REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DU LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master

Filière : **Génie mécanique**

Spécialité : **Génie Climatique**

ETUDE D'UN SYSTEM DE REFRIGERATION PROPRE :

FROID MAGNETIQUE

Présentés par :

- Tahraoui Hadjer
- Dabouri Meryem

Encadrés par :

Dr. Chiba Younes

Dr. Boudoukani Meriem

Promotion 2020/2021

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant de nous avoir aidé à réaliser ce modeste travail.*

*Nous remercions très chaleureusement notre encadreur Dr **CHIBA Younes**, maitre conférence a l'Université de médéa et le Dr **BOUDOUKHANI Meriem** , Docteur a l'Université de médéa qui n'avons ménagé aucun effort pour que ce mémoire puisse voire le jour. Nous lui exprimons notre gratitude de nous avoir dirigé, encouragé et sur tout aidé afin de réaliser ce travail.*

*Nous remercions les membres du jury, Monsieur **ZIRARI Mounir** et Mme **AMARI Malika**, Docteur à l'Université de médéa Pour avoir accepté faire partie de ce jury et l'honneur qu'il nous accord à l'évaluation et l'expertise de ce mémoire.*

*Mes gratitudes vont également a Dr **AMARI. M** Docteur a l'Université de médéa qui a contribué a la formation en modélisation et programmation avec le code Castep Material Studio et MStudio Mindlab.*

Nous remercions tous les enseignants de notre cursus universitaire qui ont contribué à notre formation.

Nous remercions tous les travailleurs de laboratoire chimie 5 de la faculté des sciences technologie.

Enfin, il nous serait difficile d'omettre de remercier tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin à ce travail. Qu'ils trouvent dans ces quelques lignes l'expression de nos sincères remerciements.

DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

A mes parents qui n'ont jamais cessé de ménager leurs Efforts Pour atteindre ce niveau. Leurs sacrifices, conseils Et patience, compréhension et encouragements

A toutes et tous, ceux qui étaient la pour moi, avec leur Présence et appui

Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes Remerciements.

A ma grande famille, grande et petite.

A mes amis.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père NACER

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui na jamais dit non à mes exigences et n'a épargné aucune effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère HAFIDHA

A ma chère sœur CHAHRA qui toujours m'encourager durant cette période d'étude et A mon frère BENYOUCEF

A mon adorable, la petite MICHA

A mon binôme MERYEM

A toute personne qui occupe une place dans mon cœur A, S, M et ceux qui ont partage avec moi taus les moments d'émotion lors la réalisation de ce travail et mes proches.

RESUME

ملخص

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

النمذجة الرقمية CASTEP و كدلك MStudio Mandlebهما البرنامجان المستخدمان للنمذجة وتحسين الخصائص الهيكلية ، الميكانيكية والمغناطيسية لخلية تقليدية لنظام جهاز التبريد المغناطيسي ، ويستند هذا البرنامج على ميكانيك الكم.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تطوير أدوات الحساب والتحليل والتحسين لدراسة وتصميم أنظمة التبريد المغناطيسي حيث سمحت لنا النتائج المتنبئات التي تم الحصول عليها في دراسة الخصائص المغناطيسية والهيكلية للسبائك الثلاثية **(NiCr@Sn)** بالقول أن الهيكل في الحالة المغناطيسية أكثر استقرارًا؛ هذا يجعل هذه المادة مرشحًا جيدًا للتطبيقات المختلفة.

الكلمات المفتاحية

التبريد المغناطيسي - نصف سبيكة Half Heusler -النمذجة الرقمية - نظرية الكثافة الوظيفية

Résumé

Ces dernières années, la réfrigération magnétique a suscité un intérêt considérable en raison de son efficacité énergétique élevée et de sa capacité à éliminer les gaz à effet de serre. L'effet magnétique est une propriété intrinsèque d'un matériau magnétique qui se traduit par une variation réversible de la température du matériau sous l'influence d'un champ magnétique externe.

La modélisation numérique en utilisant le code CASTEP et MStudio Mandleb sont les deux programmes utilisés pour modéliser, optimiser et améliorer les propriétés structurelles, thermiques et magnétiques d'une cellule conventionnelle ou prémitive pour un système de dispositif de réfrigération magnétique, dont ce programme est basé sur la mécanique quantique.

L'objectif de cette étude est de développer des outils de calcul, d'analyse et d'optimisation pour étudier et concevoir des systèmes de refroidissement magnétique. Et les résultats prédictifs obtenus montrent des propriétés magnétiques et structurelles des alliages ternaires (NiCr@Sn), de même ; nous ont permis de dire que la structure dans l'état magnétique est stable; Cela fait de ce matériau un bon candidat pour diverses applications.

Mots Clés

Froid magnétique - alliage demi Heusler - modélisation numérique – densité fonctionnelle

ABSTRACT

In recent years, magnetic refrigeration has gained considerable interest due to its high energy efficiency and ability to remove greenhouse gases. Magnetic effect is an intrinsic property of a magnetic material which results in a reversible variation in the temperature of the material under the influence of an external magnetic field.

Numerical modeling using the CASTEP and MStudio Mandleb code are the two programs used to model, optimize and improve the structural, thermal and magnetic properties of a conventional or premitive cell for a magnetic refrigeration device system, on which this program is based on quantum mechanics.

The objective of this study is to develop calculation, analysis and optimization tools to study and design magnetic cooling systems. And the predictive results obtained show magnetic and structural properties of ternary alloys (NiCr@Sn), likewise; allowed us to say that the structure in the magnetic state is stable; This makes this material a good candidate for various applications.

Keywords

Magnetic cold - Half Heusler alloy - Numerical modeling - functional density

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

CHAPITRE I : Aperçu bibliographique

N=°		Page
FIGURE I.I	Comparaison des performances de différentes technologies de réfrigération	**01**
FIGURE I.2	Comparaison entre réfrigération magnétique et réfrigération conventionnelle	**02**
FIGURE I.3	Variation de la température adiabatique et de l'entropie magnétique pour un champ variant de B=0 à B>0	**03**
FIGURE I.4	Démonstrateur de NASA réalisé par Brown et son équipe	**06**
FIGURE I.5	Démonstrateur de RM développé récemment par Astronautics	**06**
FIGURE I.6	Démonstrateur de RM développé par Chubu Electric/Toshiba	**06**
FIGURE I.7	Nouveau démonstrateur de RM d éveloppé par university of Victoria	**07**
FIGURE I.8	Démonstrateur de RM de G2Elab	**07**
FIGURE I.9	Démonstrateur de RM de la societé Cooltech applications	**07**
FIGURE I.10	Démonstrateur de RM rotatif développé par HES-SO	**08**
FIGURE I.11	Démonstrateur de RM linéaire par HES-SO en 2010 Cristal -1	**08**
FIGURE I.12	Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2012	**08**
FIGURE I.13	Effet magnétocalorique .les flèches le matériau symbolisent l'orientation des moments magnétiques	**09**
FIGURE I.14	Les cycles de la réfrigération magnétique de Brayton	**11**
FIGURE I.15	Les cycles de la réfrigération magnétique d'Ericsson	**11**

FIGURE I.16	Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ(a) de l'alliage Heusler X2YZ(b)	**17**
FIGURE I.17	La structure Zinc et leurs relations avec la structure semi-Heusler	**18**
FIGURE I.18	Classification des matériaux magnétiques	**19**
FIGURE I.19	Illustration schématique de l'orogine du gap dans le canal Spin down dans les alliages demi-Heusler	**19**

