réfrigération Magnétique 06
I.3. Principaux démonstrateurs de réfrigération magnétiques 07
I.3.1. Démonstrateur de NASA 07
I.3.2. Démonstrateur de Astronautics USA 08
I.3.3. Démonstrateur de Chubu electric/Toshiba 09
I.3.4. Démonstrateur de Université de Victoria 10
I.3.5. Démonstrateur de G2Elab, Grenoble 11
I.3.6. Démonstrateur de Cooltech Applications 12
I.3.7. Démonstrateur de Université de Western Switzerland 13
I.4. Principe de réfrigération magnétique 15
I.5. Cycles de réfrigération magnétique 16
I.5.1. Cycle magnétique de Carnot 16
I.5.2. Cycle magnétique de brayton 17
I.5.2.1. Principe de fonctionnement 17
I.5.3. Cycle magnétique d'Ericsson 18
I.5.3.1. Principe de fonctionnement 18

Chapitre II : matériau magnétocalorique
II.1. Introduction 22
II.2. Matériaux magnétocaloriques 22
II.3. Caractéristiques Des Matériaux constituant les alliages 24
II.3.1. Elément Nickel (Ni) 24
II.3.2. Elément Manganèse (Mn) 25
II.3.3. Elément Etain (Sn) 26
II.4. Nomenclature des alliages Heusler 27
II.4.1. Histoire 27
II.4.2. Alliages semi-Heusler 28
II.4.3. Alliage full-Heusler 28
II.4.4. Alliages Heusler quaternaires 29
II.5. Simulation Numérique 29
II.6. Description générale du code de simulation (MStudio-Mindlab) 30
II.6.1. Définition de Mstudio-Mindlab 30
II.7. Détail de calcul 31
II.8. conclusions 33

Chapitre III : Modélisation de cycle de réfrigération magnétique AMR

III.1. Introduction 35
III.2. Historiques des modèles de cycle AMR 35
III.3. Étude du cycle AMR 37
III.3.1. Description du cycle AMR 37
III.4. Équations gouvernant le problème physique 39
III.4.1. Paramètres thermofluides et performance du cycle AMR 41
III.4.1.1. L'utilisation 41
III.4.1.2. Le nombre d'unité de transfert 42
III.4.2 Transfert de chaleur 42

Chapitre IV : Choix et calcul thermodynamique des systèmes frigorifiques

IV.1. Introduction 44
IV.2. Alliages semi-Heusler (Half-Heusler) 44
IV.3. Structure cristalline des composés 45
IV.4. La structure cristalline des alliages semi-Heusler 46
IV.5. Calcule DFT et propriétés des matériaux 47
IV.5.1. Paramètre d'entrée 47
IV.5.2. Utilisation de code MStudio 48
IV.6. Propriétés électroniques de NiMnSn 52
IV.6.1. Structure de Bandes 52
IV.6.2. Les propriétés de structure de bandes 54
IV.7. Propriétés magnétiques de NiMnSn 56
IV.8. Simulation numérique de cycle réfrigération magnétique active AMR 57

Conclusion générale..... 64
Références bibliographiques 66

Liste des tableaux

N° Tableau	Description	Page
	Chapitre II : matériau magnétocalorique	
II.1	Propriétés de matériaux magnétocaloriques	**23**
	Chapitre III : Modélisation de cycle de réfrigération magnétique AMR	
III.1	Principaux démonstrateurs de réfrigération magnétique	**35**
	Chapitre IV : Choix et calcul thermodynamique des systèmes frigorifiques	
IV.1	Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b	**46**
IV.2	Paramètres d'entrée pour le composé NiMnSn	**47**
IV.3	Paramètres utilisent dans les calculs	**48**
IV.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume	**48**
IV.5	Constante de réseau d'équilibre a_0, volume V_0, l'énergie E_0, le module structure B du composé semi-heusler NiMnSn [LDA]	**50**
IV.6	Constante de réseau d'équilibre a_0, volume V_0, l'énergie E_0, le module structure B du composé semi-heusler NiMnSn [LSDA]	**51**
IV.7	Variation de moment magnétique en fonction du volume	**56**
IV.8	paramètre de simulation numérique	**57**

Liste des figures

N° Figure	Description	N° Page
	Chapitre I : Généralités sur la réfrigération magnétique	
I.1	Comparaison entre Réfrigération magnétique et Réfrigération conventionnelle	6
I.2	Démonstrateur de NASA réalisé par Brown	8
I.3	Démonstrateur de RM développé récemment par Astronautics	9
I.4	Démonstrateur de Chubu Electric/Toshiba	10
I.5	Démonstrateur de Université de Victoria	11
I.6	Démonstrateur de RM de G2Elab	12
I.7	Démonstrateur de RM de la société Cooltech Applications	13
I.8	Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2010 Cristal-1	14
I.9	Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2012 : Cristal-2	14
I.10	Évolution des écarts de température entre la source chaude et froide de démonstrateurs de HE-ESO par rapport aux autres	15
I.11	Principe de l'effet magnétocalorique	16
I.12	Cycle magnétique de Carnot	17
I.13	Cycle magnétique de Brayton	18
I.14	Schéma de base d'un réfrigérateur à régénération externe	19
I.15	Cycle magnétique d'Ericsson	19
	Chapitre II : Calcul du bilan frigorifique	
II.1	Structure cristalline de nickel	25
II.2	Structure cristalline de Manganèse	26
II.3	Structure cristalline d'étain	27
II.4	étapes de calculs dans Mstudio	31
	Chapitre III : Modélisation de cycle de réfrigération magnétique AMR	
III.1	cycle de réfrigérateur AMR	38
III.2	énergétique dans un élément solide	40
III.3	Bilan énergétique dans un élément fluide	40
	Chapitre IV : Choix et calcul des éléments de l'installation	
IV.1	Tableau périodique des éléments	45
IV.2	Structure cristalline des alliages Half-Heusler	45
IV.3	La structure semi-Heusler de NiMnSn	46
IV.4	Graphe représentant l'énergie totale (LDA) en fonction du volume du matériau NiMnSn	49
IV.5	Graphe représentant l'énergie totale (LSDA)en fonction du volume du matériau NiMnSn Filtre déshydrater	50
IV.6	Graphe représentant l'énergie totale en fonction du volume du matériau NiMnSn	51
IV.7	Structure de bandes du composé NiMnSn	53
IV.8	Structure de bande électronique du NiMnSn dans le cas spin up(a) et down(b)	53
IV.9	Structure de bandes de NiMnSn spin up	54
IV.10	Structure de bandes de NiMnSn spin down	54
IV.11	La variation de Moment magnétique en fonction de volume	57
IV.12	L'évolution de la puissance froide Q_C en fonction de l'écart de puissance ΔT, pour une fréquence f=1Hz	58
IV.13	La variation de puissance froide Q_C en fonction de l'écart de puissance pour des	

	fréquences différentes	58
IV.14	Représente la variation de la puissance chaude en fonction de l'écart de température on remarque que la puissance chaude décroit a fur et à mesure que l'écart de température augmente.	59
IV.15	La variation de la puissance chaude en fonction de l'écart de température pour des fréquences différentes	60
IV.16	L'évolution temporelle des températures aux extrémités du solide (f=1.25 Hz)	60
IV.17	L'évolution temporelle des températures aux extrémités du solide (f=0.833 Hz)	61
IV.18	L'évolution temporelle des températures aux extrémités du solide (f=0.625 Hz)	61

Symbol	Désignation	Unité
B	Champ magnétique	[T]
COP	Coefficient de performance	-
EMC	Effet magnétocalorique	[k]
m_f	Débit massique de fluide	[Kg/s]
P	Puissance	[w]
Q_C	Puissance chaude	[W]
Q_F	Puissance frégorifique	[W]
S	Entropie	$[J.Kg^{-1}.K^{-1}]$
S_M	Entropie magnétique	$[J.Kg^{-1}.mol^{-1}]$
T	Température	[k]
T_C	Température de source chaude	[k]
T_f	Température de source froide	[k]
t	temps	[s]
E	Energie	[Ry]
E_{cutoff}	Energie cutoff	[Ry]
V	Volume	[u.a]
W	Travail	[J]
a_0	Paramètre de maille	$[A^0]$ ou [u.a]
F	Fréquence	[Hz]
EF	Energie de fermi	[ev]
M	Moment magnétique	[µB]
c	Chaleur spécifique	$[J.Kg^{-1}.K^{-1}]$
k	Conductivité thermique	$[w.k^{-1}m^{-1}]$
NTU	Nombre unité de transfert	-
h	Coefficient d'échange convectif	$[w.k^{-1}m^{-1}]$
B	Module de compressibilité (Bulkmodulus).	[GPa]
B'	Le dérivé de Module de compressibilité	[GPa]
COP	Coefficient de performance	-
c	Chaleur spécifique	$[J.Kg^{-1}.K^{-1}]$
EF	Energie de fermi	[ev]
F	Fréquence	[Hz]
h	Coefficient d'échange convectif	$[w\ k^{-1}m^{-1}]$
mf	Débit massique de fluide	[Kg/s]
NTU	Nombre unité de transfert	-
Q_C	Puissance chaude	[W]
Q_F	Puissance frégorifique	[W]
S	Entropie	$[J.Kg^{-1}.K^{-1}]$
T	Température	[k]
T_C	Température de source chaude	[k]
T_f	Température de source froide	[k]
t	temps	[s]
V	Volume	[u.a]
W	Travail	[J]

Abréviation	Désignation
AMR	Active Magnétique Réfrigération.
CFC	Cubique a faces centrées
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
EMC	Effet Magnétocalorique
FP-LMTO	La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total
Gd	Gadolinium
GGA	Approximation du gradient généralisée
LDA	L'approximation de la densité électronique locale
LSDA	L'approximation de la densité locale de spin
MCM	Materiaux Magnétiques Et Magnétocaloriques
MS	Material Studio
HCFC	Hydro chlorofluorocarbure
RM	Réfrigération magnétique
RC	Réfrigération conventionnelle

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la demande en réfrigération et climatisation n'a cessé d'augmenter. Cependant, les normes environnementales actuelles restreignent l'utilisation des technologies traditionnelles, telles que les méthodes thermodynamiques. Par conséquent, la recherche se tourne vers de nouvelles approches pour les technologies de réfrigération futures, telles que la réfrigération thermoélectrique et la réfrigération magnétocalorique. Ces technologies exploitent des propriétés et des phénomènes physiques spécifiques aux matériaux [1].

La réfrigération magnétique présente de nombreuses applications industrielles, notamment dans la réfrigération domestique et industrielle, la climatisation des bâtiments et des véhicules, ainsi que le refroidissement des systèmes portables tels que l'électronique et le domaine médical. Les avantages économiques, écologiques et environnementaux sont nombreux, notamment l'absence de polluants atmosphériques et de bruit, ainsi qu'un rendement énergétique nettement supérieur à celui des technologies telles que l'effet Peltier ou les cycles thermodynamiques classiques [2]. Bien que ce soit un domaine de recherche relativement nouveau, il gagne en importance dans des pays tels que les États-Unis, le Japon, le Canada, le Brésil, les Pays-Bas, l'Espagne et la France. Il peut être abordé à différentes échelles, allant de la recherche fondamentale à l'application pratique, et nécessite la collaboration de spécialistes des matériaux, du magnétisme, de la thermique et de l'électrotechnique.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans la direction du champ, ce qui réduit l'entropie magnétique du matériau. Dans des conditions adiabatiques, cette diminution de l'entropie magnétique s'accompagne d'un désordre au niveau de l'arrangement des atomes, ce qui entraîne une augmentation de la température du matériau. Lorsque le champ magnétique externe est supprimé, les moments magnétiques reviennent à leur état désordonné, ce qui augmente l'entropie magnétique, diminue l'entropie du réseau atomique et, par conséquent, refroidit le matériau.

En raison de la rareté et du coût élevé du gadolinium, la recherche de matériaux de remplacement appropriés est devenue nécessaire pour le développement des technologies de réfrigération magnétocalorique. Les chercheurs se sont concentrés sur l'étude de certains matériaux magnétocaloriques en tant que solutions de rechange potentielles, en raison de leurs fortes propriétés magnétiques. Ces alternatives

potentielles se caractérisent par une plus grande disponibilité et un coût plus faible par rapport au gadolinium, ce qui pourrait favoriser leur application dans les systèmes de réfrigération magnétocalorique. Les efforts de recherche actuels se concentrent sur l'amélioration des propriétés de ces matériaux et le développement de méthodes de fabrication efficaces afin d'atteindre des performances compétitives avec le gadolinium pour cette application importante.

Dans notre étude, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages semi-Heusler (NiMnSn) en utilisant la méthode (FP-LMTO).

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur l'état de l'art portant sur les travaux antérieurs sur les différents matériaux magnétocaloriques utilisés comme réfrigérants et sur les différents systèmes de réfrigération magnétique opérant près de la température ambiante.
- Dans le deuxième chapitre, décrit les différents alliages choisis pour cette étude, les différents structures et Caractéristiques Des Matériaux, puis nous utiliserons ces outils dans l'étude du comportement thermique de systèmes choisis par le logiciel numérique MStudio-Mindlab.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique gouvernant le problème physique, les considérations pratiques ainsi que la méthode de résolution numérique adoptée.
- Le quatrième 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.

Chapitre I

Généralités sur la réfrigération magnétique

I.1 introduction

La réfrigération magnétique repose sur l'utilisation de l'effet magnétocalorique (EMC) géant , qui entraîne une variation de la température du matériau lors de son aimantation ou de sa désaimantation adiabatique. Ainsi, il est possible de réaliser un cycle thermodynamique équivalent grâce à des processus magnétiques.

Elle suscite l'intérêt de plusieurs équipes internationales et vise à développer de nouveau matériau présentant un effet magnétocalorique géant autour de la température ambiante, ainsi qu'à les intégrer dans un système de réfrigération magnétique. Cette approche nécessite une expertise pluridisciplinaire couvrant l'ensemble de la chaîne, de la conception du matériau jusqu'à son application. Un premier prototype de réfrigération a été conçu et est actuellement en cours de réalisation. Parallèlement, nous étudions un autre système à haute puissance basé sur une source supraconductrice.

De plus, la réfrigération magnétique offre des économies d'énergie considérables. En effet, ce procédé est utilisé pour abaisser la température dans un espace clos afin de maintenir et de préserver des produits, principalement des denrées alimentaires, dans des conditions sanitaires optimales.

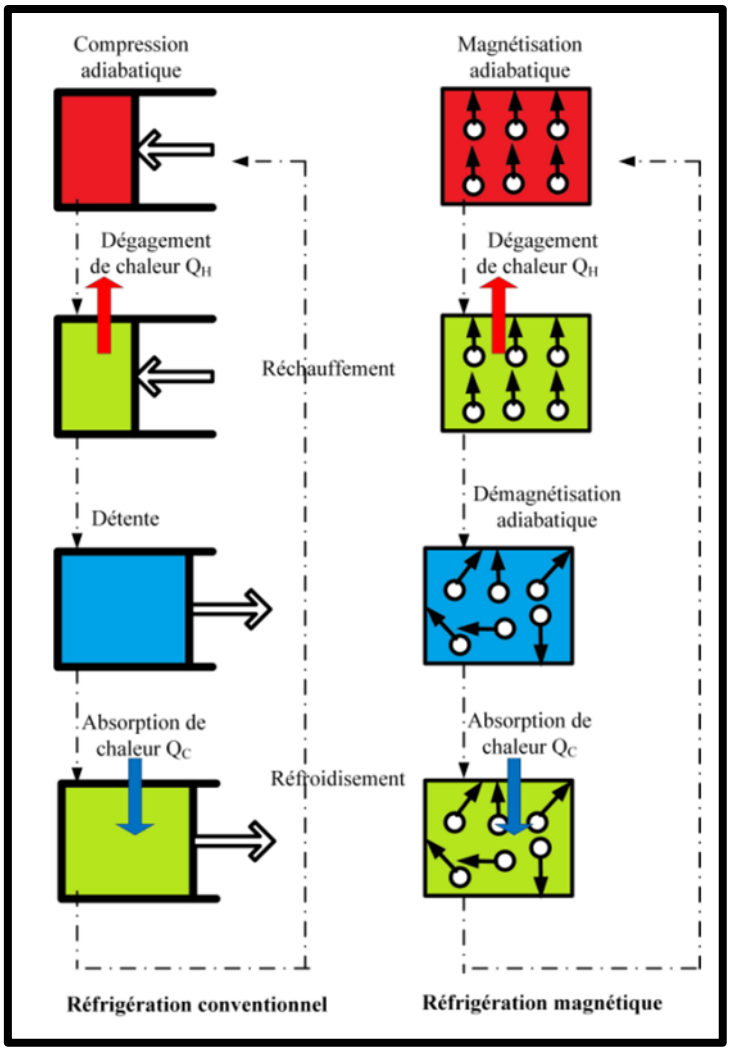


Figure I.1: Comparaison entre Réfrigération magnétique et Réfrigération conventionnelle [3]

I.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, 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 [4].

Magnétique au voisinage de la température ambiante a vu le jour presque cent ans après la découverte de l'EMC quand Brown a développé un système de réfrigération performant en utilisant le gadolinium comme matériau actif [5].

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) L'EMC géant est la conséquence de la forte variation de l'aimantation au voisinage de la température de transition du matériau magnétocalorique, La réfrigération 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 [6].

La deuxième avancée est la mise au point par Zimm et al 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 [7] 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 [8].

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 [9].

I.3 Principaux démonstrateurs de réfrigération magnétiques

I.3.1 Démonstrateur de NASA :

En 1976, Brown a conçu le premier démonstrateur de réfrigération magnétique près de la température ambiante (figure I.1), utilisant des supraconducteurs qui génèrent un champ magnétique de 7T et un régénérateur passif. Il s'agit d'un démonstrateur linéaire constitué d'un bloc de gadolinium perforé pour permettre le passage du fluide caloporteur durant le cycle vers les échangeurs situés aux extrémités de la colonne verticale. Au premier temps Brown a réussi à obtenir unécart de température entre la source chaude et la source froide de $\Delta T = 47K$. Puis par la suite en 1978 [10], il a pu atteindre un $\Delta T = 80K$ en utilisant le cycle de Stirling avec le même dispositif [11,12].