CHAPITRE II: Matériels & Méthodes

FIGURE II.1	Structure de l'acide Nitrique HNO3	**22**
FIGURE II.2	Représentation du tableau périodique	**23**
FIGURE II.3	Structure de Nickel	**25**
FIGURE II.4	Structure de Chrome	**26**
FIGURE II.5	Structure de d'étain	**28**
FIGURE II.6	Agitateur magnétique	**29**
FIGURE II.7	Balance électrique	**29**
FIGURE II.8	Four électrique	**29**
FIGURE II.9		**30**
FIGURE II.10	Organigramme de formation des composés NiCr@Sn	**31**
FIGURE II.11	Appareil de préparation des pastilles	**32**
FIGURE II.12	Les composés de NiCr@Sn sous forme des pastilles	**32**
FIGURE II.13	Spectrophotomètre infrarouges à transformé de Fourier	**33**

	(Fermé et ouverte)	
FIGURE II.14	Modélisation numérique du composé NiCr@Sn par CASTEP	**35**
FIGURE II.15	Organigramme représente les différentes étapes de calcul	**37**
FIGURE II.16	Fenêtre de dialogue M studio Mindlab	**39**

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

FIGURE III.1	Tableau périodique des éléments	48
FIGURE III.2	La structure Heusler ternaire	49
FIGURE III.3	La structure Heusler ternaire NiCr@Sn	49
FIGURE III.4	Convergence de l'énergie totale de NiCr@Sn en fonction de l'énergie de coupure (E cut-off) pour K-points (10×10×10)	52
FIGURE III.5	Convergence de l'énergie totale de NiCr@Sn en fonction du nombre de K-points pour E cut-off =200 Ev	53
FIGURE III.6	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par les approximations GGA du premier type	57
FIGURE III.7	La variation de moment magnétique en fonction de la température	59
FIGURE III.8	Structure de bande du composé NiCr@Sn	60
FIGURE III.9	La densité d'états électroniques du composé NiCr@Sn	61
FIGUREIII.10	variation de la partie réelle de la fonction ε'(w) en fonction de l'énergie de photon du composé NiCr@Sn	62

FIGUREIII.11	variation de la partie imaginaire de la fonction ε''(w) en fonction de l'énergie de photon du composé NiCr@Sn	62
FIGUREIII.12	variation de l'énergie d'électron en fonction de la fréquence De cette figure qu'on peut confirmer l'énergie du Gap	63
FIGUREIII.13	Spectre infrarouge de Sn pur	63
FIGUREIII.14	Spectre infrarouge de NiCr pur	64
FIGUREIII.15	Spectre infrarouge de NiCr@Sn	64

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Aperçu bibliographique

N=°		Page
Tableau I.1	Principaux démonstrateur de réfrigération magnétique	**05**
Tableau I.2	Différentes types d'occupation des sites non équivalents dans la structure de type C1b	**18**

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1	Différentes propriétés du Nickel (Ni_{28})	**24**
Tableau II.2	Différentes propriétés du Chrome (Cr_{24})	**25**
Tableau II.3	Différentes propriétés du d'étain (Sn_{50})	**28**

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Tableau III.1	Constante de la maille, groupe d'espace, nombre atomique	**49**
Tableau III.2	paramètres d'entrée pour le composé NiCr@Sn: Constante de la maille, groupe d'espace, numéro atomique et l'état de valence	**50**
Tableau III.3	Variation de l'énergie E en fonction de E_{cutoff}	**51**
Tableau III.4	Variation de l'énergie E en fonction de K_{Point}	**53**
Tableau III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume	**56**
Tableau III.6	Variation de moment magnétique en fonction de température	**58**

Liste des symboles et abréviations

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

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles et abréviation

Introduction génerale……..…01

Chapitre I : Aperçu bibliographique

I.1Introduction ……04
I.2 : Historique de la réfrigération magnétique ……...04
I.3 : Les démonstrateurs de la réfrigération magnétique……..07
I.4 : Autres Démonstrateurs ……09
I.5: Effet magnétocalorique « EMC » ……09
I.6 : Matériaux à effet magnétocalorique ……09
I.7 Cycles de réfrigération magnétique ……...10
I.7.1 : Cycle magnétique de Brayton ……...10
I.7.2 : Cycle magnétique d'Ericsson ……11
I.8 : Critères de sélection de réfrigérant magnétique ……12
I.9 : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) ……..13
I.10: Différents types de fonctionnelles……14
I.10.1 :L'approximation de la densité locale (LDA) ……14
I.10.2 : L'approximation de la densité de spin locale (LSDA) ……15
I.10.3 :L'approximation du gradient généralisé (GGA)……15
I.11: Succès de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT ……16
I.12 : Les alliages d'Heusler……16

I.12.1 Définition ……..16
I.12.2: Les alliages Half-Heusler…….……16
I.12.3: Structure cristalline…….....17
I.13: Relation de magnétisme et les alliages d'Heusler……...18
I.13.1: Différentes formes de magnétisme……...18
I.13.2: Origine du gap dans les alliages demi-Heusler …….....19
I.13.3: Rôle de l'élément *s-p* dans les alliages demi-Heusler ……20
I.14: Conclusion ……..21

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Introduction ……....22

II.2 Matériels et méthodes ……22

- Réactifs:
- Matériaux ……23

1- Présentation du tableau périodique ……23

- Propriétés des éléments ……...…24
- ❖ Le Nickel (Ni_{28})……..25
- ❖ Le Chrome (Cr_{24}) ……25
- ❖ L'Etain (Sn_{50}) ……27
- Appareillage ……29

II.3: Protocole Expérimentale……30

II.4 : Préparation des pastilles……..……32

II.5: Caractéristiques par FT-IR …….….33

II.6. Caractérisation des propriétés magnétiques, thermiques et optiques …….…….33

II.6.1 : Simulation Numérique …….. .33

II.6.2: Code CASTEP "Cambridge Serial Total Energy Package " ……...34

II.6.2.1: Présentation du code CASTEP……..34

II.6.2.2 : Optimisation géométrique ……35

II.6.2.3 : Méthode de Calcul ……...35

II.7 Le code de calcul utilisé dans notre approche (Mstudio Mindlab)……..…38

II.7.1 Définition de Mstudio Mindlab ……...38

II.7.2 Ensemble des propriétés calculées par Mstudio Mindlab ……..…38

II.7.3 Avantage et inconvénients de la méthode LMTO ……...40

II.8: Conclusion……41

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction ……..48

III.2 Applications aux alliages ternaires: …… 48

III.2.1 Etude des propriétés structurales de (Ni28Cr24Sn50) à différentes…… …. 49
pressions

III.2.2. La structure cristalline …… 49

III.2.3. Les Propriétés Structurales ……. 49

III.3 Détaille de calcul …… 50

III.4 Paramètre d'entrée…… 50.

III.5 Convergence des paramètres E cut-off et K-points …….. 51.

III.5.1 Convergence de E cut-off ……..51

III.5.2 Convergence de K-points ……..52

III.6 Optimisation de NiCr@Sn …… 54

III.6.1 Utilisation de M Studio …… 54

III.7 Proprieties magnétique ……58

III.8 Proprieties éléctronique……60

III.8.1 Gap énergitique …… ……60

III.8.2 : propriété optique……61

III.8.3 : Fonction diélectrique ……63

III.9 : Caractérisation des composés NiCr@Sn par la spectroscopie Infrarouge ……63

III.10 Conclusion ……65

Conclusion génerale ……66

References bibliographiques

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Au total, la production de froid représente près de 15% de la consommation électrique mondiale et son utilisation ne cesse de croître dans les pays développés. Elle représente 20% de la consommation électrique aux États-Unis et jusqu'à 25% au Japon [Coulomb, 2010]. La technologie la plus utilisée à l'heure actuelle est celle du réfrigérateur à compression. Elle est basée sur le changement de phase (liquide/gaz). . Cette technologie est utilisée depuis sa mise au point en 1835 par Perkins [Perkins, 1835], qui réalisa un réfrigérateur basé sur la compression/détente d'éther éthylique [Thévenot, 1978]. Trois fluides frigorigènes s'imposent à cette époque : le dioxyde de carbone, l'ammoniac et le dioxyde de souffre.

Par la suite les chimistes ont proposé les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydro- chlorofluoro- carbures (HCFC) comme fluides frigorigènes en raison de leur absence de toxicité et de leur facilité de manipulation (car ininflammables). Ces fluides ont été utilisés pendant près de 60 ans jusqu'à ce que leur responsabilité dans la destruction de la couche d'ozone soit établie 1. La production et l'utilisation (pour l'entretien et la maintenance) des CFC a donc été interdite au 1er janvier 2001, suite au protocole de Montréal (1987).Quand aux HCFC, leur utilisation est interdite après 2015 [Parlement Européen, 2009].Ces fluides frigorigènes ont donc été remplacés dans les équipements neufs par les hydro-fluoro-carbures (HFC), inoffensifs pour la couche d'ozone. Malheureusement ces composés sont de puissants gaz à effet de serre (par exemple le potentiel de réchauffement global du R23 est de 12 100 kg eq. CO_2).Depuis peu, on propose un retour aux fluides naturels et aux hydrocarbures pour remplacer les HFC. Les principaux fluides naturels étudiés sont le dioxyde de carbone (R744), l'ammoniac (R717) et l'eau (R718). Néanmoins tous ces fluides naturels et hydrocarbures possèdent des inconvénients et afin de palier ces problème; une technique permettant de

réaliser des systèmes à haute efficacité énergétique tout en ayant un impact environnemental faible. C'est le cas de la réfrigération magnétique.

La production de froid occupe une place très important, on la retrouve dans des applications intéressantes et diverses telles que la climatisation de bâtiments et des véhicules, la conservation d'aliments, des médicaments et des produits chimiques, la liquéfaction de gaz (tel que l'hydrogène, l'azote et le hélium) ; ou encore le refroidissement d'appareils électroniques. La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) ; une propriété intrinsèque de certains matériaux magnétiques qui se traduit par un changement de Leur état thermique (chaud / froid) lors de la variation de leur état magnétique (aimanté / Désaimanté) induite par un champ magnétique extérieur. Ce dernier pouvant être produit par Des électroaimants, des supraconducteurs ou des aimants permanents.

Cette réfrigération est donc une technologie plus écologique que la réfrigération conventionnelle qui ne devrait avoir aucun impact dangereux sur l'environnement car elle ne met pas en œuvre des gaz à effet de serre mais uniquement des matériaux magnétiques et des fluides comme l'eau ou l'air [2], De nombreux travaux sont aujourd'hui menés de part le monde sur les matériaux et les systèmes pour faire avancer la connaissance scientifique dans ce domaine et maîtriser toute la chaîne du matériau à l'application en passant par la caractérisation, l'analyse du cycle thermique et de la source de champ magnétique, la modélisation multi physique du système et son optimisation[1].

Cette thèse a été consacrée plus particulièrement à l'étude des matériaux et des dispositifs de réfrigération magnétique et la modélisation de la réfrigération magnétique. Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, et la caractérisation par spectroscopie infrarouge des composés semi Heusler de type **NiCr@Sn** à trois concentrations de Sn 0,25%, 0,5% et

0,75%. Pour cela, la thèse s'est déroulée en trois chapitres et dans le détail; ce manuscrit est structuré comme suit :

- Le premier chapitre est basé à une synthèse bibliographique, rappelant des généralités sur les le principe du froid magnétique dont nous donnerons des définitions nécessaires tel que les matériaux magnétiques et qui permettent de mieux la cerner et la théorie de la DFT.
- Le deuxième chapitre se repose sur l'étude des matériels et méthodes pour la production des composés, décrit les différents alliages choisis dans cette étude, les différents structures et paramètres décrivant les modèles mathématiques et les outils que nous avons développés pour décrire le comportement magnétique. Puis nous utiliserons ces outils dans l'étude d'optimisation du comportement magnétique des systèmes choisis par le logiciel numérique CASTEP Matériel Studio et MStudio Mindlab.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'optimisation de ce comportement, l'estimation et la prédiction des différentes propriétés optique, électroniques, magnétique, et la caractérisation infrarouge dont tous les résultats sont discutés.
- Enfin, on termine ce mémoire par une conclusion générale, et des perspectives qui sont un ensemble de réflexions achèvent ce travail.

CHAPITRE I

I. 1 : Introduction

La réfrigération magnétique est une technologie de rupture pour produire du froid basée sur l'effet magnétocalorique. Liée au fait que le procédé d'aimantation/désaimantation est très réversible, contrairement à la compression/détente d'un gaz dans les systèmes de réfrigération conventionnels.

Par ailleurs, les systèmes de réfrigération magnétique ont de nombreux avantages par rapport aux réfrigérateurs à compression de gaz :

– un poids et un encombrement plus faible, car la densité de chaleur absorbée par les matériaux magnétocaloriques, qui sont des solides, est beaucoup plus élevée que la densité de chaleur absorbée par les fluides frigorigènes (d'un facteur 100 environ).

– du bruit et des vibrations atténués grâce à l'absence de compresseur.

– un impact environnemental réduit (pas de gaz à effet de serre).

– une grande fiabilité et une longue durée de vie car les fréquences de fonctionnement sont basses et il y a peu de pièces mobiles.

L'avantage principal de la réfrigération magnétique est sa grande efficacité thermodynamique (voir Figure I.1)

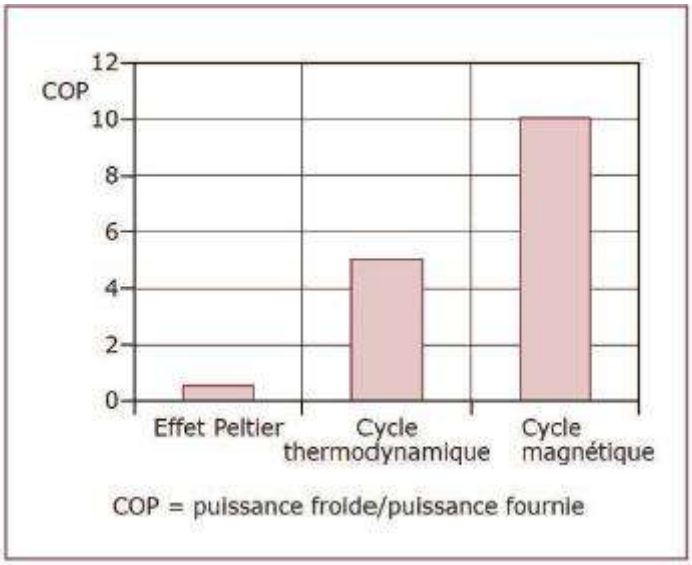


Figure I.1 – Comparaison des performances de différentes technologies de réfrigération [1].

I.2 : Historique de la réfrigération magnétique

L'effet magnétocalorique a été découvert par Warburg en 1881 [2]. Il se manifeste dans certains matériaux magnétocaloriques à des températures proches de leur température de

changement de phase magnétique (la température de Curie). Ces matériaux ont la propriété de s'élever en température lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique et se refroidissent de ce même écart de température lorsque ce champ est éliminé comme le montre la figure I.2 et la figure I.3. Ce changement de température est attribué au couplage entre le magnétisme et le réseau atomique du matériau considéré en présence d'un champ magnétique extérieur.