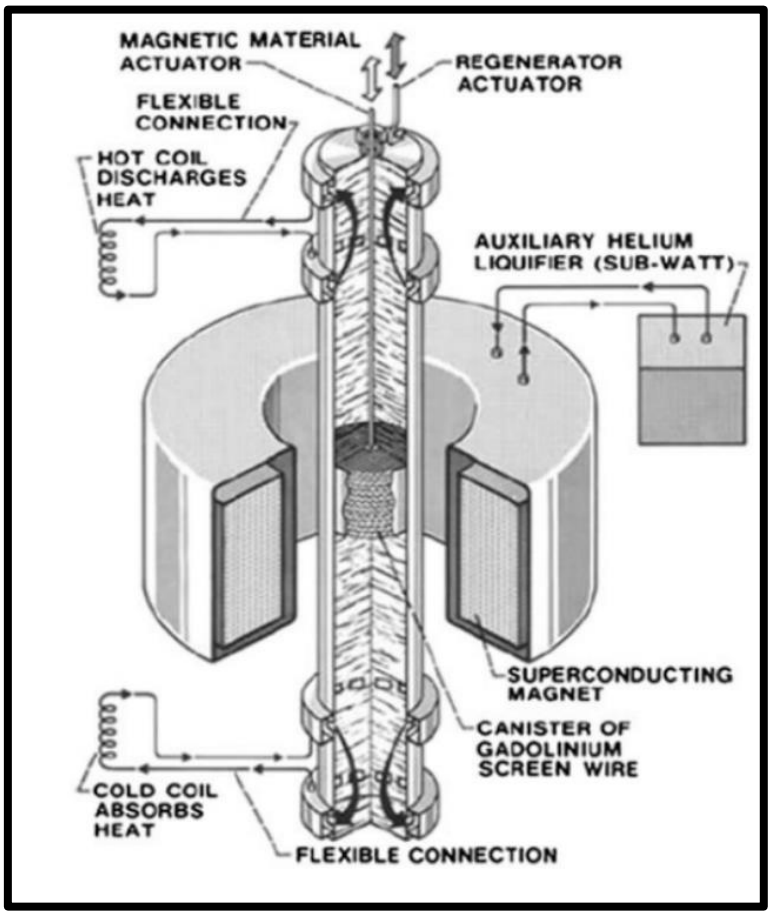


Figure I.2 : Démonstrateur de NASA réalisé par Brown [Yu et al.2010]

I.3.2 Démonstrateur de Astronautics USA

En 1997, l'association de l'entreprise Astraunotics avec Ames Laboratory a permis de réaliser un démonstrateur de RM ; il s'agit d'un démonstrateur linéaire opérant près de la température ambiante utilisant des bobines supraconductrices qui génèrent un champ magnétique de 5T avec une masse de gadolinium de 3kg. Les tests effectués sur ce démonstrateur pendant 18 mois ont permis de montrer la faisabilité de ce type de réfrigérateur dans le marché de l'industrie frigorifique fournissant une puissance de l'ordre de 600W. En 2001, l'équipe de Astronautics ont réussi à réaliser un prototype rotatif produisant une puissance de 95W avec un écart de température de l'ordre de 20C, en utilisant des aimants permanents qui génère un champ magnétique de 1.5T et de Gd sous forme de sphères comme matériau magnétocalorique [14].

En 2005 l'équipe d'Astronautics [15] a modié le démonstrateur rotatif de source magnétique 1.5T en introduisant de nouveaux matériaux magnétocaloriques, à savoir ; le Gd, Gd-Tb et LaFeSiH sous forme sphérique permis d'atteindre un écart de température de 25C avec une puissance de 50W. En 2007, l'équipe d'Astronautics a réussi à construire un nouveau démonstrateur rotatif qui utilise le Gd sous forme de plaques parallèles comme réfrigérant magnétique et une source d'aimant permanent de 1.4T type Halbach. Le démonstrateur a permis de produire des puissances plus élevées de l'ordre de 220W avec un écart de température de 11C.



Figure I.3: Démonstrateur de RM développé récemment par Astronautics[3]

I.3.3 Démonstrateur de Chubu electric/Toshiba

En 2000, la collaboration de Chubu Electics avec l'entreprise Toshiba [15] a permis de réaliser un démonstrateur linéaire à base de gadolinium sous forme de sphères en utilisant des supraconducteurs pour générer un champ magnétique de 4T, ils ont obtenu 100W de puissance avec un écart de température de l'ordre de 21C. Par ailleurs, pendent les années 2002 et 2003 Hirano et son équipe ont réussi d'atteindre une puissance de 40 à 60 W avec un écart de température de l'ordre de 10 à 27C en utilisant des aimants permanents [16]. En 2006, l'entreprise Chubu Electics et Tokyo institute of technology ont conçu un autre démonstrateur rotatif (figure I.3) En suivant une série de

modications introduites sur les prototypes rotatifs développés précédemment ce qui a leur permis d'atteindre une puissance plus grande de l'ordre de 540W [14].

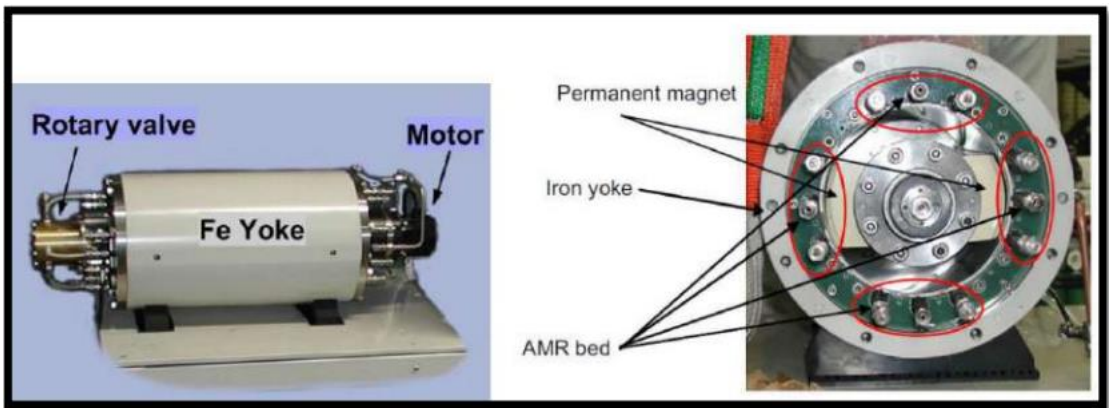


Figure I.4: Démonstrateur de Chubu Electric/Toshiba [3]

I.3.4 Démonstrateur de Université de Victoria

Les travaux de collaboration entre Victoria Université et Cryofuel System ont permis d'élaborer un démonstrateur en 2002. Il s'agit d'un prototype linéaire à base de gadolinium et gadoliniumterbium utilisant des bobines supraconductrices qui génèrent un champ magnétique de 2T. Ce démonstrateur est entraîné par un moteur rotatif relié à un système mécanique ce qui permet de convertir la rotation du moteur en mouvement linéaire du régénérateur. En 2005, l'équipe de Université de Victoria ont construit un nouveau prototype à base des matériaux magnétocaloriques suivants : gadolinium et gadolinium-terbium sous forme multicouches avec les mêmes caractéristiques précédentes ce qui permet d'atteindre une puissance de l'ordre de 10W au cours de l'année 2006 avec un écart de température entre la source chaude et la source froide autour de 50C.

IL convient de souligner que des recherches intensives au sein de l'Université de Victoria ont permis de construire un prototype linéaire dont le champ magnétique est généré par des aimants permanents de l'ordre 1.4T, et un régénérateur magnétique constitué de gadolinium sous formes sphériques a été utilisé avec de l'eau comme fluide caloporteur, ce qui a permis d'atteindre un écart de température de l'ordre de 13C. En 2011, Tura et Rowe [18] ont publié les tests préliminaires de performance de la machine qui sont comme suit : un COP de 1.6 pour une utilisation de 1.28, 1.4Hz de fréquence et un écart de température pouvant atteindre les 29C [15,19].

La figure suivante représente le démonstrateur de Université de Victoria



Figure I.5 : Démonstrateur de Université de Victoria [3]

I.3.5 Démonstrateur de G2Elab, Grenoble

Le démonstrateur de laboratoire de génie électrique de Grenoble (G2Elab) en 2003 il s'agit d'un démonstrateur linéaire opérant près de la température ambiante utilisant des aimants type Halbach qui génèrent un champ magnétique de 0.8T. La puissance obtenue est de l'ordre de 8.8W avec un écart de température de l'ordre de 4C dont le matériau magnétocalorique utilisé est le Gd.

En 2005 Allab avec son groupe. [20] ont rapporté dans leur travail un écart de température de $\Delta T=4C$ dont la fréquence est de 0.5Hz. En 2009, l'équipe G2Elab a réussi à obtenir un écart de température de l'ordre de $\Delta T=7.8C$ avec les mêmes caractéristiques signalés précédemment [Des recherches intensives au sein de laboratoire d'électrotechnique sous la direction du professeur Lebouc ont permis d'obtenir récemment un écart de température de $\Delta T=10.5C$ dont les matériaux magnétocaloriques utilisés sont $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$, La (Fe, Co)$_{13-x}$ Si_x, et Gd, qui ont fait l'objet de la dernière conférence de Thermag en Grenoble [21].

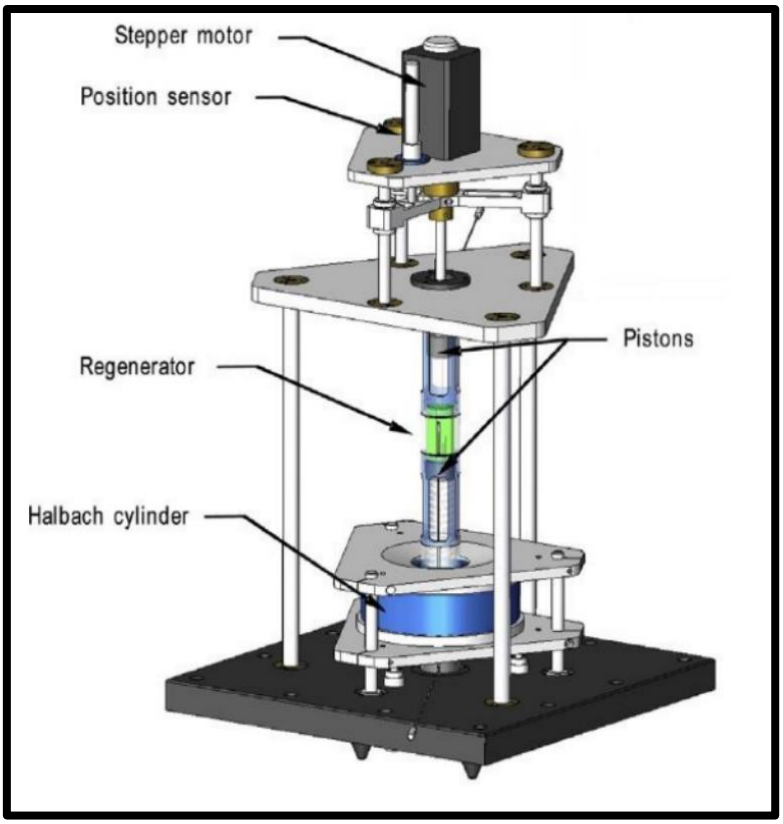


Figure I.6 : Démonstrateur de RM de G2Elab [3]

I.3.6 Démonstrateur de Cooltech Applications

Cooltech Application est une compagnie française spécialisée dans l'industrie du froid, le premier démonstrateur conçu par cette société en collaboration avec l'université de INSA , Strasbourg, France est né au cours de l'année 2005, comme il a été rapporté par Vasile and Müller .

Il s'agit d'un prototype rotatif à base de gadolinium sous forme de plaques planes utilisant des aimants permanents qui génèrent un champ magnétique de 2.4T, dans un premier temps, ils ont obtenu un écart de températures de $\Delta T = 14C$ avec une puissance frigorique autour de 360W. Lors de la dernière conférence de Thermag ayant lieu à Grenoble, il a été également rapporté que l'équipe de Cooltech a réussi d'atteindre des écarts de température de 39C avec un champ magnétique de 0.85T et une fréquence de 2Hz [21].

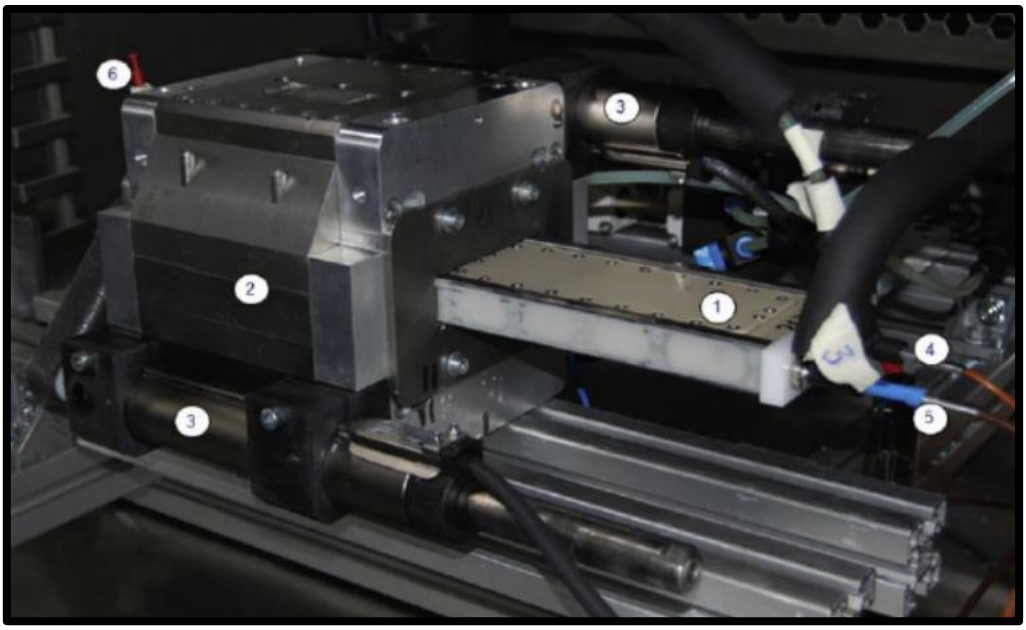


Figure I.7 : Démonstrateur de RM de la société Cooltech Applications [22]

I.3.7 Démonstrateur de Université de Western Switzerland

En 2006, Sari et Egolf [23] ont publié les résultats de leur démonstrateur rotatif qui est différent par rapport aux autres démonstrateurs de point de vue conception et fonctionnement. Il s'agit d'un démonstrateur rotatif utilisant le gadolinium et l'air comme fluide caloporteur, ainsi l'écart de température maximum envisagé entre les deux sources est de 1C pour un champ magnétique de 1 Tesla. En 2010, l'équipe de TiS-HES-SO dirigée par le professeur Sari a mis au point un nouveau prototype (figure I.8) [23].

La particularité de ce dernier réside dans sa compacité, sa simplicité et la technologie utilisée dans la conception des sources de champ magnétique, ce qui conduit à un grand avantage dans l'industrie de froid.

Il s'agit d'un démonstrateur linéaire à base d'aimants permanents qui génèrent un champ magnétique de 1.45T dont le matériau magnétocalorique utilisé est le gadolinium avec de l'eau comme fluide caloporteur. Ainsi, ce démonstrateur constitué de deux sources de champ magnétique conçus d'une façon à minimiser les forces magnétiques d'environ de 90% ; ce qui permet d'économiser l'énergie consommée au niveau du moteur. Récemment des améliorations importantes ont été introduites sur cette machine pour augmenter sa performance (figure I.9) ce qui permet d'avoir des écarts de température qui pouvaient dépassés les 32C, comme le montre la (figure I.10) [24].

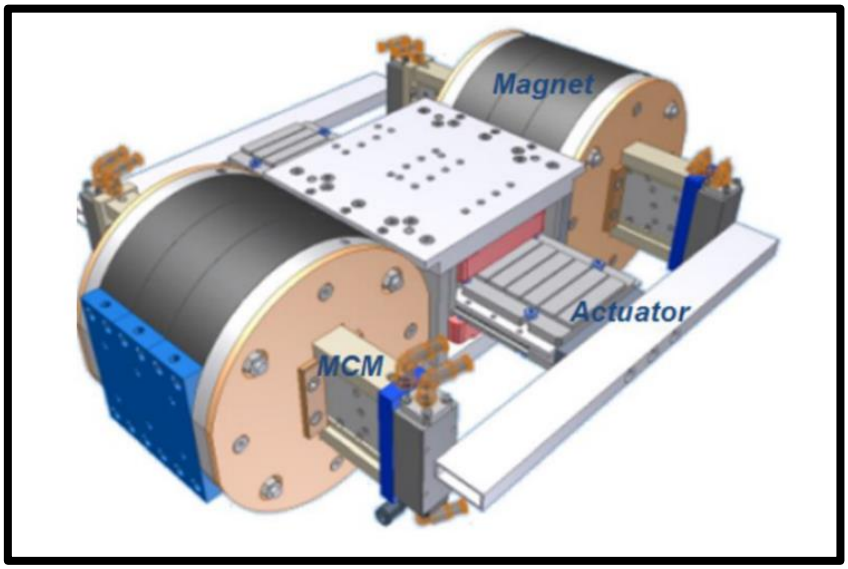


Figure I.8 : Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2010

Crista-1- [3]

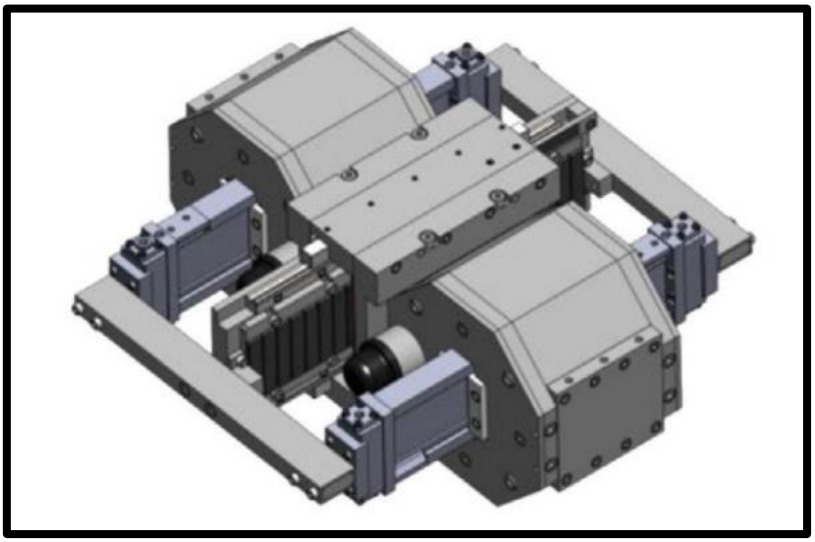


Figure I.9 : Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2012 : Cristal-2 [3]

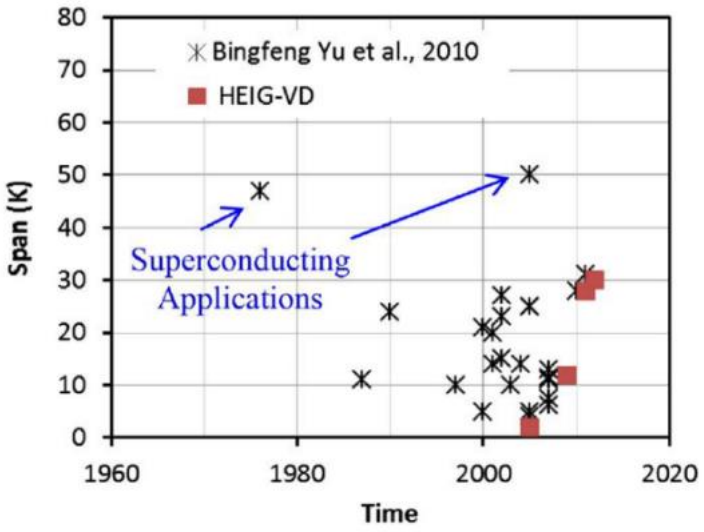


Figure I.10 : Évolution des écarts de température entre la source chaude et froide de démonstrateurs de HE-ESO par rapport aux autres [3]

I.4 principe de réfrigération magnétique

Il est important de souligner que l'objectif de la réfrigération magnétique diffère de celui de la célèbre désaimantation adiabatique. En effet, le fonctionnement de la désaimantation adiabatique n'est pas cyclique, ce qui signifie qu'elle ne maintient pas l'écart de température créé par la désaimantation.