En appliquant un champ magnétique, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner selon la direction du champ appliqué, ce qui réduit l'entropie magnétique du matériau. Dans des conditions adiabatiques, la diminution de l'entropie magnétique est accompagnée par un désordre au niveau de l'arrangement atomique ce qui augmente la température du matériau. En supprimant le champ extérieure, ces moments magnétiques retournent à leur état désordonné, l'entropie magnétique augmente, l'entropie du réseau diminue et par conséquent le matériau se refroidit [3].

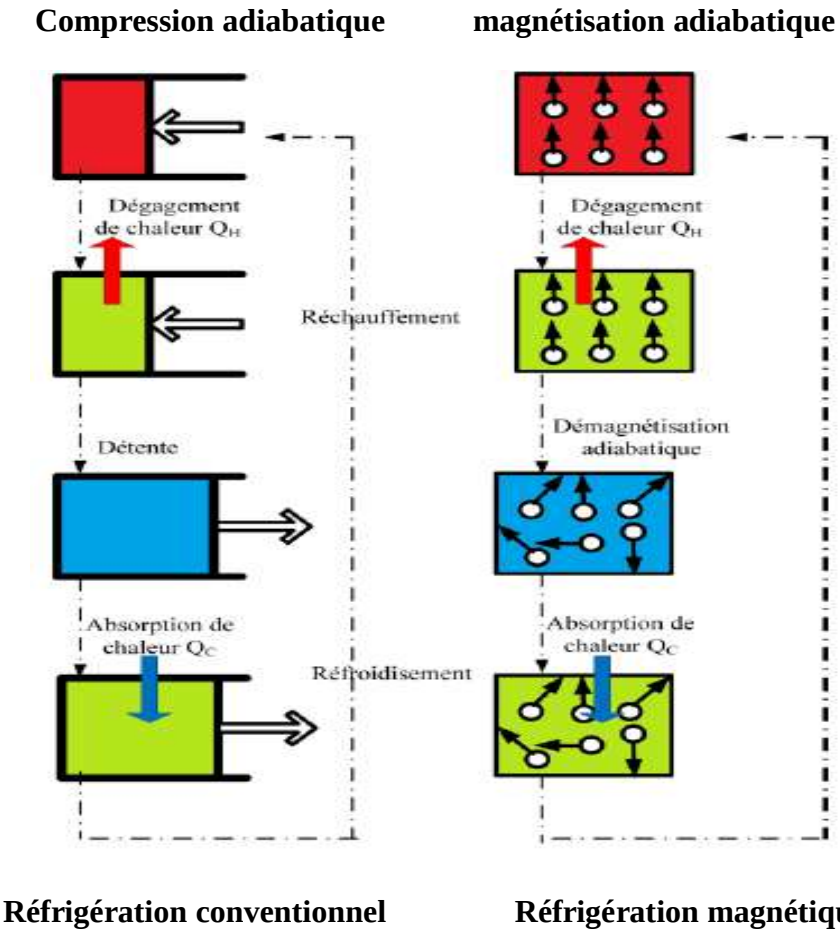


Figure I.2 : Comparaison entre réfrigération magnétique et réfrigération Conventionnelle.

La figure I.2 montre que le principe de la réfrigération magnétique est similaire à celui de réfrigération conventionnel ; la seule différence est que le compresseur et le fluide frigorigène dans le cas conventionnel ont été remplacés par le régénérateur (matériau magnétocalorique) et le fluide caloporteur respectivement dans le cas de réfrigération magnétique. Aussi, cette figure présente les quatre étapes fondamentales d'un procédé de réfrigération conventionnel Celles-ci sont la compression du gaz au niveau du compresseur, le dégagement de la chaleur dans le condenseur (source chaude), la détente du gaz et l'absorption de la chaleur au niveau de l'évaporateur (source froide). Les étapes de dégagement de chaleur et de détente engendrent le processus de refroidissement en deux étapes. Les étapes du procédé de réfrigération magnétique sont analogues. En comparant entre les deux procédés, on peut voir qu'au lieu de la compression du fluide frigorigène, un matériau magnétocalorique est placé dans un champ magnétique et qu'au lieu de la détente, on retire le matériau du champ. Comme il est expliqué dans la partie précédente, ces procédés changent la température du matériau et la chaleur peut être dégagée ou absorbée, comme dans le procédé conventionnel. En revanche, il existe des différences entre les deux procédés. L'absorption et le dégagement de chaleur par un fluide frigorigène constituent un processus relativement rapide, car les mouvements Turbulents transfèrent la chaleur très rapidement. Mais, ce n'est pas le cas pour les matériaux magnétocaloriques. Car, le mécanisme de transfert de chaleur ici s'effectue par convection d'une manière très lente.

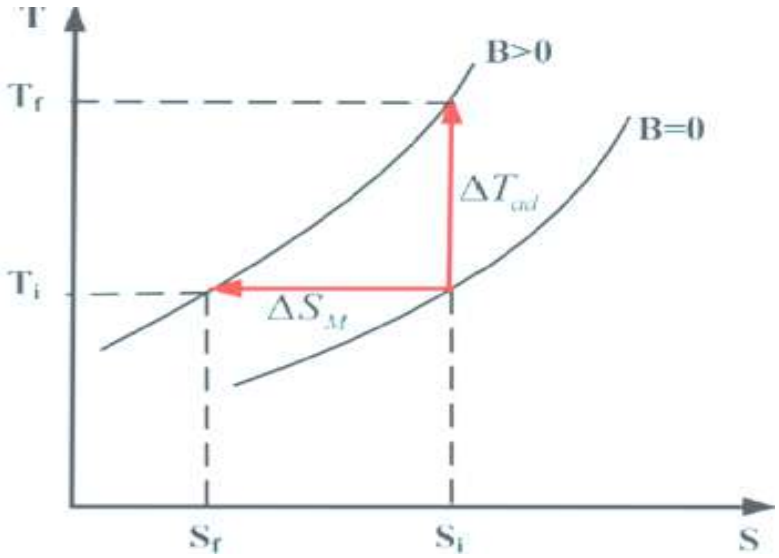


Figure I.3: Variation de la température adiabatique et de l'entropie magnétique pour un champ variant de $B = 0$ à $B > 0$

Il convient de souligner que ces dernières années de nombreuses manifestations scientifiques spécialisées sur les recherches en froid magnétique ont été organisées par l'Institut International du Froid (IIF-IIR) à Paris. [4]

La première conférence de froid magnétique prés de la température ambiante (Thermag) a été organisée en Suisse à Montreux en 2005 par les professeurs Egolf et Sari [4, 5], dont les objectifs sont focalisés sur les deux volets suivants:

-Recherches orientées vers le développement de nouveaux matériaux magnétocaloriques visant à remplacer le gadolinium par d'autres matériaux plus performants en satisfaisant les exigences économiques et thermiques.

Les matériaux magnétocaloriques destinés à la réfrigération magnétique proche de la température ambiante, doivent présenter un effet magnétocalorique (*EMC*) important [6], c'est-à-dire avoir des variations de température élevées pour des inductions magnétiques faibles [6]. Pour ce faire, il faut qu'ils regroupent deux conditions :

_ Une variation de température adiabatique élevée au voisinage de température de transition.

_ Une variation d'entropie-magnétique élevée, ceci se traduit par un moment magnétique élevé ou/et une large transition de phase magnétique de premier ordre.

I.3 : Les démonstrateurs de la réfrigération magnétique

Nombreuses recherches ont commencé à attacher de l'importance à la réfrigération magnétique autour de la température ambiante et ont développé consécutivement quelques systèmes intéressants.