En revanche, le réfrigérateur magnétique (RM) fonctionne de manière cyclique en transférant de la chaleur d'un point à un autre. Son objectif est de créer et de maintenir un écart de température entre une source froide et une source chaude, le but étant de refroidir un objet en le plaçant en contact avec la source froide. Le principe de fonctionnement du RM est donc très similaire à celui de la réfrigération classique basée sur la compression/détente. Cependant, dans le cas du RM, ce sont les variations du champ magnétique qui entraînent des variations de température, tandis que dans un réfrigérateur traditionnel, c'est principalement la pression qui joue ce rôle.

Il existe donc de nombreuses similitudes de fonctionnement entre les réfrigérateurs classiques et les réfrigérateurs magnétiques.

La figure suivant reprisent le principe de l'effet magnétocalorique :

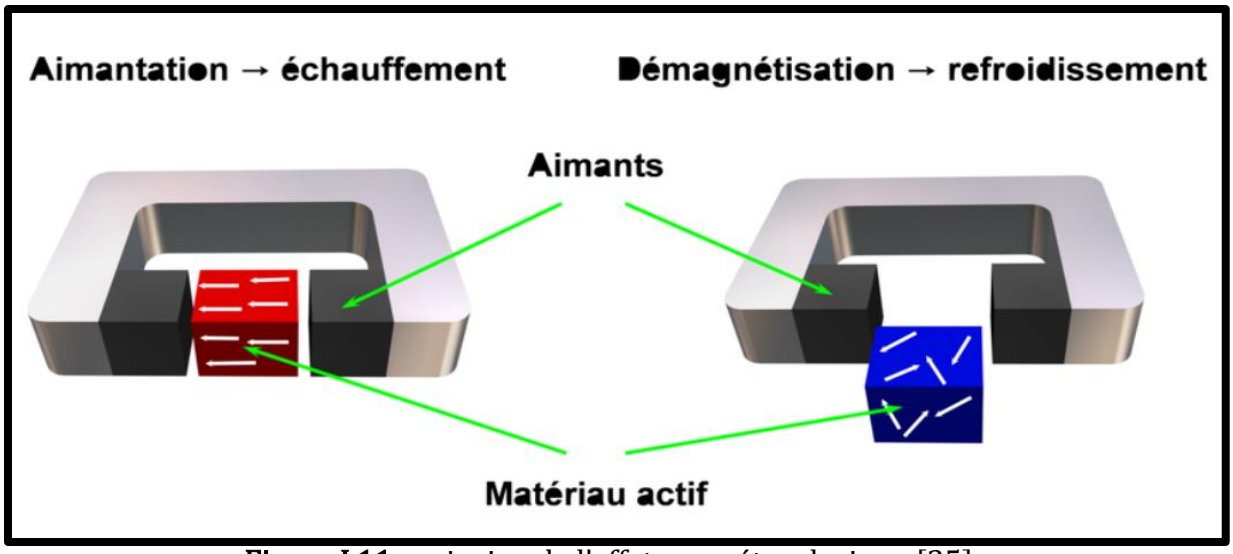


Figure I.11 : principe de l'effet magnétocalorique [25]

L'effet magnétocalorique a été découvert par Warburg en 1881. Il se manifeste dans certains matériaux magnétocaloriques à des températures proches de leur point de transition magnétique, appelée température de Curie. Ces matériaux ont la particularité de chauffer lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique et de se refroidir du même écart de température lorsque ce champ est supprimé. Ce changement de température est causé par l'interaction entre le magnétisme et la structure atomique du matériau en présence d'un champ magnétique externe.

I.3 Cycles de réfrigération magnétique

I.3.1 Cycle magnétique de Carnot

La figure I.1 représente le schéma de base d'un réfrigérateur magnétique à régénération externe fonctionnant suivant le cycle Carnot. Il consiste en deux transformations iso thermiques et deux transformations isentropiques. Celles-ci sont définies comme suit ,

Aimantation isentropique, elle est due à l'application adiabatique du champ, par conséquent la température augmente jusqu'à T_H

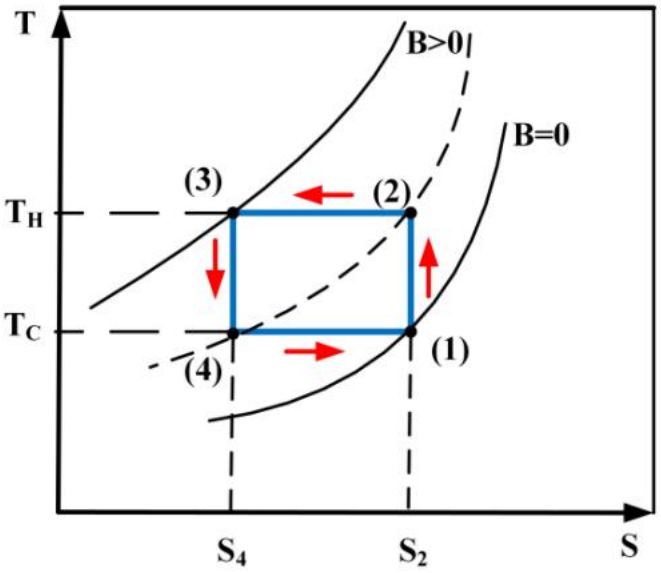


Figure I.12 : Cycle magnétique de Carnot[26]

I.3.2 Cycle magnétique de brayton

I.3.2.1 Principe de fonctionnement

La figure (I.13) représente le schéma de base d'un réfrigérateur magnétique à régénération externe fonctionnant suivant le cycle Brayton.

Il consiste en deux transformations deux adiabatiques et deux transformations isochamps [26]. Celles-ci sont définies comme suit : Les processus thermodynamiques de ce cycle sont définis comme suit :

1 → 2 : La chaleur est rejetée au niveau de la source chaude dénotée Q_H.

2 → 3 : Transfert de chaleur entre le matériau magnétique et le fluide caloporteur.

3 → 4 : Démagnétisation adiabatique qui résulte de l'abaissement de la température du matériau magnétique dans le sens négatif de variation de température adiabatique ΔT (ΔB, T_C) et cela peut s'écrire comme suit :

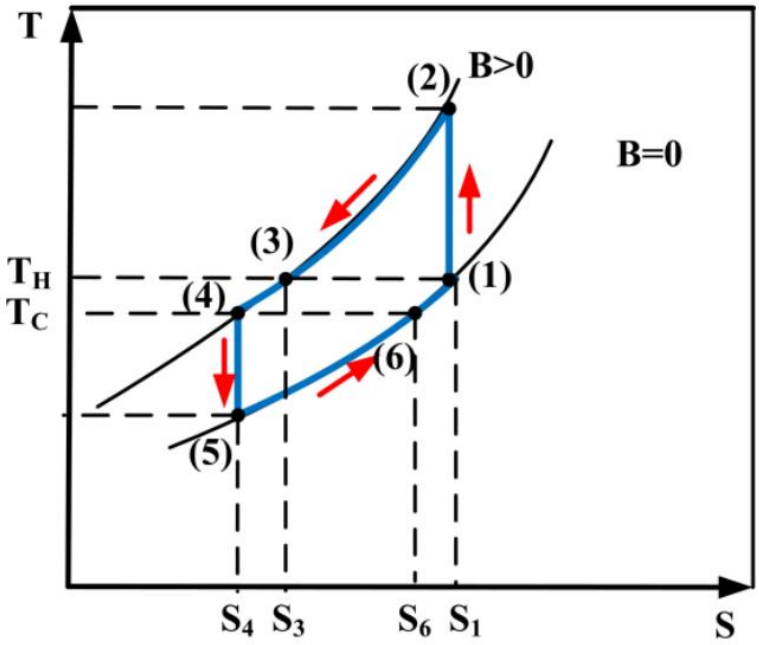


Figure I.13 : Cycle magnétique de Brayton [3]

4 → 5 : La chaleur est absorbée au niveau de la source froide Q_f

5 → 6 : Transfert de chaleur entre le fluide caloporteur et le matériau magnétique.

6 → 1 : Magnétisation adiabatique qui résulte l'accroissement de la température de matériau magnétique dans le sens positif de variation de température adiabatique

I.3.3 Cycle magnétique d'Ericsson

I.3.3.1 Principe de fonctionnement

La figure I.3.1 représente le schéma de base d'un réfrigérateur magnétique à régénération externe fonctionnant suivant le cycle d'Ericsson. Un cycle complet peut être facilement décrit par le diagramme T-S (température-entropie) du réfrigérant magnétique, tel qu'illustré par la figure I .14, n consiste en deux transformations isothermiques (1-2 et 3-4) et deux transformations isochamps (4-1 et 2-3). Celles-ci sont définies comme suit :

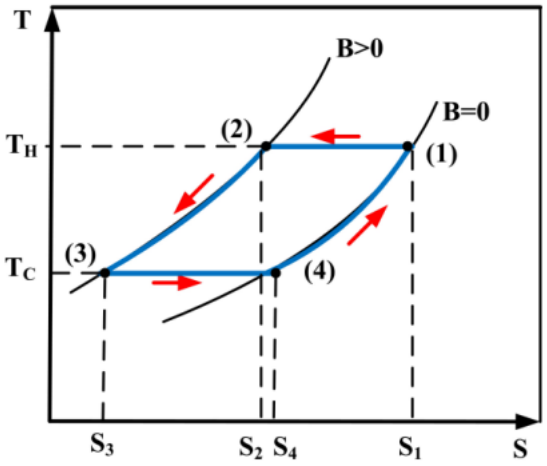


Figure I.15 : Cycle magnétique d'Ericsson [3]

- 1-2 : magnétisation isotherme, le matériau magnétique étant à la basse position, où il peut rejeter la quantité de chaleur Q_H à la source chaude de température T_H.
- 2-3 : refroidissement à champ constant, le contenant du fluide caloporteur se déplace vers le bas en soustrayant de la chaleur du matériau, jusqu'à ce que sa température devienne égale à T_C.
- 3-4 : démagnétisation isotherme, le matériau étant à la haute position, où il peut absorber la quantité de chaleur Q_C de la source froide de température T_C.
- 4-1 réchauffement à champ nul, le contenant remonte vers le haut en cédant de la chaleur au matériau, jusqu'à ce que sa température devienne égale à T_H.

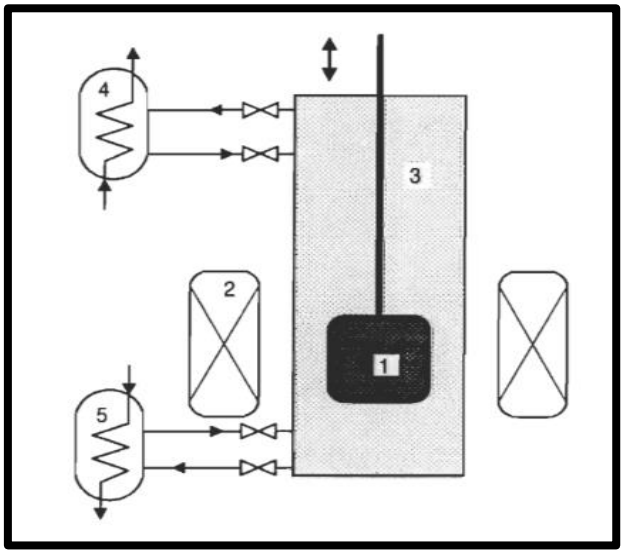


Figure I.14 : Schéma de base d'un réfrigérateur à régénération externe[26].

1- matériau magnétique.

2- aimant supraconducteur.

3- fluide caloporteur (régénérateur).

4- échangeur de chaleur à la source froide.

5- échangeur de chaleur à la source chaude.

Chapitre II :
Matériau magnétocalorique

II.1 introduction

Ce chapitre se concentre sur les alliages d'Heusler magnétiques, une catégorie importante de matériaux magnétiques. Ces alliages présentent de nombreux avantages et peuvent être bien adaptés aux technologies actuelles.

Dans ce travail, nous donnons un aperçu général des outils numériques utilisés, en mettant l'accent sur les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces méthodes permettent d'étudier en détail les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces alliages d'Heusler.

II.2 Matériaux magnétocaloriques

En général, il existe deux types de matériaux magnétocaloriques utilisés dans la réfrigération magnétique : les matériaux de premier ordre et les matériaux de second ordre. Le gadolinium (Gd) est un matériau de terres rares de second ordre qui se cristallise sous forme hexagonale à température ambiante.

Il tire son nom de la gadolinite, le minerai à partir duquel il est extrait. Le gadolinium est utilisé dans divers domaines tels que la supraconductivité et l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN). À basse température, le gadolinium présente un comportement ferromagnétique.

Aux alentours de la température ambiante, plus précisément à sa température de Curie (Tc= 294K), il subit une transition de phase magnétique et devient paramagnétique.

Cette transition de phase, qualifiée de second ordre, est accompagnée d'une variation significative de l'entropie du matériau, ce qui suscite un intérêt dans le domaine de la réfrigération magnétique près de la température ambiante. À la température de Curie et en présence d'un champ magnétique externe, le gadolinium passe d'un état magnétique désordonné à un état ordonné, ce qui réduit l'entropie magnétique, accroît l'agitation du réseau atomique et, par conséquent, élève la température du matériau. Grâce à cette forte capacité magnétocalorique, le gadolinium est considéré comme une référence en matière de matériaux magnétocaloriques.

Tableau II.1 : Propriétés de matériaux magnétocaloriques

matèriaux	Champ magnètique B (T)	ΔS max [J/kg.K]	ΔTad [k]	Tc[k]	rèfèrence
$Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sb_{12}$	10(koe)	10	_	262	[27]
$Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sb_{11}Ge$	10(koe)	15	_	275	[27]
Ni48Mn26Ga19.5Fe6.5	50(koe)	4.7	_	361	[28]
$Ni_{41}Co_9Mn_{32}Al_{18}$	10(koe)	2.1	_	300	[29]
$Ni_{50.3}Mn_{36.5}Sn_{13.2}$	3	11.8	4.7	work	[30]
$Ni_{1.9}Co_{0.2}Mn_{0.9}$ Ga	1	0.3	_	160	[31]
$Ni_{47}Mn_{38}Fe_2In_{13}$	50(koe)	22.3	_	298	[31]
$Mn_{39.5}Fe_{8.5}Ni_{41}Sn_{11}$	1.4	1.02	_	305	[32]
$Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$	10(koe)	6.4	_	200	[33]
Ni43Mn46Sn10Ga	10(koe)	9.9	_	230	[33]
NiMnIn	2	16.5	3.7	287	[34]
$NiMnInFe_2$	2	15	3.5	282	[34]
Ni44Mn44Sn11Fe	2	10	_	267	[35]
Fe_2CoAl	20(koe)	2.65	_	830	[36]
$Ni_{44}Co_6Mn_{37}In_{13}$	1	1.8	_	308	[37]
$Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$	1.8	1.15	1.6	307	[38]
Ni_2MnGa	0 .25	0.3	0.24	380	[39]
$Ni_{43}Mn_{46}Sn_{10}Te$	1	4.17	_	289	[40]
$Ni_{47}Mn_{39}CuIn_{13}$	1	3.2	_	249	[41]
$Mn_{49}CrNi_{36}Fe_4Ti_{10}$	2	0.13	_	310	[42]
$Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{10.3}Ge_3$	1.96	9.8	1.5	303	[43]
$LaFe_{11.0}Si_{1.5}$ $Ni_{0.5}$	2	8.5	_	200	[44]
Co_2CrAl	40(koe)	1 .4	11	328	[45]
$Ni_{35}Co_{15}Mn_{35}Ti_{15}$	1.5	13	_	150	[46]
$Fe_{30}Cr_{45}V_{25}$	70(koe)	0.89	_	300	[47]
$Co_2Cr_{0.75}Mn_{0.25}Al$	90(koe)	1.90	_	500	[47]
$V_{0.85}FeCoNiCu_{1.15}$	50(koe)	0.75	_	329	[47]

Fe_2CrAl	70(koe)	1.19	_	313	[47]
AlCrFeCoNiCu	50(koe)	0.53	_	295	[47]
FeCoNiCrAl	70(koe)	0.67	_	290	[47]
La $(Fe, Co, Si)_{13}$	*1.5*	3.2	1.5	290	[48]

II.3 Caractéristiques Des Matériaux constituant les alliages

II.3.1 Elément Nickel (Ni)

Par description, le Nickel (Ni) est un métal blanc solide argenté, brillant, malléable et ductile. Résiste à la corrosion, soluble dans les acides, excepté HNO3 concentré, ne réagit pas avec les alcalins, d'une masse de 58.69 $g.mol^{-1}$.

La classification du nickel (Ni) appartient à la 4ème ligne et à la 10ème colonne de tableau périodique, soit encore la première ligne des éléments de transition et la 8ème colonne du bloc d.

Propriétés chimiques : La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome d'étain (Sn) :(5s) (5p) permet la formation : d'ions Sn^{2+} par perte des deux électrons (5p) ou d'ions Sn^{4+} par perte des électrons (5s) (5p), de 4 liaisons iono-covalentes, SnO_2. L'étain (Sn) 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 [49].

Structure : La stabilité du Ni possède au moins un isotope stable ou quasistable. 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.

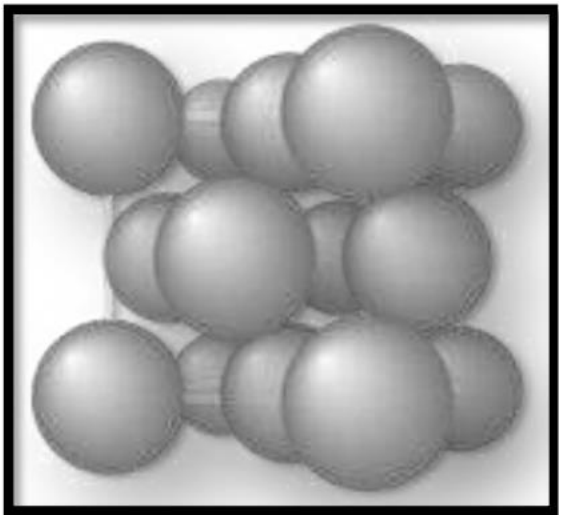


Figure II.1 : Structure cristalline de nickel[49]

II.3.2 Elément Manganèse (Mn)

Par description, le Manganèse (Mn) est un métal argenté, dur et cassant. Réactif lorsqu'il est impur, 'l'état chimique est un solide d'une masse de 54.94 $g.mol^{-1}$. Utilisé dans la production d'acier, comme additif dans la nourriture des animaux, dans les engrais et dans les céramiques.

La classification périodique du Manganèse (Mn) appartient au bloc des éléments d, colonne 7 (nd^5) et à la $3^{ème}$ 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 [50].

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.