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

Tableau I.1 : Principaux démonstrateurs de réfrigération magnétique

Laboratoire et lieu	Annonce ment	Type	F(Hz)	B(t)	Réfrigérant	P(w)	ΔT(K)	Géothermie	Réf
NASA, USA	1976	Linéaire		7(E)	Gd		47(80)	Plaques (0.1mm)	[9,10]
Haute …Cole d'ingénieur de suisse occidentale, y Verdon, suisse	2006 2010 2014	Rotatif Linéaire Linéaire		1(P) 1.45(p) 1.45(p)	Gd Gd Gd		1	Granulés cylindriques Plaques Plaques	[11] [12] [13]
Victoria université, Victoria, Canada	2001 2004 2007 2011	Linéaire Linéaire Linéaire Linéaire	 1 0.5	2(S) 2(S) 1.4(A) 1.4(A)	Gd, Gd-Tb Gd , Gd-Tb Gd Gd	2 10 50	14 50 13 29	Multicouches Multicouches Sphères Sphères	[14,17] [14,10 ,15] [14] [15]
Chubu Electric / Toshiba, Japan	2000 2002 2003 2006	Linéaire Rotatif Rotatif	- 0.4	4(S) 0.77(A)	Gd Gd-Dy Gd-Dy	100 40 60 540	21 27 10	Sphères Multicouches, sphères Multicouches, sphères	[14 ,10] [14,10] [14]
Astronautics , Madison, Wisconsin, USA	1997 2001 2005 2007 2012	Linéaire Rotatif Rotatif Rotatif	 4 4	5(S) 1.5(A) 1.4(A1) 1.44(A)	Gd Gd, Gd-Er, La Fe Si H Gd La Fe Si H	600 50 220 3042	38 20 25 11	Sphères Sphères Plaques Multicouches	[14,10] [22,10] [22,10] [17]
Cooltech Applications, Strasbourg	2005 2012	Rotatif Rotatif	 2	2.4(A) 0.85(A)	Gd Gd, Gd Tb	360	14 39	Plaques Plaques, deux étages	[10] [18]
G2 Elab, Grenoble	2003 2012	Linéaire Linéaire	0.5	0.8(A1) 0.8(A1)	Gd Gd, La-Fe Co Si, Pr Sr Mn O	8 :8	4 7,8 10 :5	Lames Plaques, deux étages	[14, 10, 19] [20]
Riso DTU , Danemark	2012	Rotatif		1(A)	Gd	1010	18 :9	Sphères	[21,23]
Institute of matériels Science and applied Mechanics, Pologne	2012	Linéaire	0 :025	1(A1)	Gd		1 :6	Particules	[24]

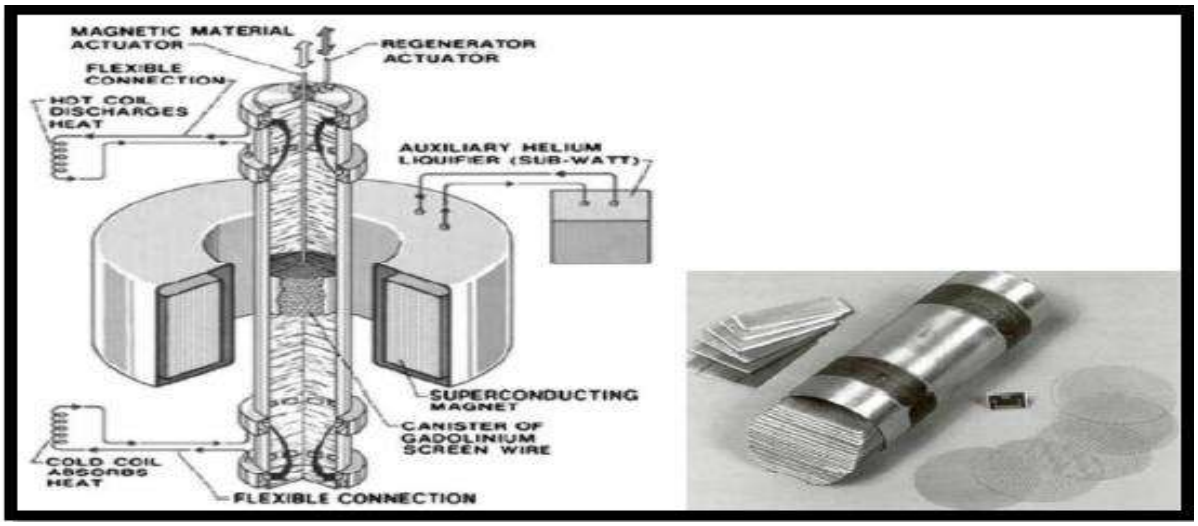


Figure I.4 : Démonstrateur de NASA réalisé par Brown et son équipe

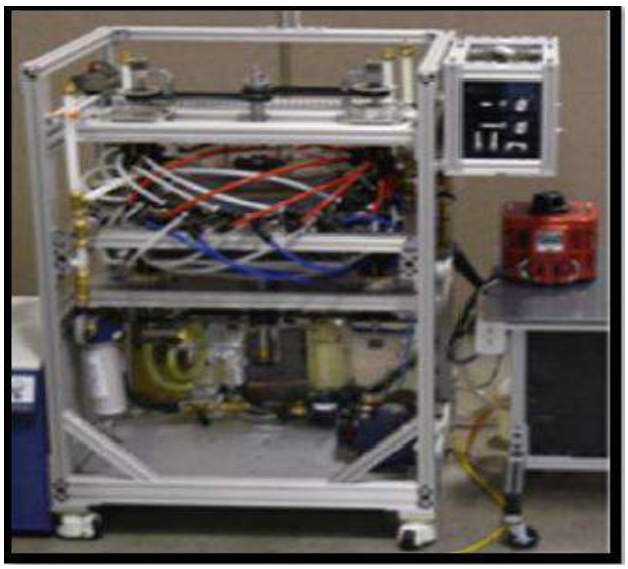


Figure 1.5 : Démonstrateur de RM développé récemment par Astronautics

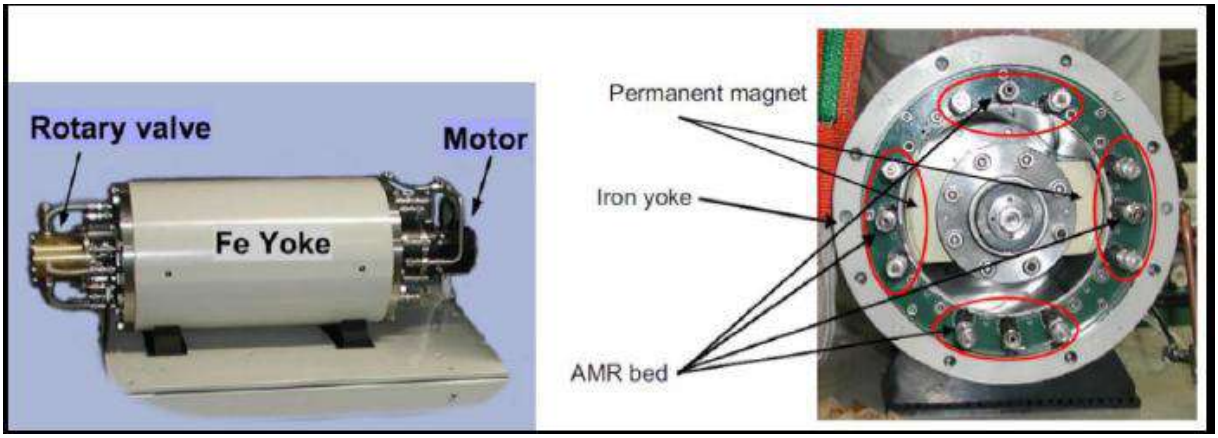


Figure I.6 : Démonstrateur de RM développé par Chubu electric/Toshiba

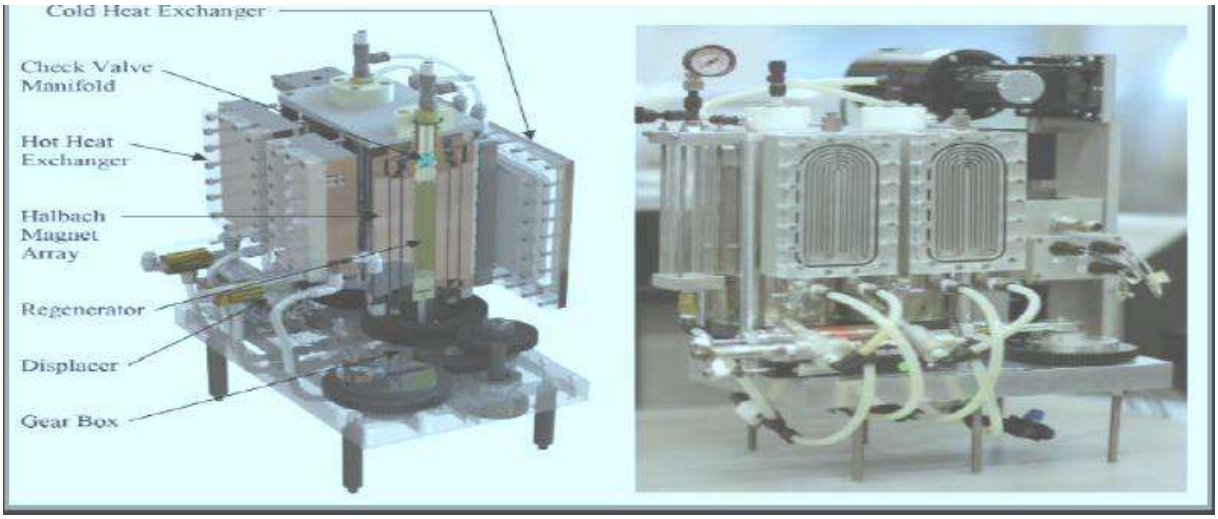


Figure I.7 : Nouveau démonstrateur de RM développé par University of Victoria.