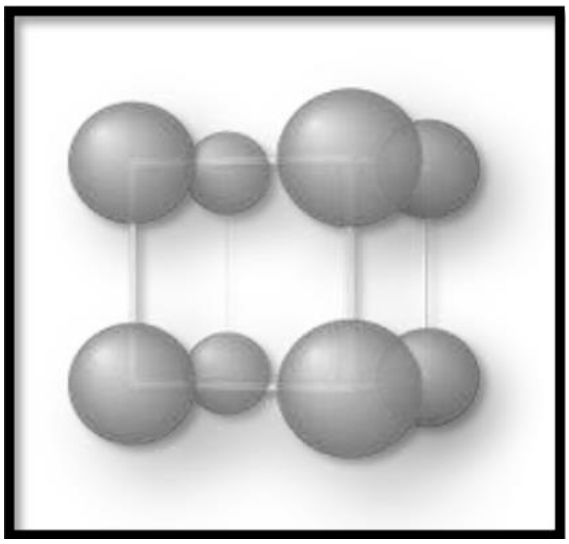


Figure II.2 : Structure cristalline de Manganèse[49]

II.3.3 Elément Etain (Sn)

Par description ; l'Etain (Sn50) 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 classification périodique de l'étain (Sn) 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) :(5s) (5p) permet la formation : d'ions Sn^{2+} par perte des deux électrons (5p) ou d'ions Sn^{4+} par perte des électrons (5s) (5p), de 4 liaisons iono-covalentes, SnO_2. L'étain (Sn) 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 [50].

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.

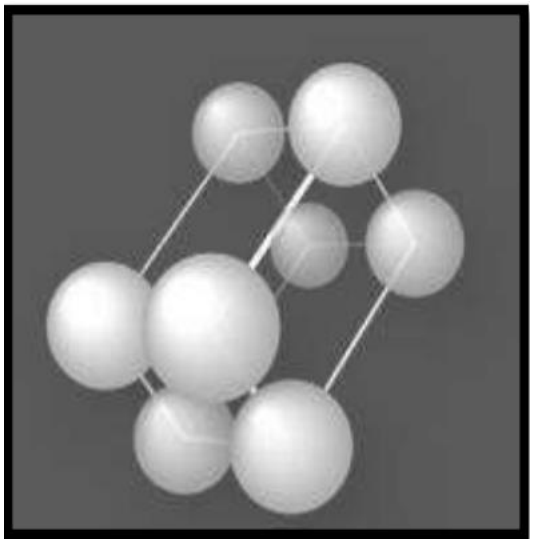


Figure II.3 : Structure cristalline d'étain[51]

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] et cette découverte donne la naissance d'une nouvelle catégorie des matériaux les plus attirants [54].

II.4.2 Alliages semi-Heusler

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être 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 peuvent être trouvées [55].

Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments 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 utilisées dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [56].

II.4.3 Alliage full-Heusler

Dans le passé, les alliages full-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 full-Heusler ont la formule générale X2YZ, où X et Y sont des 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 [57,58].

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

Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace Fm3m (n ◦ 225).

Généralement les atomes dans les alliages full-Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue :

- La phase L21 de type Cu2MnAl qui a été expliqué précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.

- La phase B2 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 A2 de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

II.4.4 Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composes Heusler de type LiMgPdSb [20] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composes quaternaires de formule chimique (XX') YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (cfc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [60].

II.5 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.6 Description générale du code de simulation (MStudio-Mindlab)

II.6.1 Définition de Mstudio-Mindlab

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [61]. Ce programme est crié par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology »

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le code Mindlab utilise trois bibliothèques qui sont liées entre eux d'une manière dynamique :

- **La bibliothèque BandLab** pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande.
- **La bibliothèque DMFT** Lab pour résoudre mode impureté.
- **La bibliothèque MScene** pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Par ailleurs, nous avons le choix d'utiliser trois approximations de la FP-LMTO (ASA, PLW Ou Tight Binding).
- **PLW (onde plane)** où les sphères MT non chevauchantes, fournit de très bons résultats [20].
- **ASA** : elle est directe et rapide parce que le temps de calcul est réduit grâce à l'absence de zone interstitielle (Les sphères MT sont chevauchantes).

Comme nous avons déjà mentionné que cette méthode est rapide mais elle ne donne pas des résultats précis.

- **FTB (Tight Binding):**si les intégrales de saut sont explicitement indiquées, le LmtART peut fonctionner en mode Tight Binding.

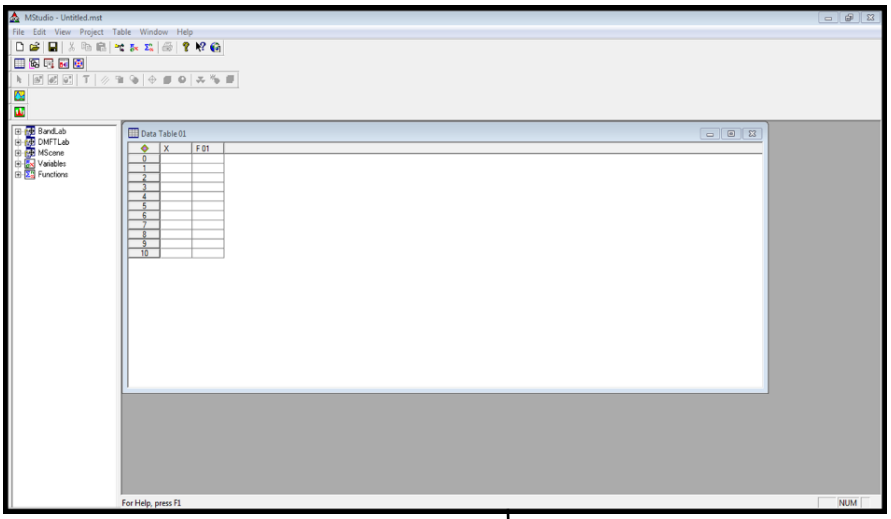
Dans notre travail on a utilisé l'approximation de FP-LMTO :(PLW). La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie lE et des ondes planes dans la région interstitielle.

II.7 Détail de calcul

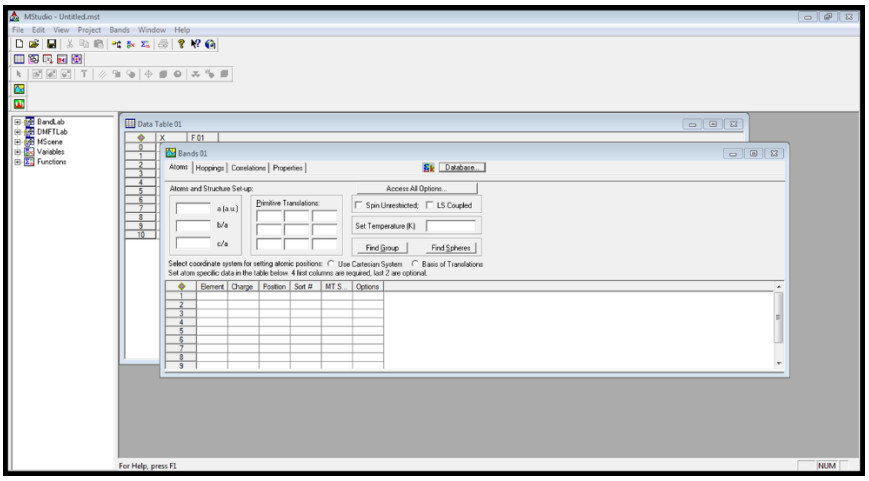
Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ; Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'approximation de la densité locale avec polarisation du spin (LSDA : Local Density Approximation) implémentée par Perde et Wang [62].

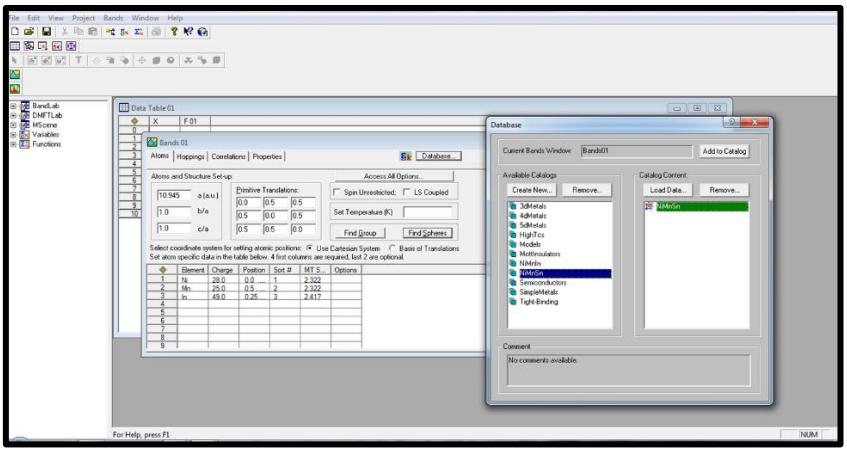
La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul.



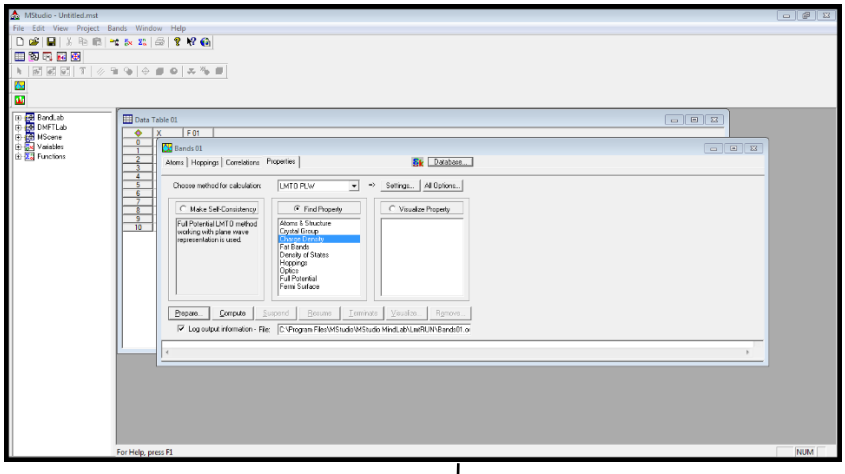
Ouvrir un nouveau band



Database tab (NiMnSn)



Choiser les informations de calcul



Démarage de calcul

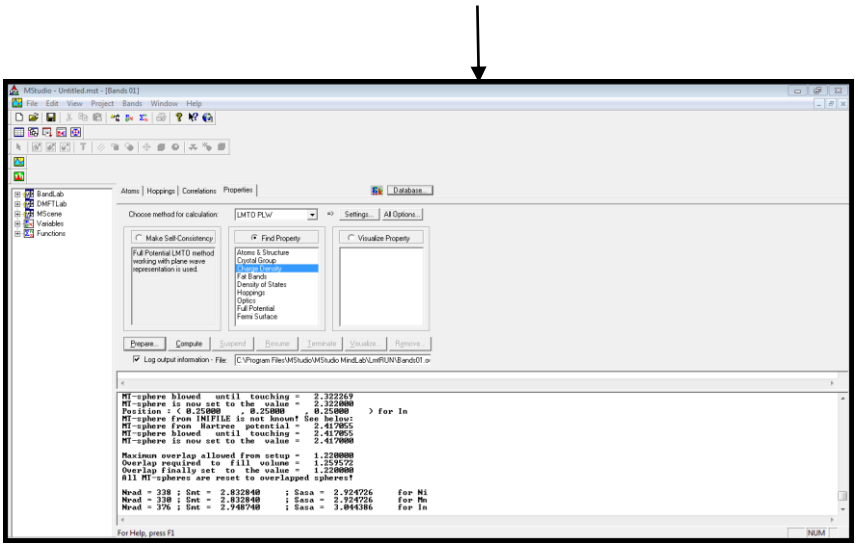


Figure II.4 : étapes de calculs dans Mstudio

II.8 conclusions

L'objectif de cette partie a été consacré à l'étude approfondie des matériaux semi-Heusler (half-Heusler) et de leurs propriétés. Il s'agissait notamment d'effectuer des calculs ab initio pour déterminer leurs caractéristiques structurales, thermiques, électroniques, optiques et magnétiques, ces matériaux cristallisant dans une structure cubique. Ce travail visait également à développer des outils de calcul, d'analyse et d'optimisation, dans le but d'étudier, concevoir et améliorer les systèmes de réfrigération magnétique. Dans ce cadre, nous proposons une optimisation du comportement thermique de ces matériaux.

Chapitre III : Modélisation de cycle de réfrigération magnétique AMR

III.1 introduction

Le système AMR cascade des cycles thermodynamiques régénératifs afin d'augmenter la différence de température entre la source chaude et froide. Les échanges de chaleur entre les étages sont contrôlés par un fluide qui passe alternativement à travers le matériau magnétocalorique. En considérant un régénérateur en plaques parallèles et la symétrique du problème, l'étude se porte sur une demi-lame de fluide et de MMC.

III.2 historiques des modèles de cycle AMR

Récemment, plusieurs travaux ont été réalisés sur la simulation numérique des dispositifs de réfrigération magnétique près de la température ambiante, dans le cas monodimensionnel et bidimensionnel.

Le tableau suivant représente des démonstrateurs de réfrigération magnétique de (AMR)

Tableau III.1 : Principaux démonstrateurs de réfrigération magnétique.

Laboratoire et lieu	Annoncemet	Type	*F*(Hz)	*B*(T)	Réfrigérant	*P*(W)	Δ*T*(K)	*COP*	Géométrie	Réf.
Institute of Materials Science and Applied Mechanics, , Polan	**2013**	Linéaire	0.025	1	**Gd**	_	**1.6**	_	Particules	[63]
Laboratoire de Génie Mécanique et Développement, École Nationale Polytechnique HES.SO	**2015**	Linéaire	**0.24**	**1.5**	LaFeCoSi	5.5	15.3	0.4	Plaques	[64]
Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark,	**2015**	Rotatif	**0.75**	**1.4**	Gd	103	10.2	3.1	Sphères	[65]
Department of Energy Conversion and Storage,	**2016**	Linéaire	**1**	_	Gd	_	33	6.5	Sphères	[65]

Technical University of Denmark,								D12		
Department of Mechanical Engineering, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis Brazil	**2018**	Rotatif	**1.2**	_	Gd	81.5	15.5	6.1 D6	spherical particles	[66]
Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark	**2021**	Rotatif	**0.5**	**1.44**	La(Fe,Mn,Si)13Hy	288	10.3	5.7	spherical particles	[67]
Division of Materials Science and Engineering, South Korea	**2021**	Linéaire	**1**	**1**	$Mn_{1.2}Fe_{3.8}Si_3$ **Gd**		4.75 7.5	_	Sphères	[68]
Ubiblue: 12 Allée des Forgerons, Entzheim 67960, France	**2021**	Rotatif	_	**1.04**	Gd	900	18.35	9.7	Plaques	[69]
FEMTO-ST Institute, Univ. Bourgogne Franche-Comte, CNRS,Energy Department,	**2022**	Linéaire	**2**	**1.44**	Gd	_	25.4	_	Plaques parallèle	[70]
Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark (DTU),	**2022**	Linéaire	**1.4**	**1.44**	Gd	344	16	2.3 D9	Sphères	[71]
Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark	**2022**	Linéaire	**1.4**	**1**	Gd	330	16	5	Plaques	[71]
Department of Mechanical,	**2023**	Linéaire	**1.1**	**1**	Gd	_	15	6	Plaques	[72]

Energy, Management and Transportation Engineering, University of *Genoa, Italy*										
Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark	**2023**	Rotatif	**1.4**	**1**	Gd	452	14	3.2	Spheres	[73]
School of Rare Earths, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, PR China	**2023**	Rotatif	**0.5**	**1 .3**	Gd	126	17.5	1.8	Particules	[74]

III.3 Étude du cycle AMR

II.3.1 Description du cycle AMR

Principe d'un réfrigérateur magnétique active comprend quatre transformations suivantes :

1. Aimantation adiabatique du matériau : elle est provoquée par l'application du champ magnétique, d'où l'augmentation de la température du matériau.
2. Réchauffement du fluide circulant à travers le régénérateur à champ constant : le fluide entre à une température égale T_C (celle de la source froide), en échangeant de la chaleur avec le matériau, la température de fluide augmente et devient égale à T_F,H , à la sortie (source chaude). Ainsi, en passant à travers l'échangeur de chaleur à la source chaude, le fluide rejette la quantité de chaleur Q_H
3. Désaimantation adiabatique du matériau : elle est due à l'enlèvement adiabatique du champ, par conséquent la température diminue.
4. Refroidissement du fluide s'écoulant à travers le régénérateur à champ nul : à l'entrée la température de fluide est égale à T_h (celle de la source chaude), en échangeant de la chaleur avec le matériau elle diminue à T_F, C à la sortie. En

traversant l'échangeur de chaleur à la source froide, le fluide peut absorber la quantité de chaleur Q_C

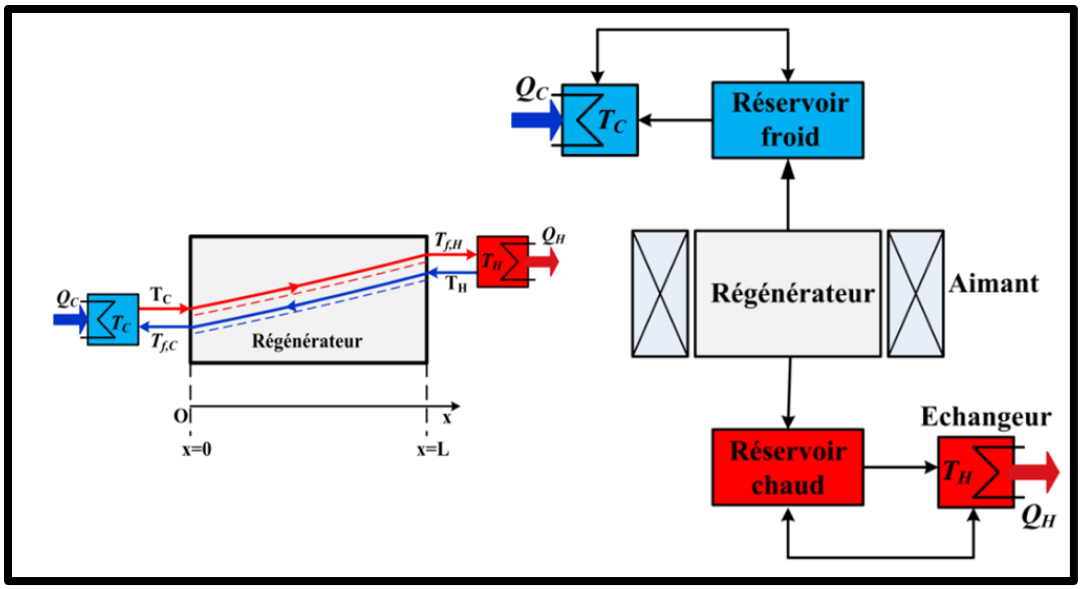


Figure III.1:cycle de réfrigérateur AMR [3]

L'efficacité du cycle de réfrigération magnétique active est donnée par la relation.

$$\mathbf{COP}=\frac{\mathbf{Qc}}{\mathbf{Wmag+Wp+WF}} \quad \text{(III.1)}$$

Où, W_{mag}, W_p, W_f et Q_C représentent le travail magnétique, travail fourni par la pompe, les pertes dus aux courants de Foucault et la puissance frigorifique respectivement

$$W_{mag}=\int \vec{F}.d\vec{l} \quad \text{(III.2)}$$

$$W_p=V\frac{\Delta p}{\eta P} \quad \text{(III.3)}$$

$$Q_C=m_f c_f\,(t_c-t_{f,c}) \quad \text{(III.4)}$$

$$T_{f,c}=\frac{1}{T}\int T(x=L,t)dt \quad \text{(III.5)}$$

III.4. Équations gouvernant le problème physique :

La simulation numérique de cycle de réfrigération magnétique active est basée sur des équations de quantité de mouvement et de la continuité pour le fluide ainsi que les équations d'énergie pour le fluide et le solide, pour décrire le transfert de chaleur entre le solide et le fluide. Également, nous avons adopté les considérations pratiques et les hypothèses simplificatrices suivantes :

1) Fluide Newtonien, incompressible, et écoulement uniforme dans le lit régénérateur.
2) Les propriétés des fluides étant constantes
3) Le transfert thermique par rayonnement dans le régénérateur étant négligeable devant le transfert de chaleur par conduction et convection.
4) Les frottements dus aux courants de Foucault, hystérésis et le champ démagnétisant étant négligés.
5) Le transfert de chaleur étant monodimensionnel.
6) La masse volumique du solide étant supposée constante.
7) La conductivité thermique du solide étant supposée constante.
8) Écoulement du fluide monodimensionnel et uniforme.
9) Les effets de conductivité étant négligés.