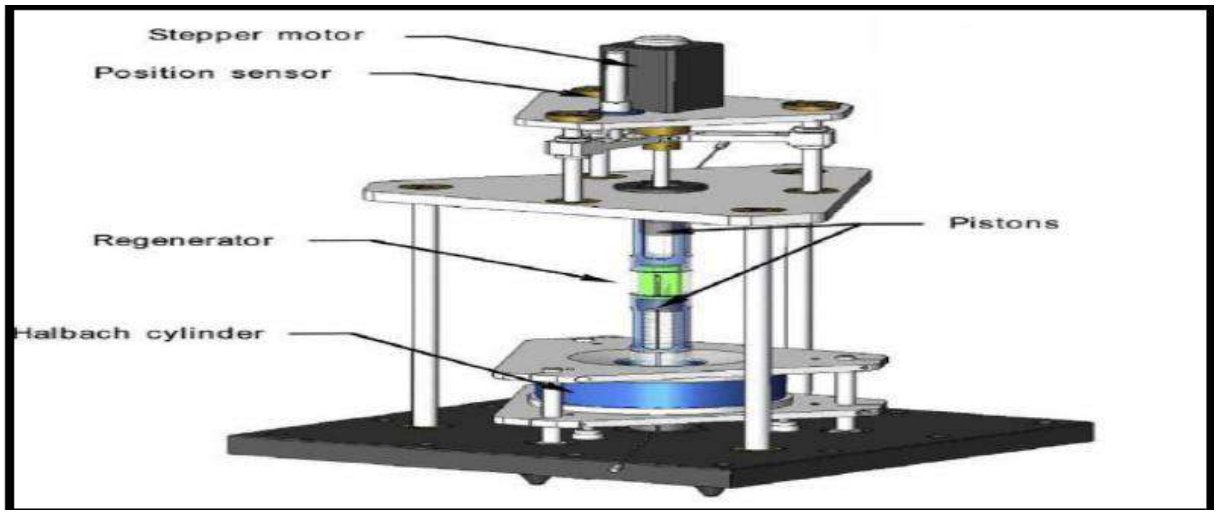


Figure I.8 : Démonstrateur de RM de G2Elab

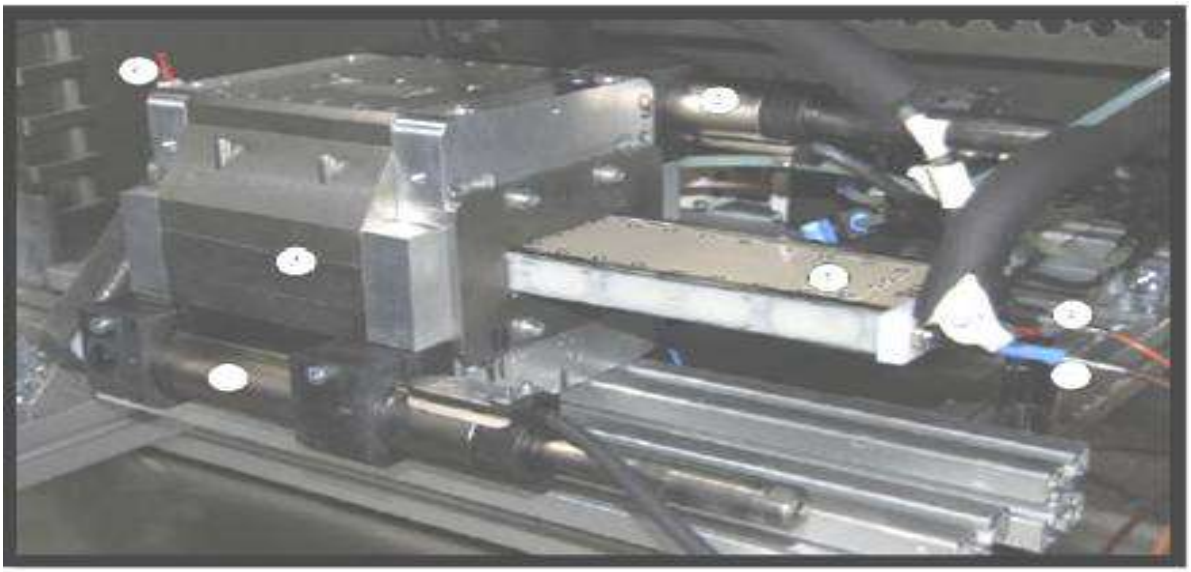


Figure I.9 : Démonstrateur de RM de la société Cooltech Applications

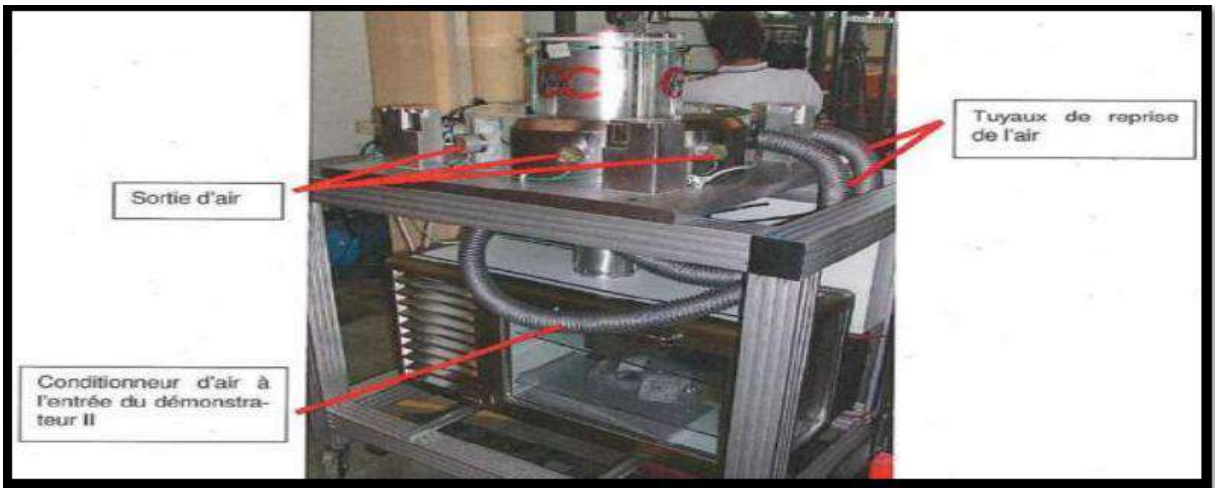


Figure I.10 : Démonstrateurs de RM rotatif développé par HES-SO

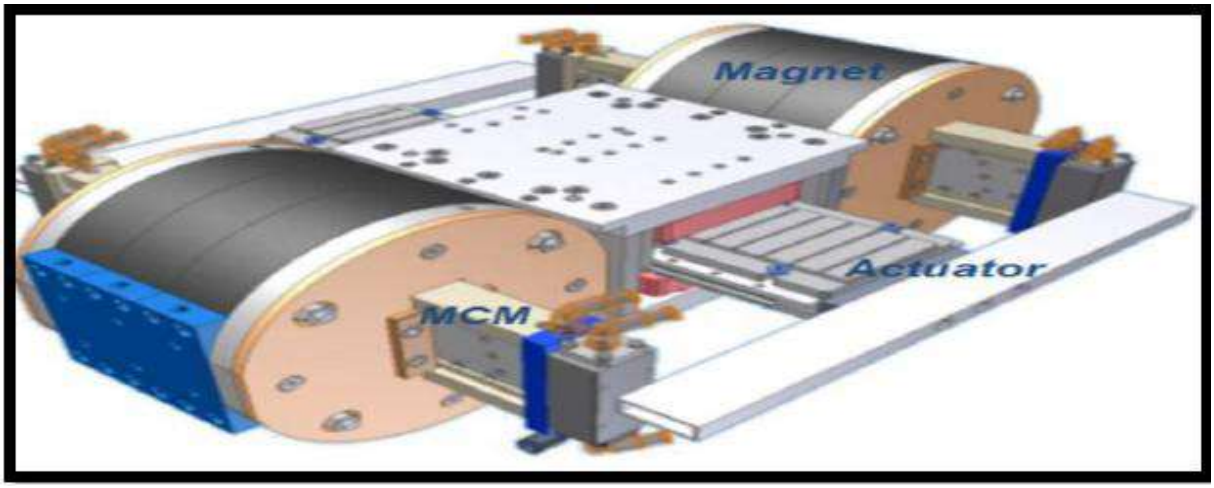


Figure I.11 : Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2010

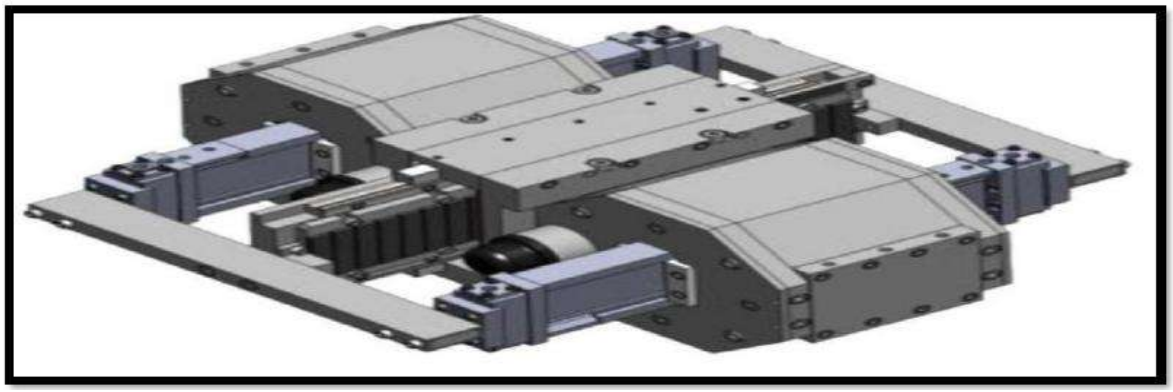


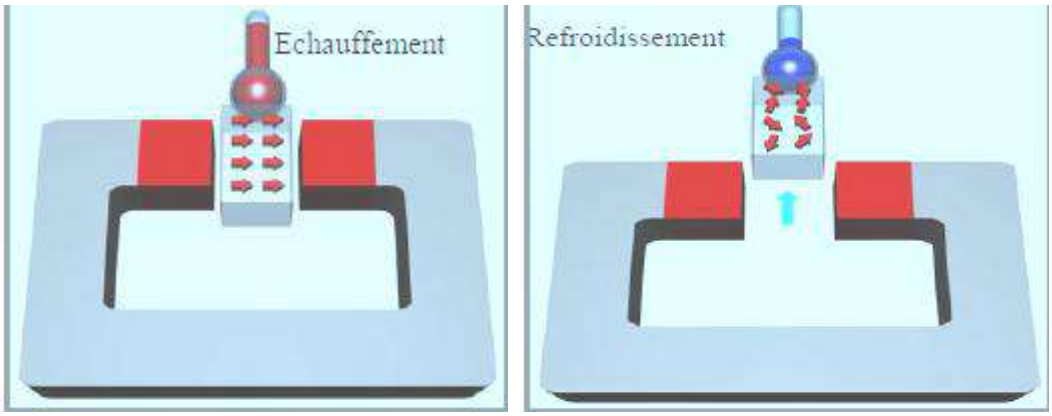
Figure I.12 : Démonstrateur de RM linéaire développé par HES-SO en 2012

En revanche, Parmi les démonstrateurs qui sont construits récemment, on cite celui de Riso en Danemark par l'équipe de Riso DTU [25]. en 2012, l'équipe de Riso ont construit un démonstrateur rotatif à base de gadolinium dont la source de champ magnétique

consiste en des aimants permanents qui génèrent un champ magnétique de l'ordre de 1t avec une fréquence du cycle de 1.8hz produisant une puissance de 1010w ; ce qui avait permis d'envisager d'utiliser ce type de réfrigérateur dans des applications de conditionnement d'air.

I.4: Effet magnétocalorique « EMC »

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques qui consiste à absorber ou à émettre de la chaleur sous l'action d'un champ magnétique [26]. Cela se traduit par le réchauffement ou le refroidissement (tous deux réversibles) du matériau comme le montre la figure I.13. Cet effet est maximal autour de la température de transition de phase magnétique du matériau (température de Curie pour une transition ferromagnétique a paramagnétique).