Pour illustrer comment on obtient les équations du bilan correspondantes, les figures (II.1) et (II.2) ont été considérées.

- $-K_r A_r \frac{\partial \theta}{\partial x}$ **:** Représente le taux de chaleur axial dû à la conduction dans le solide
- $(1-\varepsilon)\, p_r c_r\, (B, \theta)\, Ar \frac{\partial \theta}{\partial x}\, dx$ **:** Représente l'accumulation de l'énergie thermique dans le solide.

- **Hp (θ – T) dx** : Représente l'échange de chaleur par convection entre le fluide et le solide.
  - $m_f c_f T$ **:** Représente le transfert d'énergie thermique dû à l'écoulement du fluide.
  - $-k_f A_{AF} \frac{\partial T}{\partial x}$: Représente le taux de chaleur dû à la conduction dans le fluide.

- $\varepsilon \rho_f c_f A_f \frac{\partial T}{\partial t}$ **dx:** Représente l'accumulation de l'énergie thermique dans le fluide.
- $\left| \frac{f m_f^3}{2 \rho_f^2 A_f^2 D_h} \right|$**dx:** Représente les pertes de charge dues au frottement dans le fluide.

- **hp(T – θ) dx :** Représente le taux de chaleur par convection entre le fluide et le solide.

En examinant les bilans énergétiques des éléments du fluide et du solide, nous pouvons obtenir des équations qui relient les températures du fluide de transfert de chaleur et du réfrigérant solide en fonction des coordonnées spatiales x et temporelles t:

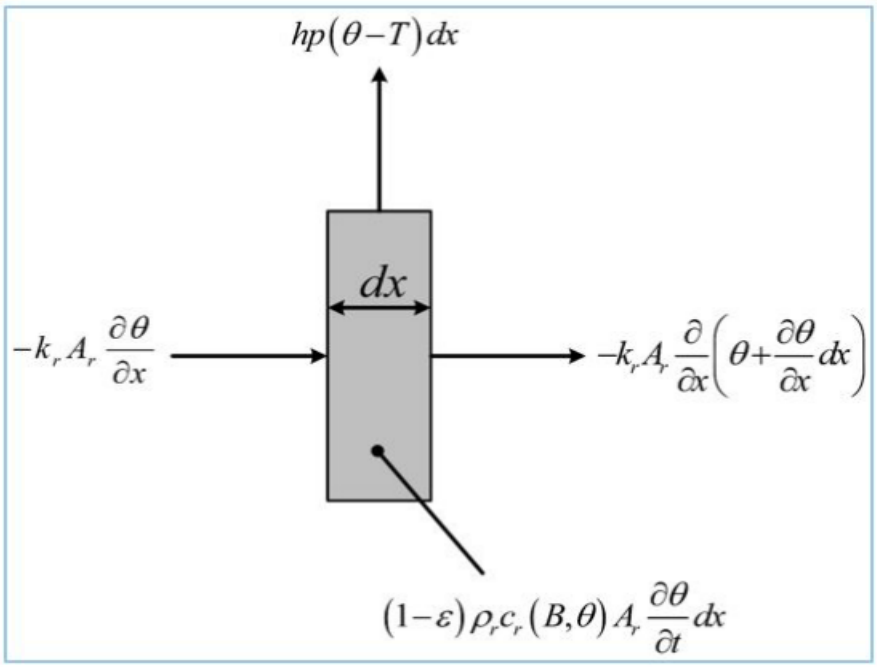


Figure III.2 : Bilan énergétique dans un élément solide [3]

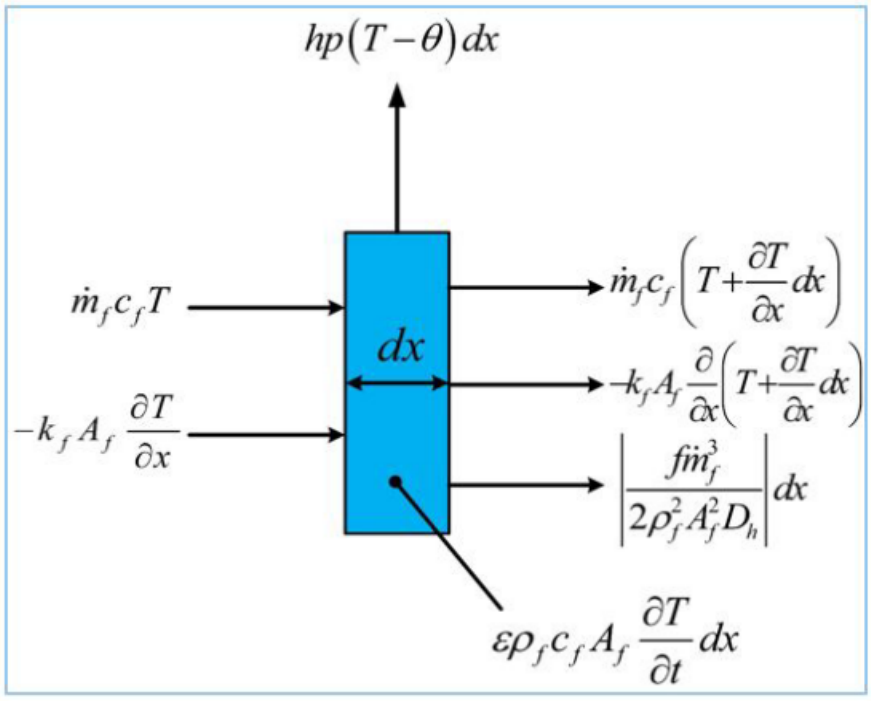


Figure III.3: Bilan énergétique dans un élément fluid [3]

$$\varepsilon p_f c_f A_f \frac{\partial T}{\partial t} dx + m_f c_f \frac{\partial T}{\partial x} = hp(\theta - T) + A_f K_f \left(\frac{\partial^2 T}{\partial^2 x}\right) + \left|\frac{f m_f^3}{2\rho_f^2 A_f^2 D_h}\right| \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.6)$$

$$(1 - \varepsilon) p_r c_r A_r (B, \theta) Ar \frac{\partial \Theta}{\partial x} dx = hp(T - \theta) + A_r k_r \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.7)$$

Avec la porosité du régénérateur qui est définie par la relation suivante :

$$\alpha = 1 - \frac{e_r}{e_r + e_f} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.8)$$

III.4.1.Paramètres thermofluides et performance du cycle AMR :

Pour caractériser le cycle de réfrigération magnétique active, il est important de définir les deux nombres adimensionnels suivant : l'utilisation et le nombre d'unité de transfert. [y.chiba these,2015]

III.4.1.1 L'utilisation :

$$U = \frac{m_f c_f \tau_p}{M_r c_r} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.9)$$

$$c_r = c_r(\Theta = T_{curie}, B = 0) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.10)$$

$$\tau_p = \frac{d}{v} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.11)$$

τ_p: Représente le temps de pompage du fluide.

d : Représente la course du vérin pneumatique.

v : Représente la vitesse du fluide.

III.4.1.2 Le nombre d'unité de transfert :

Le nombre d'unité de transfert est le rapport entre le taux d'échange de chaleur et la capacité thermique du fluide

$$\mathbf{NTU}=\frac{hA_{rf}}{m_f c_f} \quad \text{(III.12)}$$

Pour simplifier l'équation de bilan pour le fluide et le solide, il est important de redéfinir l'utilisation et le nombre d'unité de transfert par unité de longueur comme suit :

$$U_l = \frac{m_f c_f \tau_p}{(1-\varepsilon)\mathbf{A}p_r c_r \mathbf{L}} \quad \text{(III.13)}$$

$$\mathbf{NTU}=\frac{\mathbf{h}A_{rf}\,L}{m_f c_f} \quad \text{(III.14)}$$

L'équation de bilan devient comme suit :

$$\Psi\frac{\partial T}{\partial t} + U_L\frac{\partial T}{\partial x} = NTU.U_L(\Theta - T) + \frac{1}{C_R}\frac{\partial}{\partial x}\left(k_f\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{1}{C_R}\left|\frac{\lambda m_f^3}{2\rho_f^2 A_f^2 D_h}\right| \quad \text{(III.15)}$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{NTU}.\mathbf{U_L}(\mathbf{T}-\Theta) + \frac{1}{\mathbf{C_R}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\left(\mathbf{k}_r\frac{\partial \Theta}{\partial \mathbf{x}}\right) \quad \text{(III.16)}$$

Avec,

$$\Psi = \frac{\varepsilon p_f c_f}{(1-\varepsilon)\,p_r c_r} \quad \text{(III.17)}$$

$$C_r = \frac{(1-\varepsilon)AL p_r c_r}{\tau p} \quad \text{(III.18)}$$

$$\mathbf{k}_{\mathbf{f}} = \frac{\varepsilon \mathrm{A} k_f}{\mathbf{L}} \quad \text{(III.19)}$$

$$k_r = \frac{(1-\varepsilon)Ak_r}{L} \quad \text{(III.20)}$$

III.4.2 Transfert de chaleur :

La détermination de coefficient d'échange thermique par convection dépend de plusieurs paramètres : conductivité, viscosité, masse volumique, géométrie, vitesse, la géométrie, nombre de plaques, régime de l'écoulement, la position des plaques, nombre de Reynolds, Prandtl, Nusselt et le diamètre hydraulique de régénérateur etc. Généralement, ils existent plusieurs formules empiriques sont servis pour calculer d'une façon approximatif le coefficient d'échange par convection. Dans le cas des plaques en

parallèles, pour calculer le coefficient d'échange par convection on utilise la relation suivante proposée par Bejan [75] pour des écoulements laminaires :

$$Nu_f = 7.54$$

$$h = \frac{K_f Nu_f}{D_h} \quad \text{(III.21)}$$

Où les nombres adimensionnels qui caractérisent l'écoulement sont définis comme suit ;

Le nombre de Reynolds :

$$R_{ef} = \frac{p_f v D_h}{\mu_f} \quad \text{(III.22)}$$

Le nombre de Prandtl :

$$Pr_f = \frac{c_f \mu_f}{K_f} \quad \text{(III.23)}$$

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1 introduction

Cette partie a été focalisé en premier lieu à mettre au point les différents caractéristiques chimiques et thermiques des composés et matériaux magnétocaloriques tel que la stabilité, le type de structure, les paramètres de maille, les conditions de cristallographie et la modélisation par le code Castep Material Studio et le code de MStudio-Mindlab 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.

IV.2 Alliages semi-Heusler (Half-Heusler)

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages Half-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique, avec trois arrangements possibles de type I, type II, type III. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différant, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique.

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles à trouver. En début de la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre rares, Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seule moitié de la classification périodique.

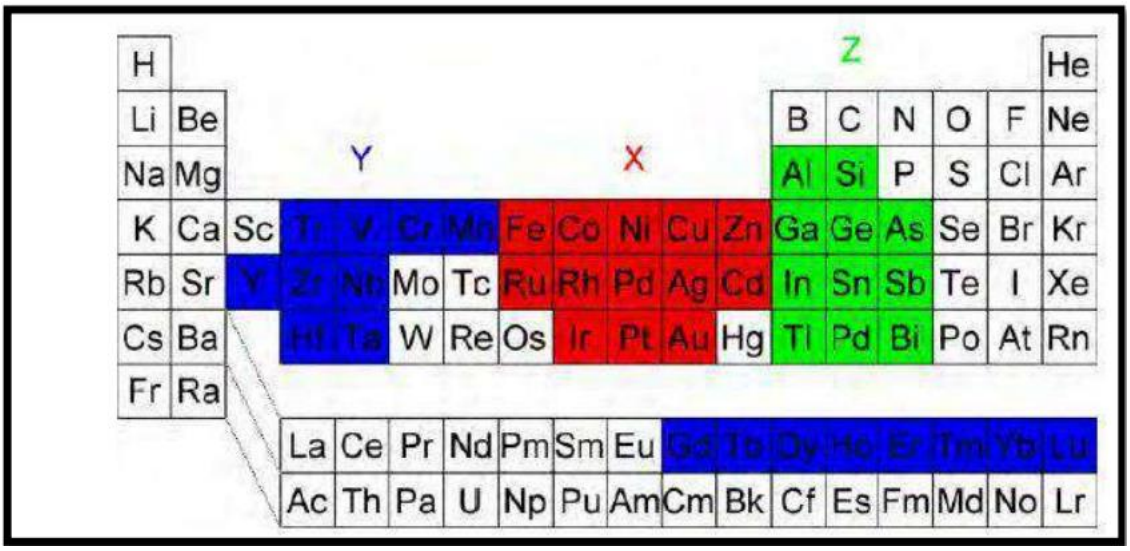


Figure IV.1 : Tableau périodique des éléments pour les Alliages semi-Heusler [76].

Les éléments 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.

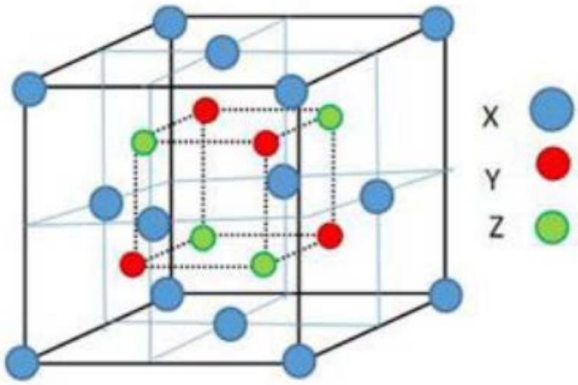


Figure IV.2 : Structure cristalline des alliages Half-Heusler[76].

IV.3 Structure cristalline des composés

Les alliages Half-Heusler (alliages ternaire) ont une formule de XYZ. Dans ce travail X est Ni, Y est Mn, Z est Sn. Les composés NiMnSn se cristallisent dans une structure cubique à faces centrée (CFC).

Selon les positions occupées : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4), plusieurs possibilités d'association des trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b) comme le montre le tableau IV.1

Tableau IV.1 : Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b

Arrangements	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

IV.4 La structure cristalline des alliages semi-Heusler

La structure semi-Heusler de NiMnSn cristallisent dans une structure cubique à face centré « CFC » avec que le groupe d'espace F-43m (216).

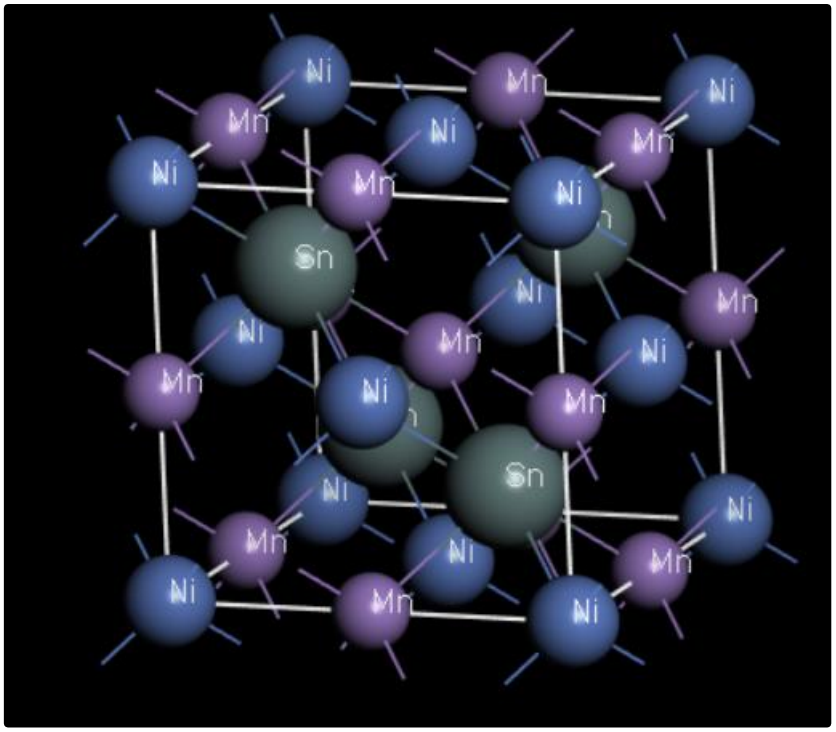


Figure IV.3 : La structure semi-Heusler de NiMnSn.

IV.5 Calcule DFT et propriétés des matériaux

Les propriétés physico-chimiques sont calculées par une méthode ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin alinéatisées (LMTO-PLW) basés sur les ondes planes alinéatisées implémentée dans le code MStudio-Mindlab.

De même, en utilisant l'approximation du gradient généralisé **GGA** et l'approximation de la Densité Locale **LDA** pour étudier d'une part, la phase la plus stable, Ou nous avons optimisé la cellule primitive pour NiMnSn et d'autre part pour décrire le potentiel d'échange et corrélation, et ceci pour des systèmes faiblement corrélés.

IV.5.1 Paramètre d'entrée

Les données d'entrées dans un calcul sont indispensables dans l'utilisation d'un code de calcul que le CASTEP

1- Eléments dans le matériau.

2- groupe d'espace.

3- Constante de la maille.

4- Positions atomiques : Ni (0 ;0 ;0, Mn (1/2 ;1/2 ;1/2), Sn (1/4 ;1/4 ;1/4)

On regroupe ces paramètres d'entrée dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : paramètres d'entrée pour le composé NiMnSn

Composé	Paramètre de la maille [A^0]	Angle	Groupe d'espace	Nombre atomique
NiMnSn	a_0=5,984	α=β=Ɣ=90°	F-43M 216	Ni=28 Mn=25 Sn=50

Tableau VI.3 : paramètres utilisent dans les calculs.

matériaux	MTS		Nombre d'onde plane	E_{cutoff} (Ry)	L_{max}
NiMnSn	Ni	2.319	5064	91.322	6
	Mn	2.319			
	Sn	2.512			

Linear mixing =0.1

Nombre d'itérations= 50

Rayon réciproque de MTS=16.97056 [2pi/a]

IV.5.2 Utilisation de code MStudio

On a a_0=5.984A°, On divise cette valeur sur 0.52 pour avoir le paramètre (a_0) en unité atomique, donc a_0= 11.507u.a

Nous coupons 2 % de la valeur a_0 et ajoutons 2 % en retour et refusons le processus, puis nous utilisons ces valeurs pour calculer l'énergie totale (E) LDA et LSDA et le Volume (V) les différents résultats sont présentés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

a_0[u.a]	V[u.a]^3	E[Ry] (LDA)	E[Ry] (LSDA)
9.787	234.362	-17697.092	-17697.1103
9.987	249.026	-17697.179	-17697.1974
10.399	281.134	-17697.291	-17697.323
10.612	298.766	-17697.317	-17697.3570
10.829	317.471	-17697.318	-17697.3784
11.05	337.308	-17697.327	-17697.3869
11.276	358.430	-17697.327	-17697.386
11.507	380.913	-17697.297	-17697.3771
11.737	404.214	-17697.269	-17697.3614
11.971	428.875	-17697.237	-17697.3426

Les différentes mesures des énergies en fonction du volume est représenté en la figure (IV.4) et figure (IV.5)

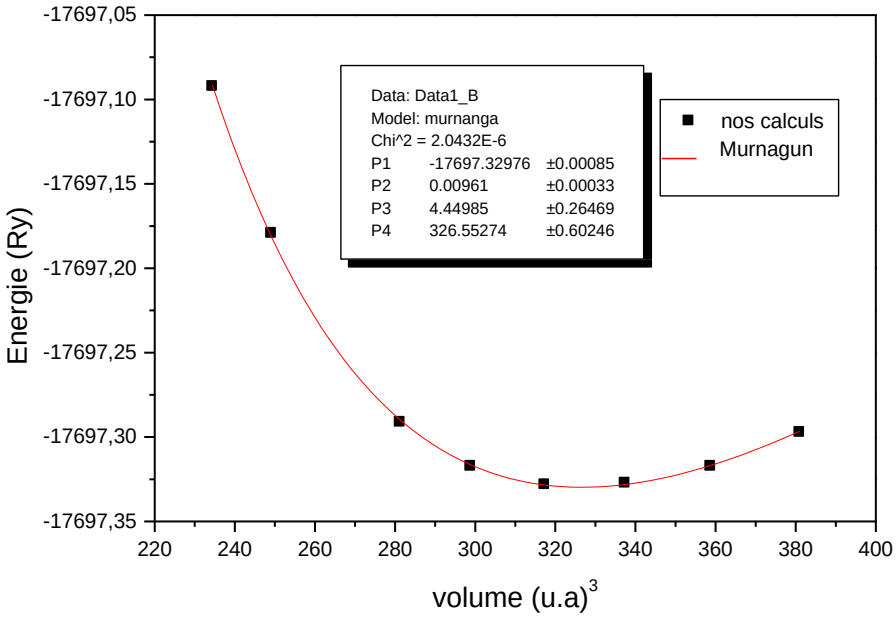


Figure IV.4 : Graphe représentant l'énergie totale (LDA) en fonction du volume du matériau NiMnSn.

On a trouvé :

- P_1=-17697.329 $\pm$0.00085
- P_2=0.00961 $\pm$0.00033
- P_3=4.449 $\pm$0.26469
- P_4=326.552 $\pm$0.60246

On prend :

$P_4=V_0$=326.552 u.a

$a_0=\sqrt[3]{(4*V_0)}$ =10.931 u.a

$B=P_2*147.031*100$=141.296 GPa

B'=P_3=4.449 GPa

Après la minimisation de l'énergie, les propriétés structurales sont affectées dans le tableau (IV.5) et tableau (IV.6). Ce tableau regroupe toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a0, l'énergie d'équilibre E0, le module de compression B0 et sa dérivé B' qui sont calculées par la méthode FP-LMTO en utilisant les deux approximations LDA, et LSDA.

Tableau IV.5 : constante de réseau d'équilibre a_0, volume V_0, l'énergie E_0, le module structure B du composé semi-heusler NiMnSn [LDA].

a_0[A°]	V_0[u.a]^3	B[GPa]	B'	E_0[Ry]
5.684	326.552	141.296	4.449	-17697.329

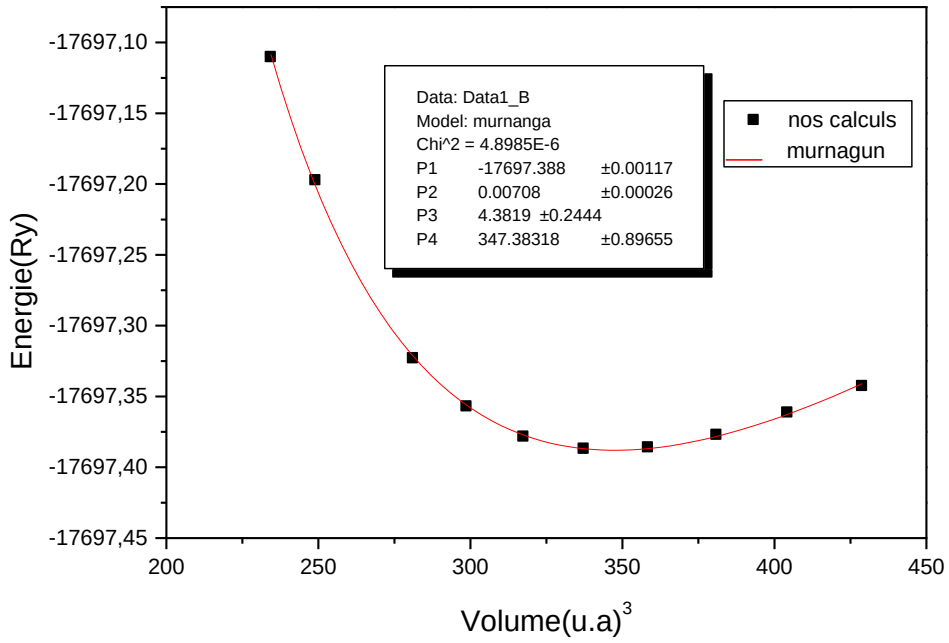


Figure IV.5 : Graphe représentant l'énergie totale (LSDA)en fonction de volume du matériau NiMnSn.

On prend :

$P_4=V_0=347.383$ u.a

$a_0= \sqrt[3]{(4*V_0)} =11.158$ u.a

$B=P_2*147.031*100=104.097$ GPa

$B'=P_3=4.3819$GPa

Tableau IV.6 : constante de réseau d'équilibre a_0, volume V_0, l'énergie E_0, le module structure B du composé semi-heusler NiMnSn [LSDA].

a_0[A°]	V_0[U.A]^3	B[GPa]	B'	E_0[Ry]
5.902	347.383	104.097	4.3819	-17697.388

La figure (IV.6) représente l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant Origin 8.0

Les courbes E = f(V) pour LDA et LSDA sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan:

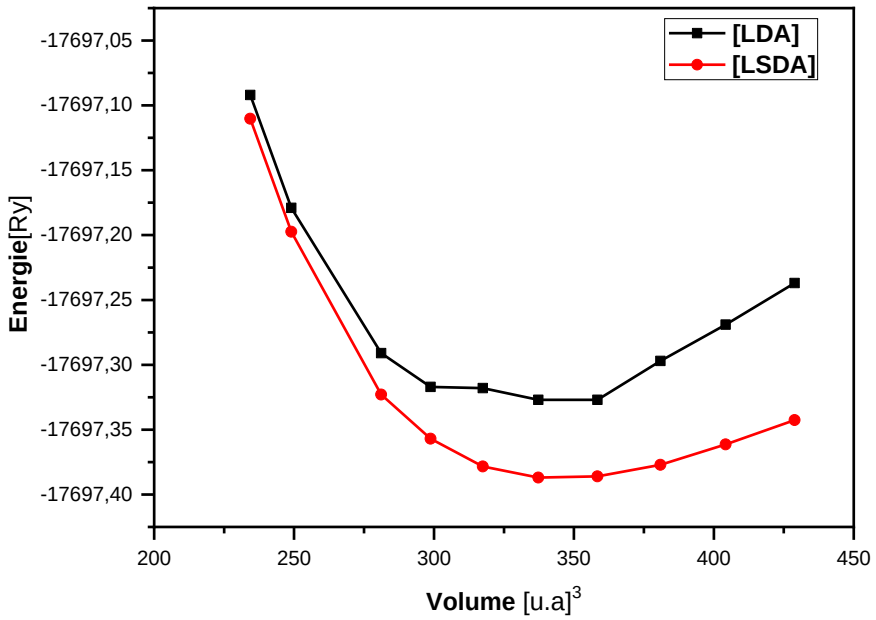


Figure IV.6 : Graphe représentant l'énergie totale en fonction du volume du matériau NiMnSn.

Nous avons calculé l'énergie totale du système NiMnSn en fonction du volume, pour les deux phases non magnétique LDA et magnétique LSDA (figure IV.6).

La phase la plus stable correspond à celle qui a une énergie totale la plus petite (comme les énergies sont négatives, il s`agit en fait de l`énergie la plus grande en valeur absolue). On remarque que les deux courbes sont superposées. D`après cette figure, nous constatons que NiMnSn est stable dans l`état non magnétique et l`état magnétique.

IV.6 Propriétés électroniques de NiMnSn

Dans le domaine de la physique, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k. L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges.

IV.6.1. Structure de Bandes

Les structures de bandes polarisées par spin, calculées selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à la constante de réseau à l'état d'équilibre, sont représentées dans les figures (Figure IV.7), (Figure IV.8), Ces spectres sont calculés pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA.

Energie de Fermi = 11.473 eV.

Le gap qui est l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de sauter de la bande de valence vers celle de conduction peut absorber des rayons.

Il existe deux gaps différents : gap directe qui présente le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace k, et le gap indirect qui présente le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace k [77,78].

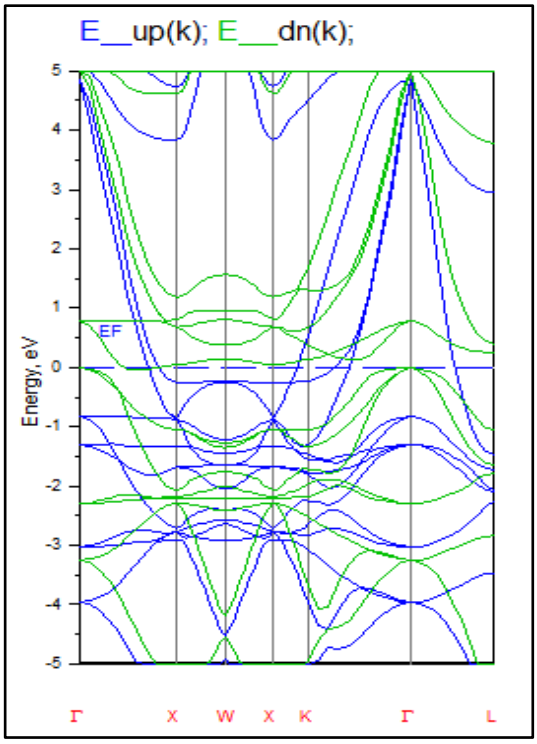
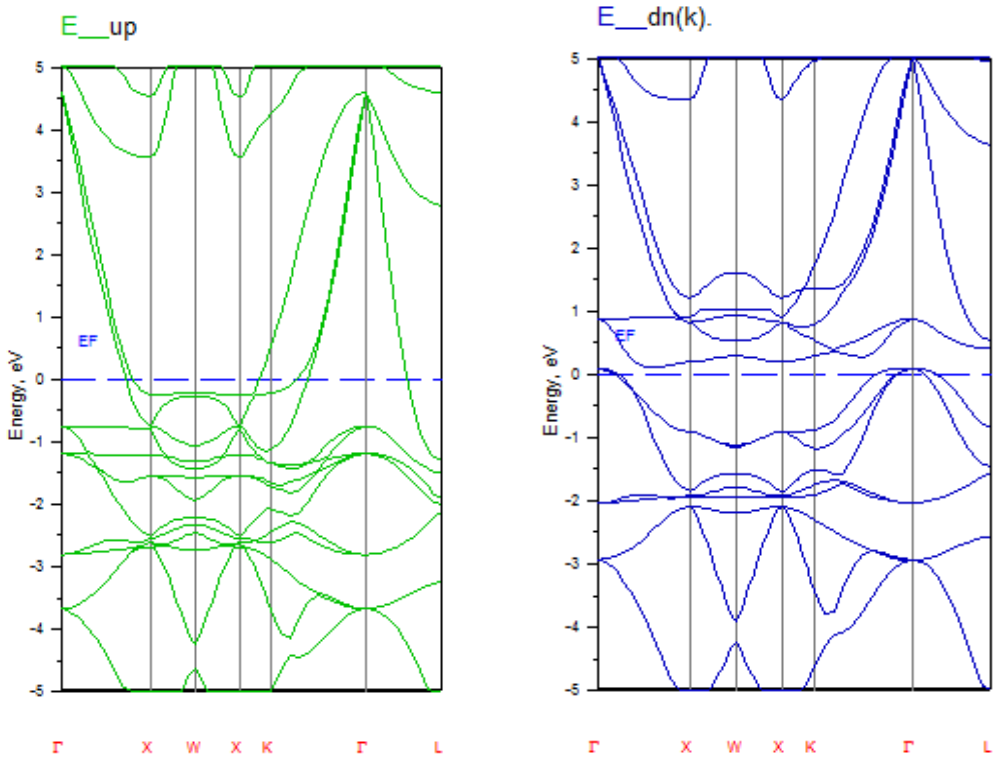


Figure IV.7 : Structure de bande du composé NiMnSn.



(a) (b)

Figures IV.8 : Structure de bande électronique du NiMnSn dans le cas spin up(a) et down(b).

Nous avons constaté que d'une part les structures de bande de spin minoritaires (down) et ce composé montre la présence d'un gap énergétique, donc spin-dn est semi-conducteur.

La valeur de gap =0.113 ev

D'autre part, la structure de bande de spin majoritaires (up) montrent un chevauchement entres les bandes de valence et de conduction (on peut remarquer l'absence du gap énergétique), alors le spin-up est conducteur.

De ce fait et d'après la classification de Coey (2002) on a vu que le matériaux (NiMnSn) a un aspect semi-métallique [79].

IV.6.2. Les propriétés de structure de bandes

Les propriétés de structure de bandes de NiMnSn ont été étudiées. Pour ce faire, les paramètres de maille à l'équilibre obtenus précédemment ont été utilisés, avec l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale (LDA)et (LSDA).

Les structures de bandes polarisées en spin ont ensuite été calculées, le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, pour la constante de réseau à l'équilibre. Sont représentées dans la figure (VI.8) et figure (VI.9) Ces spectres de structure de bandes ont été obtenus séparément pour les composantes de spin "up" et "down", en utilisant l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation).

L'analyse de la structure de bandes révèle que les états des bandes de conduction et de valence sont superposés, sans aucune bande interdite au niveau de Fermi. Cette absence de gap entre les bandes indique que le matériau étudié, la NiMnSn présente un comportement métallique. On observe pour le matériau, que la bande de valence est dominée par les états du métal de transition Mn-3d avec une faible contribution des états Ni-3d et Sn-5p.Au-dessus de l`énergie de Fermi.

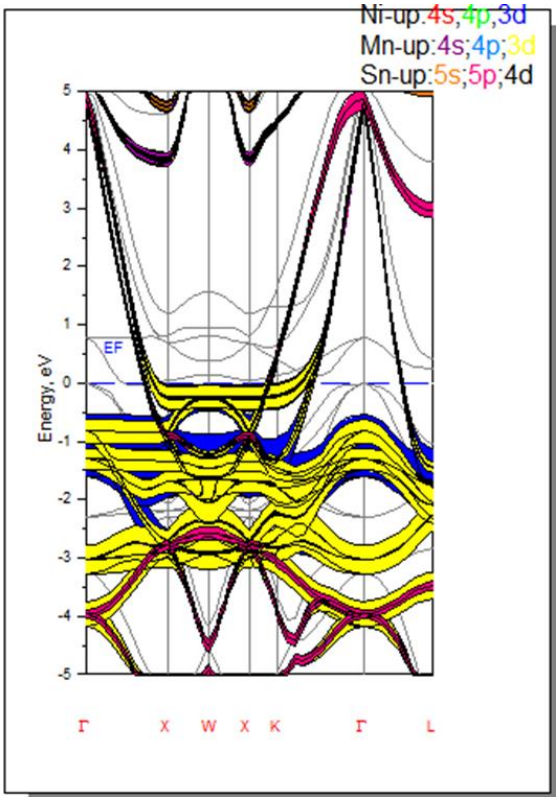


Figure IV.9 : Structure de bandes de NiMnSn spin up

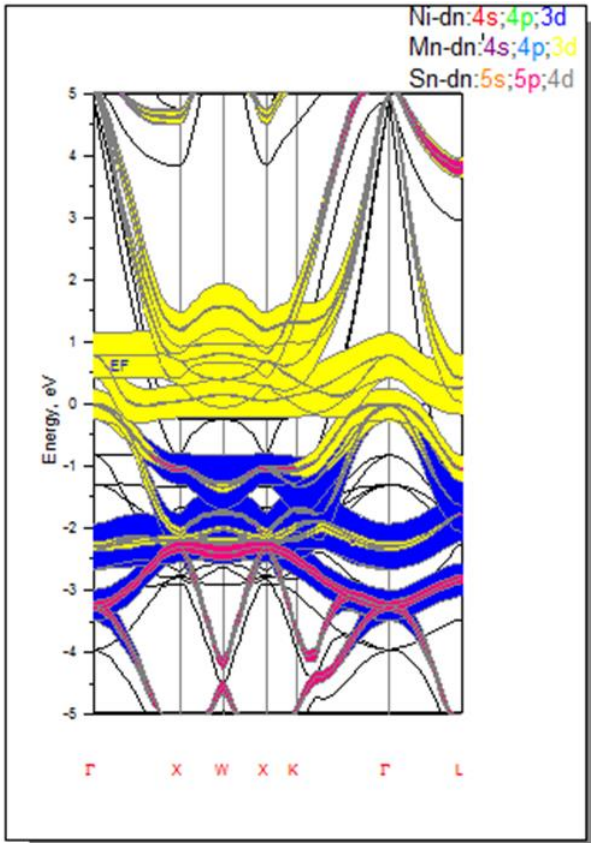


Figure IV.10 : Structure de bandes de NiMnSn spin down

IV.7 Propriétés magnétiques de NiMnSn

Afin d'optimiser les propriétés des matériaux étudiés, nous avons procédé à une série de calculs. Premièrement, nous avons coupé la nouveau valeur a_0 de 2%, puis nous l'avons augmentée de 2% par la suite. Nous avons répété ce processus de façon itérative.

En utilisant ces différentes valeurs de a_0, nous avons ensuite calculé le moment magnétique et le volume correspondants.

Les résultats de ces calculs sont présentés dans un tableau.

Tableau IV.7 : Variation de moment magnétique en fonction du volume

a_0[u.a]	M[µB]	V [u.a]^3
10.084	4.113	241.034
10.290	4.103	256.124
10.500	4.165	272.148
10.715	4.185	289.158
10.934	4.205	307.292
11.158	4.224	326.527
11.381	4.246	346.455
11.608	4.268	367.566
11.840	4,294	390.022
12.076	4.329	413.793
12.306	4.365	439.058

Les différentes mesures des moments magnétique en fonction du volume est représenté en la figure IV.10

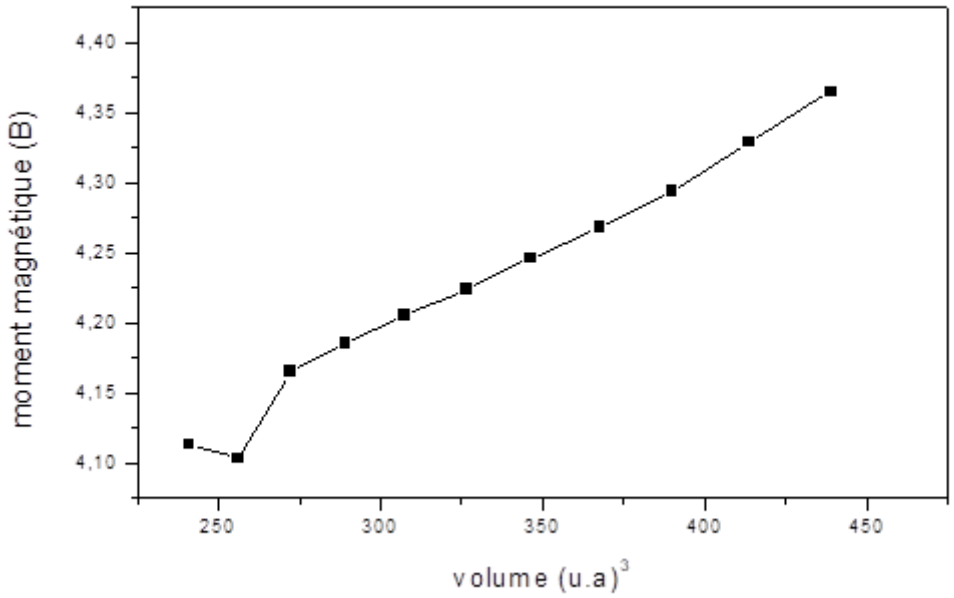


Figure IV.11 : La variation de Moment magnétique en fonction de volume.

IV.8 Simulation numérique de cycle réfrigération magnétique active AMR

Un calcul numérique de cycle de réfrigération magnétique a été effectué à travers de la résolution des équations de bilan. Pour ce faire, les équations de l'énergie sont considérées pour le fluide caloporteur et le matériau magnétocalorique afin de prédire les performances du système de réfrigération magnétique opérant auteur de la température ambiante. Les performances du cycle du réfrigérateur AMR sont étudiées numériquement en évaluant les paramètres, écart de température, puissance frigorifique de la source chaude et la puissance rejetée de la source chaude. Les données de la simulation numérique sont présentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV. 8 paramètre de simulation numérique

Grandeur physique	Valeur
Fréquence du cycle	1 Hz
Température de la source froide	286 K
Champ magnétique appliqué	2 T
Débit massique du fluide	0.010 kg/s

Pour déterminer la puissance froide Q_C, Nous avons applique une charge thermique à la source froide T_C=280 K.

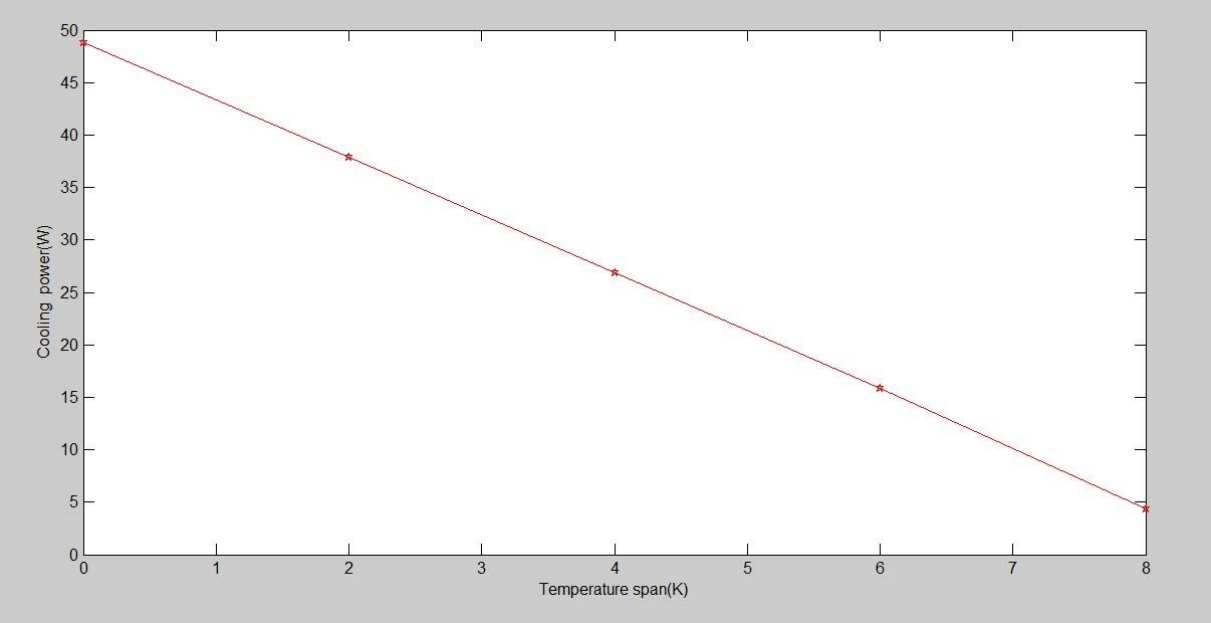


Figure IV.12 : l'évolution de la puissance froide Q_f en fonction de l'écart de puissance ΔT, pour une fréquence f=1Hz

Comme prévu, la courbe de La puissance frigorifique Q_f, qui représente la capacité de refroidissement d'un système, diminue de façon presque linéaire en fonction d'autres paramètres du système.

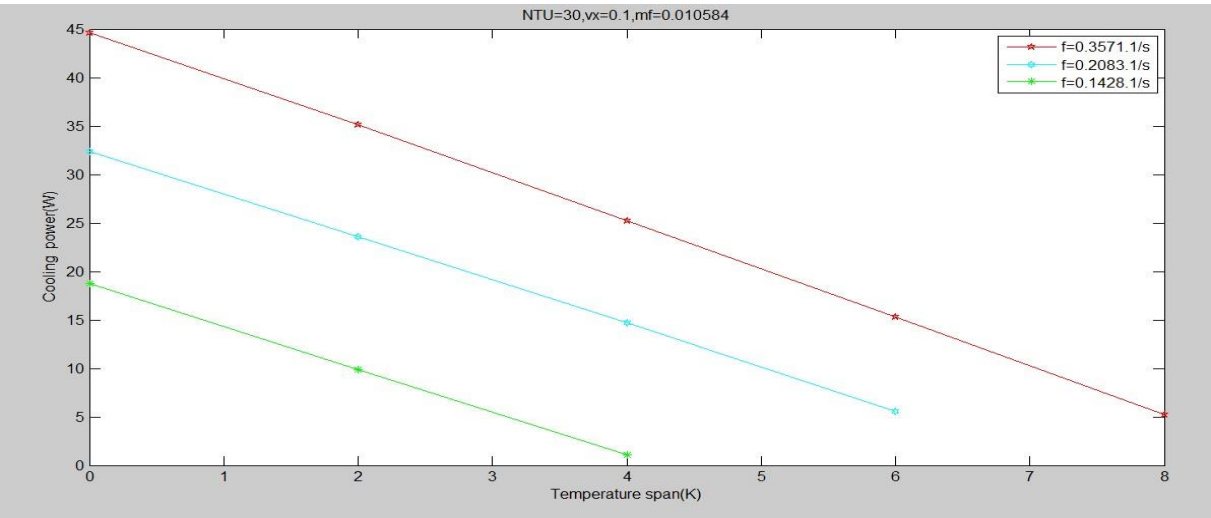


Figure IV.13 : la variation de puissance froide Q_C en fonction de l'écart de puissance pour des fréquences différentes.

On observe que la puissance frigorifique QC augmente lorsque la fréquence de fonctionnement du système augmente, mais diminue lorsque la fréquence diminue.

Autrement dit, il existe une relation de proportionnalité directe entre la puissance de refroidissement et la fréquence de fonctionnement du système. Une augmentation de la fréquence se traduit par une hausse de la puissance frigorifique, tandis qu'une diminution de la fréquence entraîne une baisse de cette puissance de refroidissement.

Dans la pratique cette propriété est la limite par les fuites du liquide colporteur, vu que les fuites augmentent avec l'augmentation de la fréquence.

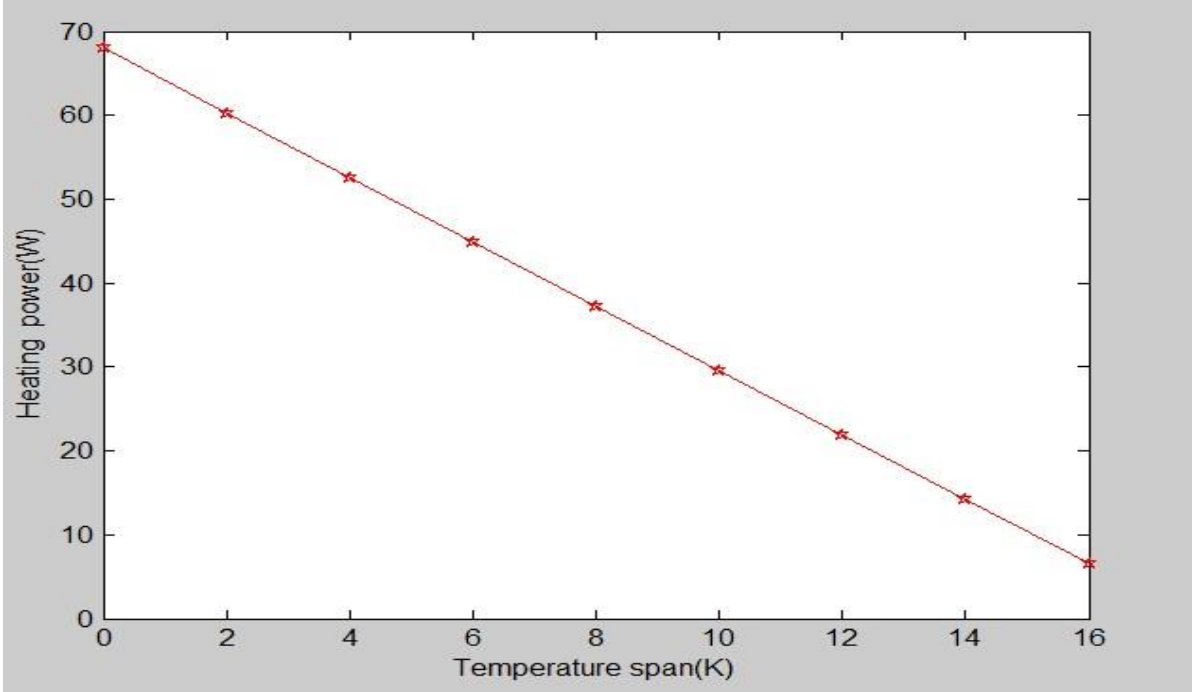


Figure IV.14 : représente la variation de la puissance chaude en fonction de l'écart de température.

on remarque que la puissance chaude décroit a fur et à mesure que l'écart de température augmente.

La puissance chaude est légèrement supérieure à la puissance froide pour la même fréquence.

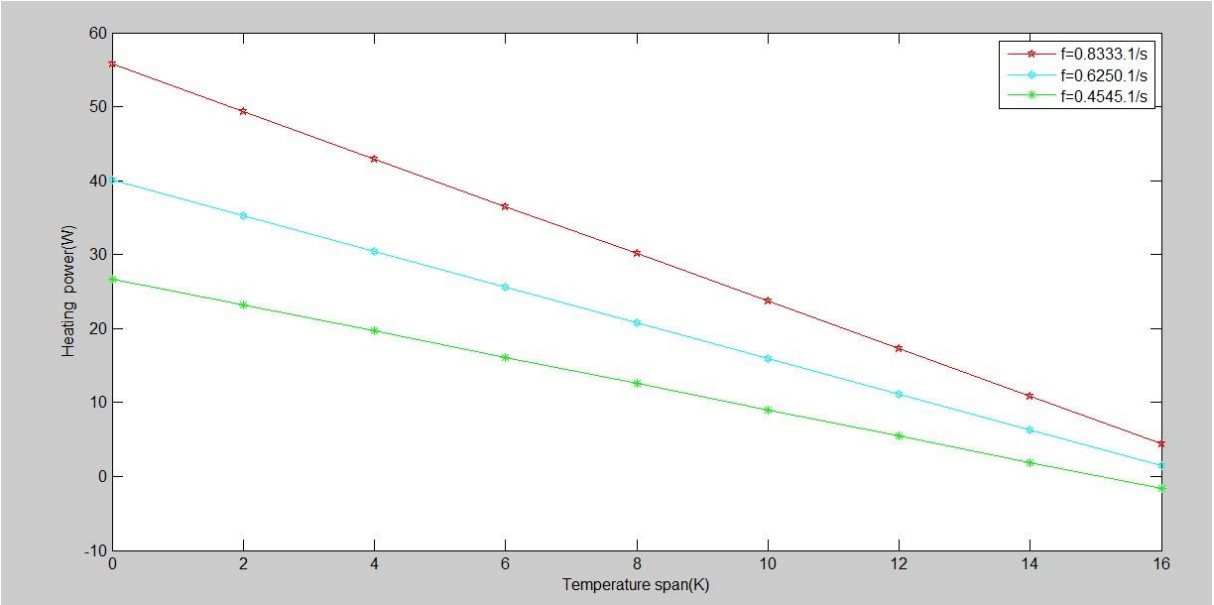


Figure IV.15 : la variation de la puissance chaude en fonction de l'écart de température pour des fréquences différentes

La figure IV.15 représente la variation de la puissance chaude en fonction de l'écart de température pour des fréquences différentes, on remarque que la courbe de puissance chaude se décale vers le haut lorsque la fréquence augmente et se décale vers le bas lorsque la fréquence diminue.

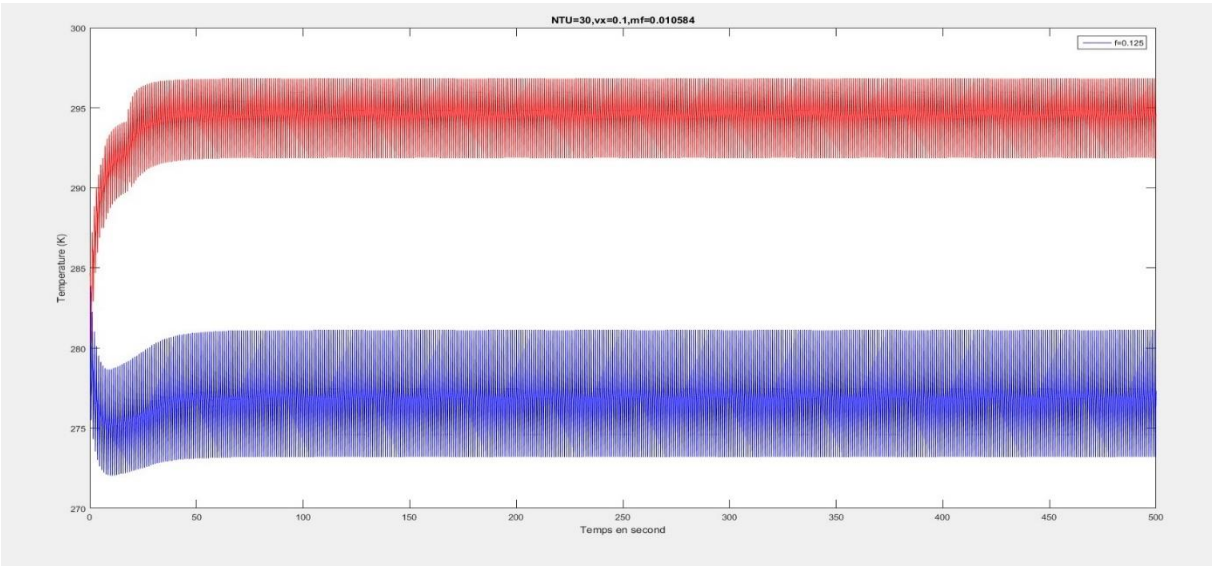


Figure IV.16 : l'évolution temporelle des températures aux extrémités du solide (f=1.25 Hz).

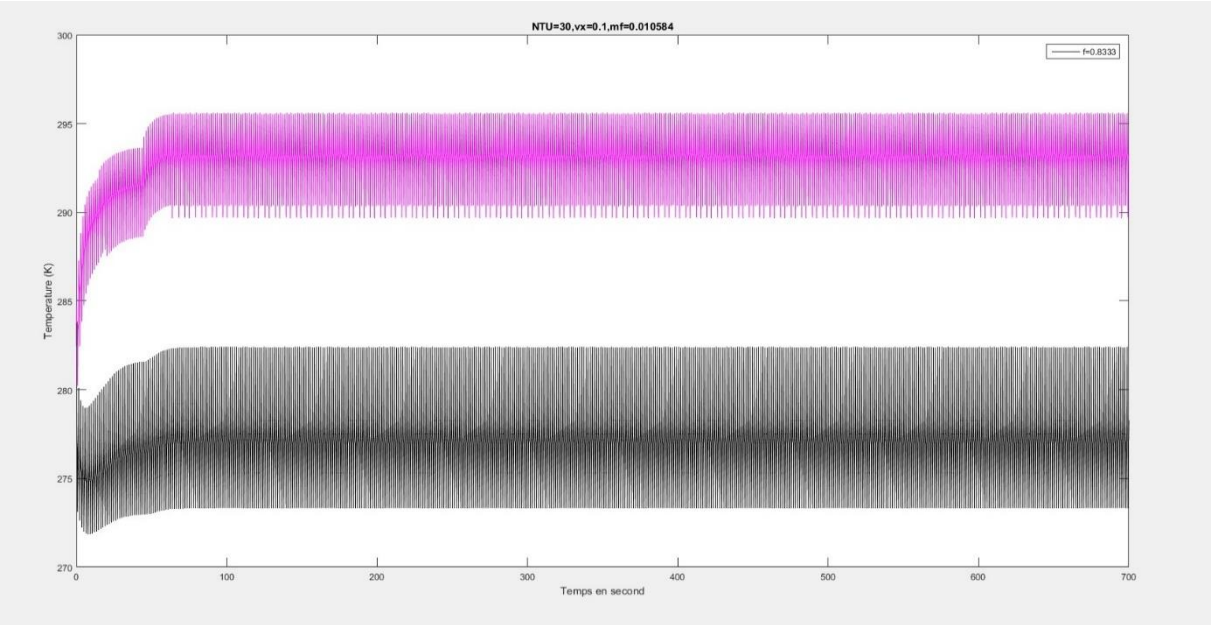


Figure IV.17 : l'évolution temporelle des températures aux extrémités du solide (f=0.625 Hz).

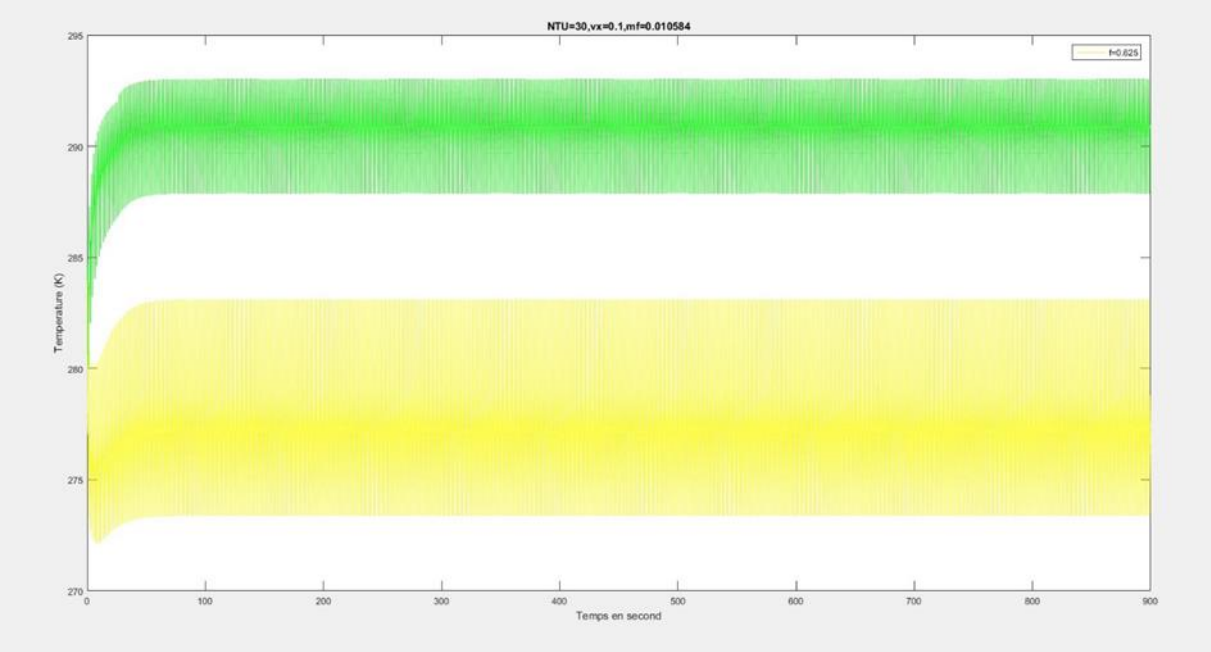


Figure IV.18 : l'évolution temporelle des températures aux extrémités du solide (f=0.625 Hz).

- Figure IV.16 on a pour f=1.25Hz

La température moyenne du solide au point x=0 devient égale à TS= 273K lorsque le régime permanant est atteint.

La température moyenne du solide au point x=L devient égale à TS= 292K lorsque le régime permanant est atteint.

- Figure IV.17 on a pour f=0.833Hz

La température moyenne du solide au point x=0 devient égale à TS= 273K lorsque le régime permanant est atteint.

La température moyenne du solide au point x=L devient égale à TS= 290K lorsque le régime permanant est atteint.

- Figure IV.18 on a pour f=0.625Hz

La température moyenne du solide au point x=0 devient égale à TS= 274K lorsque le régime permanant est atteint.

La température moyenne du solide au point x=L devient égale à TS= 290K lorsque le régime permanant est atteint.

En comparons les valeurs de l'écart de température obtenu pour chaque fréquence, on conclue que l'écart de température croit avec l'augmentation de la fréquence du cycle.

Conclusion générale

Dans ce travail, On a étudié la prédiction des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des Semi Heusler de type NiMnSn par l'approximation LDA et LSDA en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO) avec le code Mstudio Mindlab. Sous le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), dans le but d'exploiter ces caractéristiques dans la réfrigération magnétique.

Sur le plan structural, les semi Heusler de type NiMnSn possèdent une structure cubique à faces centrées (CFC), où les atomes de nickel (Ni), manganèse (Mn) et étain (Sn) occupent des positions spécifiques dans le réseau cristallin. Cette organisation spatiale précise influe sur les propriétés électroniques et magnétiques de ces matériaux.

Du point de vue électronique, les Semi Heusler peuvent présenter des propriétés de semi-conducteurs, de métaux ou de demi-métaux, en fonction de la combinaison spécifique des éléments et des paramètres structuraux. Les calculs prédictifs basés sur des méthodes théoriques, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de déterminer les bandes d'énergie électroniques et les niveaux de Fermi de ces matériaux.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, la méthode FP LMTO a permis de calculer le moment magnétique, les interactions d'échange et les structures magnétiques de composé NiMnSn. Ces résultats ont fourni des informations sur la propriété magnétique de matériaux et leur potentiel pour des applications dans le domaine de la spintronique.

Les résultats expérimentaux de la Paramètre de maille a_0, le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont on accord avec les résultats théoriques. La structure de bandes montre un gap direct (spin-dn) et un chevauchement (spin-up) dans les composés NiMnSn.

De cette étude, nous concluons que le composé NiMnSn est de semi-métaux. Les résultats expérimentaux confirment les résultats de cette recherche.

L'étude prédictive des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Semi Heusler de type NiMnSn à l'aide de la méthode FP LMTO a fourni des informations précieuses sur cette matériaux.

Références bibliographiques

[1] A. LEBOUC, F. ALLAB, J. FOURNIER et J. YONNET. [2005] La réfrigération magnétique autour de l'ambiante s'appuie sur l'effet magnétocalorique. Ses avantages économiques et environnementaux associés à son rendement énergétique en font un candidat de premier plan pour de nombreuses applications industriellesZhou GH, Xu XL, Liu Y (2010) Preservation technologies for fresh meat-A review. Meat Sci 86: 119-128.

[2] BROWN (G.V.). – Magnetic heat pumping near-room temperature. J. Appl. Phys., 47, 3673 (1976).

[3] Chiba, Younes Contribution á l'étude d'un réfrigérateur á régénération magnétique active opérant près de la température ambiante : considérations thermo fluides. École Nationale Polytechnique, Alger 2015

[4] 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.

[5] G. V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, J.Appl.Phys., 47 (1976) 3673-3680.

[6] Pal M (2014) Preservation of various foods. Ph.D. Lecture Note, Addis Ababa University, College of Veterinary Medicine and Agriculture, Debre Zeit, Ethiopia. pp.1-11.

[7] A.Tura and A. Rowe. Permanent magnet magnetic refrigerator design and experimental characterization. International J.

[8] 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.

[9] 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.

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

[11] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, and F.R. Deboer. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room temperature applications. Nature, 415 :150 151, 2002.

[12] 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.

[13] Chiba. Younes, Smaïli. Arezki Mahmed, Cyril. Balli, Mohamed. Sari, Osmann. International journal of refrigeration, Thermal investigations of an experimental active magnetic regenerative refrigerator operating near room temperature, 37 36-42,0140-7007,2014, Elsevier.

[14] 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.

[15] A.Tura and A. Rowe. Permanent magnet magnetic refrigerator design and experimental characterization. International J.

[16] E.Francisco, M. A. Blanco and G.Sanjurjo,Phys.Rev. B 63, (2001) 094107.

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

[18] K. A. GschneidnerJr, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol. Recent developments in magnetocaloric materials. Rep. Prog. Phys, 68.

[19] http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm,14,03,2024.

[20] 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.

[21] P. W. Egolf and S. Gama. The 5th international conference on magnetic refrigeration , [THERMAG] v, in grenob.

[22] Chiba, Younes, Sari, Osmann, Smaïli, Arezki, Mahmed, Cyril, Nikkola, Petri, Progress in Clean Energy, Volume 1: Analysis and Modeling, Experimental study of a multilayer active magnetic regenerator refrigerator-demonstrator 225-233, 3319167081, 2015 Springer International Publishing

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

[24] M. Boidin, L. Blocquaux, H. Touaïbia, and Z. Zemirli. Rapport principal ; Etude de la filière électricité électronique électroménager, Algérie 2004. Euro Développement Pme, Alger, Juin 2004.

[25] Chiba. Younes, Smaïli. Arezki, Sari. Osmann, Hu. Jin, Composite material based on LaFe (Co, Si) for active magnetic regenerator operating near room temperature, IREC2015 The Sixth International Renewable Energy Congress, 1-4,1479979473,2015.

[26] guet, G. Lin, and J. Chen. Eect of geometrical shape of the working substance gadolinium on the performance of a regenerative magnetic brayton refrigeration cycle. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 326 :103 107, 2013.

[27] Sahoo, R., Nayak, A.K., Suresh, K.G., Nigam, A.K., 2012. Structural, magnetic, magnetocaloric and magnetotransport properties in Ge doped Ni–Mn–Sb Heusler alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324, 1267–1271.

[28] Liu, Y., Zhang, X., Xing, D., Shen, H., Chen, D., Liu, J., Sun, J., 2014. Magnetocaloric effect (MCE) in melt-extracted Ni–Mn–Ga–Fe Heusler microwires. Journal of Alloys and Compounds 616, 184–188.

[29] Kim, Y., Kim, E.J., Choi, K., Han, W.B., Kim, H.-S., Shon, Y., Yoon, C.S., 2014. Room-temperature magnetocaloric effect of Ni–Co–Mn–Al Heusler alloys. Journal of Alloys and Compounds 616, 66–70.

[30] Caballero-Flores, R., González-Legarreta, L., Rosa, W.O., Sánchez, T., Prida, V.M., Escoda, Ll., Suñol, J.J., Batdalov, A.B., Aliev, A.M., Koledov, V.V., Shavrov, V.G., Hernando, B., 2015. Magnetocaloric effect, magnetostructural and magnetic phase transformations in Ni50.3Mn36.5Sn13.2 Heusler alloy ribbons. Journal of Alloys and Compounds 629, 332–342.

[31] Arumugam, S., Devarajan, U., Esakki Muthu, S., Singh, S., Thiyagarajan, R., Raja, M.M., Rama Rao, N.V., Banerjee, A., 2017. Structural, transport, magnetic, magnetocaloric properties and critical analysis of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 442, 460–467.

[32] Ghosh, S., Ghosh, A., Mandal, K., 2018. Reversible magnetocaloric effect and critical exponent analysis in Mn-Fe-Ni-Sn Heusler alloys. Journal of Alloys and Compounds 746, 200–205.

[33]

[34] Pfeuffer, L., Lemke, J., Shayanfar, N., Riegg, S., Koch, D., Taubel, A., Scheibel, F., Kani, N.A., Adabifiroozjaei, E., Molina-Luna, L., Skokov, K.P., Gutfleisch, O., 2021. Microstructure engineering of metamagnetic Ni-Mn-based Heusler compounds by

Fe-doping: A roadmap towards excellent cyclic stability combined with large elastocaloric and magnetocaloric effects. Acta Materialia 221, 117390.

[35] Ouyang, J., Tian, Y., Xiao, H., Zhang, Y., 2021. Magnetic properties, martensitic transformations and magnetocaloric performances in Ni44Mn45-xFexSn11 (x = 0–3) Heusler alloys. Materials Chemistry and Physics 273, 125150.

[36] Ahmad, A., Mitra, S., Srivastava, S.K., Das, A.K., 2021. Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe2CoAl Heusler nanoalloy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 540, 168449.

[37] Zheng, T., Liu, K., Chen, H., Wang, C., 2022. Large magnetocaloric and magnetoresistance effects during martensitic transformation in Heusler-type Ni44Co6Mn37In13 alloy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 563, 170034.

[38] Li, F., Zhao, D., Liu, J., Kamantsev, A., Dilmieva, E., Koshkid'ko, Y., Zhu, C., Ma, L., Zhen, C., Hou, D., 2023. Entropy change of magnetostructural transformation and magnetocaloric properties in a Ni50Mn18.5Ga25Cu6.5 Heusler alloy. Materials Research Bulletin 158, 112050.

[39] Hennel, M., Galdun, L., Džubinská, A., Reiffers, M., Varga, R., 2023. High efficiency direct magnetocaloric effect in Heusler NiMnGa microwire at low magnetic fields. Journal of Alloys and Compounds 960, 170621.

[40] Archana, R., Kavita, S., Ramakrishna, V.V., Kumar, V.S., Bhatt, P., Yusuf, S.M., Gopalan, R., 2023. Successive, overlapping transitions and magnetocaloric effect in Te doped Ni-Mn-Sn Heusler alloys. Journal of Alloys and Compounds 947, 169434.

[41] Sivaprakash, P., Kim, I., Divya, S., Hajra, S., Oh, T.H., Esakki Muthu, S., 2023. Influence of non-magnetic Cu on structural, magnetic and magnetocaloric properties on NiMnIn bulk Heusler alloys. Materials Science and Engineering: B 297, 116760.

[42] Dong, J., Liu, Z., Si, X., Zhou, T., Lin, J., Liu, Y., 2023. Martensitic transformation and magnetocaloric effect of Cr-doped Mn–Ni–Fe–Ti all-d-metal Heusler alloys near room temperature. Solid State Communications 362, 115099.

[43] Norouzi-Inallu, M., Ghotbi Varzaneh, A., Kameli, P., Ullakko, K., Chernenko, V., Hosoda, H., Salazar, D., 2023. Transformation Behavior and Inverse Magnetocaloric Effect in $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3-x}Ge_x$ Melt-Spun Ribbons (preprint). SSRN.

[44] Song, B.-Y., Han, Y.-Q., Gao, L., Cheng, J., Liu, C.-L., Huang, J.-H., 2023. Magnetocaloric effect and phase transformation of LaFe11.0M0.5Si1.5 (M = Cu, Ni, Mg) alloys. Journal of Alloys and Compounds 965, 171365.

[45] Datta, A., Mazumdar, D., Banerjee, S., Das, I., 2024. Magnetic, magnetocaloric and critical behavior studies in Heusler compounds Co2-xCr1+xAl. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 591, 171743.

[46] Khan, A.N., Díaz-García, Á., Moreno-Ramírez, L.M., Law, J.Y., Franco, V., 2024. Tunable magnetocaloric effect towards cryogenic range by varying Mn:Ni ratio in all-d-metal Ni(Co)-Mn-Ti Heusler alloys. Journal of Alloys and Compounds 973, 172938.

[47] Murugan, K., Karunakaran, M., Kavita, S., Paulraj, S., Banerjee, R., Venugopal, K., 2024. Unconventional critical behavior in room temperature magnetocaloric material: Fe30Cr45V25 all d-metal Heusler alloy. Journal of Solid State Chemistry 124602.

[48] [50]Li, F., Zhao, D., Liu, J., Kamantsev, A., Dilmieva, E., Koshkid'ko, Y., Zhu, C., Ma, L., Zhen, C.,Hou, D., 2023. Entropy change of magnetostructural transformation and magnetocaloric properties in a Ni50Mn18.5Ga25Cu6.5 Heusler alloy. Materials Research Bulletin 158, 112050.

[49] Pfeuffer, L., Lemke, J., Shayanfar, N., Riegg, S., Koch, D., Taubel, A., Scheibel, F., Kani, N.A., Adabifiroozjaei, E., Molina-Luna, L., Skokov, K.P., Gutfleisch, O., 2021. Microstructure engineering of metamagnetic Ni-Mn-based Heusler compounds by Fe-doping: A roadmap towards excellent cyclic stability combined with large elastocaloric and magnetocaloric effects.Acta Materialia 221, 117390.

[50] Chiba. Younes, Marif. Yacine, Boukaoud. Abdelali, Sebbar. Djemel ; Performance Enhancement of a Magnetic Refrigeration Device based on TiO 2 used as Secondary Fluid, 2019 7th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)
1-4 172815152X. 2019

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

[60] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)

[61] B. R. Judd and I. Lindgren, Phys. Rev. 122, 1802 (1961).

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

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

[64] Eriksen, D., Engelbrecht, K., Bahl, C.R.H., Bjørk, R., Nielsen, K.K., 2016. Effects of flow balancing on active magnetic regenerator performance. Applied Thermal Engineering 103, 1–8.

[65] Eriksen, D., Engelbrecht, K., Bahl, C.R.H., Bjørk, R., Nielsen, K.K., Insinga, A.R., Pryds, N., 2015. Design and experimental tests of a rotary active magnetic regenerator prototype. International Journal of Refrigeration 58, 14–21.

[66] Fortkamp, F.P., Eriksen, D., Engelbrecht, K., Bahl, C.R.H., Lozano, J.A., Barbosa, J.R., 2018. Experimental investigation of different fluid flow profiles in a rotary multi-bed active magnetic regenerator device. International Journal of Refrigeration 91, 46–54.

[67] Masche, M., Liang, J., Dall'Olio, S., Engelbrecht, K., Bahl, C.R.H., 2021. Performance analysis of a high-efficiency multi-bed active magnetic regenerator device. Applied Thermal Engineering 199, 117569.

[68] Kim, E., Kang, K.H., Yoon, C.S., 2021. Mn Fe5−Si3 for active magnetic regenerative refrigeration at room temperature. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 530, 167952.

[69] Lionte, S., Risser, M., Muller, C., 2021. A 15kW magnetocaloric proof-of-concept unit: Initial development and first experimental results. International Journal of Refrigeration 122, 256–265.

[70] Plait, A., De Larochelambert, T., Giurgea, S., Espanet, C., 2022. Experimental validation of a multiphysics modeling for a magnetocaloric bench. Applied Thermal Engineering 211, 118415.

[71] Masche, M., Liang, J., Engelbrecht, K., Bahl, C.R.H., 2022b. Improving magnetic cooling efficiency and pulldown by varying flow profiles. Applied Thermal Engineering 215, 118945.

[72] Bocanegra, J.A., Scarpa, F., Bianco, V., Tagliafico, L.A., 2023. The effect of dead volumes on the performance of magnetic refrigerators. International Journal of Refrigeration 151, 26–38.

[73]] Li, F., Zhao, D., Liu, J., Kamantsev, A., Dilmieva, E., Koshkid'ko, Y., Zhu, C., Ma, L., Zhen, C., Hou, D., 2023. Entropy change of magnetostructural transformation and magnetocaloric properties in a Ni50Mn18.5Ga25Cu6.5 Heusler alloy. Materials Research Bulletin 158, 112050.

[74] Pfeuffer, L., Lemke, J., Shayanfar, N., Riegg, S., Koch, D., Taubel, A., Scheibel, F., Kani, N.A., Adabifiroozjaei, E., Molina-Luna, L., Skokov, K.P., Gutfleisch, O., 2021. Microstructure engineering of metamagnetic Ni-Mn-based Heusler compounds by Fe-doping: A roadmap towards excellent cyclic stability combined with large elastocaloric and magnetocaloric effects.Acta Materialia 221, 117390.

[75] guet, G. Lin, and J. Chen. Eect of geometrical shape of the working substance gadolinium on the performance of a regenerative magnetic brayton refrigeration cycle. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 326 :103 107, 2013.

[76] Hirohta A et al 2006 Curr. Opin. Solid State mater. Sci. 1093.

[77] V.Fock, Z. Phys.61,126(1930) ;62.795(1930).

[78] B.yamina, Mémoire de Magister. Université batna (2008).

[79] J M D Coey and M Venkatesan J.Appl.phys.91 8345(2002).