Aimantation Désaimantation

Figure 1.13: Effet magnétocalorique, flèches symbolisent l'orientation des moments magnétiques

I.5 : Matériaux à effet magnétocalorique

Pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante, Le matériau doit présenter un effet magnétocalorique géant autour de cette température [28]. Par l'EMC géant, nous entendons des variations de températures élevées (quelques kelvins à quelques dizaines de kelvins) pour des valeurs d'inductions magnétiques accessibles par désaimant ou des électroaimants supraconducteurs (quelques teslas) [28]. Même si une large gamme de matériaux avec un EMC géant existe déjà, la recherche et le développement de nouveaux matériaux magnétocaloriques est toujours active afin de les

Le matériau magnétocalorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, il doit disposer de certaines caractéristiques pour être intéressant [29], [27] :

- Une température de transition proche de la température ambiante.
- Un effet magnétocalorique le plus large possible sur une large plage de Température.
- Des hystérésis magnétique et thermique minimales permettant d'avoir des Fréquences de fonctionnement élevées et donc une grande puissance froide.
- Une grande résistance électrique pour diminuer les pertes par courant de Foucault.
- Une grande conductivité thermique pour améliorer l'efficacité des échanges.
- De bonnes propriétés mécaniques afin de simplifier les processus de Fabrication.
- Un coût d'élaboration et de production faible, nécessaire pour les applications commerciales.

I.6 Cycles de réfrigération magnétique

En général, un cycle de réfrigération magnétique consiste en l'aimantation et la désaimantation du régénérateur au cours desquelles la chaleur est respectivement rejetée et Absorbée. Les cycles basiques pour la réfrigération magnétique sont : le cycle de Carnot, le Cycle magnétique de Stirling, le cycle magnétique d'Ericsson et le cycle magnétique de Baryton. Parmi ces cycles, les cycles de Baryton (figure I.14) et les cycles d'Ericsson (figure I.15) ; qui sont applicables pour la réfrigération magnétique autour de la température ambiante [30].

I.6.1 : Cycle magnétique de Brayton

Le cycle de Baryton est l'un des cycles les plus basiques de la réfrigération magnétique. Une machine basée sur ce cycle opère entre deux iso champs (champ magnétique constant) et deux courbes adiabatiques (une entropie totale constante)

Un critère, important pour évaluer les systèmes, est le coefficient de performance COP (Coefficient Of Performance) qui, dans une application de réfrigération, représente le ratio Entre l'énergie froide $q_c$et le travail fournie w:

$$\text{Cop} = \frac{qc}{w} \qquad \text{(Equation I.1)}$$

L'application de la relation (1.1) pour le cycle de Baryton donne :

$$\text{COP}_{\text{Baryton}} = \frac{\int_1^4 Tds}{-\int_1^4 Tds - \int_2^3 Tds} \qquad \text{(Equation I.2)}$$

Le cycle de Baryton est optimal lorsque les courbes T - S sont parallèles.

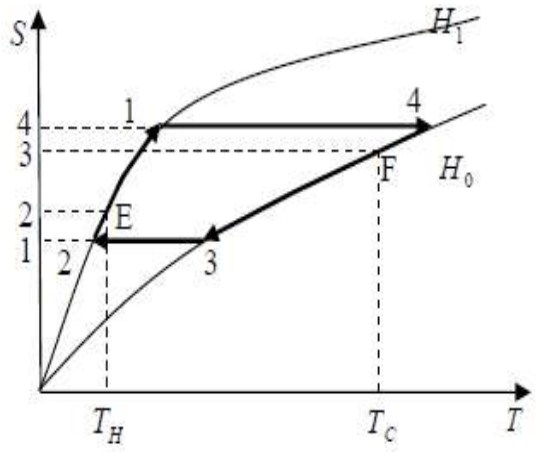


Figure I.14: Les cycles de la réfrigération magnétique de Brayton

I.6.2 : Cycle magnétique d'Ericsson

Une machine basée sur le cycle d'Ericsson opère avec deux processus isothermes (Température constante) et deux processus iso champs (champ magnétique constant)

Le COP d'un cycle d'Ericsson est donné par :

$$\text{Cop}_{\text{Ericsson}} = \frac{T_0[S1-S2]}{T_0[S1-S2]-T_0[S3-S2]} \qquad \text{(Equation I.3)}$$

$$\lim_{T0\to T1} Cop_{Erisson} = \frac{T_0}{T_1-T_0} = Cop_{carnot} \qquad \text{(Equation I.4)}$$

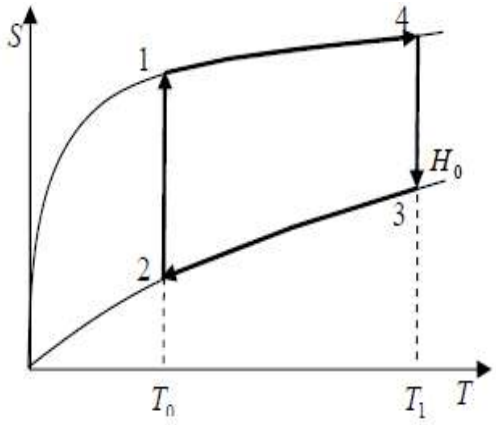


Figure I.15: Les cycles de la réfrigération magnétique d'Ericsson

I.7 : Critères de sélection de réfrigérant magnétique

La performance d'un système de réfrigération magnétique dépend du fluide caloporteur, du réfrigérant, du type de cycle et de la source de champ magnétique. Comme le matériau magnétocalorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, ET pour avoir un réfrigérateur magnétique rentable et efficace il doit disposer de certaines caractéristiques pour être intéressant [31], [32] :

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

I.8 : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes des électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [33].

Les électrons et les noyaux forment un système à N corps très complexe, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile ou impossible. Différentes méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème, celle qui a eu un grand succès et qui est devenue la plus utilisée est la DFT ; avec l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est possible de décrire le système de particules (noyaux et électrons) à partir des données fondamentales comme le paramètre du réseau.

L'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution de ce problème à plusieurs corps, elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [33], Kohn et Sham [34,35]. Selon la DFT, il est possible de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique [36]. La théorie de la fonctionnelle de la densité devient plus vite une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab-initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces [37].

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N_e électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant plus d'informations. Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas **[10],** et Fermi **[11]**, qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Thomas et Fermi ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac **[12]**, qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique.

I.9: Différents types de fonctionnelles

I.9.1 :L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), a été introduite par Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse que la densité électronique d'un système non homogène peut être considère comme étant localement constante.

L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]=\int\rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]d\vec{r} \qquad \text{(Equation I.5)}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]=\frac{\delta E_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]}{\delta\rho\left(\vec{r}\right)}=\frac{\delta\rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]}{\delta\rho\left(\vec{r}\right)} \qquad \text{(Equation I.6)}$$

La LDA peut être généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (↑*et* ↓), connu sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]=\int\rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] \qquad \text{(Equation I.7)}$$

$$\rho\left(\vec{r}\right)=\rho^{\uparrow}\left(\vec{r}\right)+\rho^{\downarrow}\left(\vec{r}\right) \qquad \text{(Equation I.8)}$$

Donc le potentiel d'échange et de corrélation donné par :

$$V_{xc}\left[\rho^{\uparrow}\left(\vec{r}\right),\rho^{\downarrow}\left(\vec{r}\right)\right]=\frac{\delta\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right)\varepsilon_{xc}\left[\rho^{\uparrow}\left(\vec{r}\right),\rho^{\downarrow}\left(\vec{r}\right)\right]}{\delta\rho\left(\vec{r}\right)} \qquad \text{(Equation I.9)}$$

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides. Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes ou des métaux comportant des métaux de transition et autre problème la bande interdite.

La LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion **[15].** Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donnée naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

I.9.2 : L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

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

Dans l'Approximation LSDA, l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas, décrit par la formule [35, 38]:

Est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz D'électron homogène.

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

I.9.3 :L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient. $\left|\nabla\rho(\vec{r})\right|$

c-à-d inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation.

Dans ce cas, la contribution de l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int\rho(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}\left[\rho(\vec{r}),\left|\nabla\rho(\vec{r})\right|\right]d^3\vec{r} \qquad \text{(Equation I.10)}$$

La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre bien qu'elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), aussi fournissent des bons résultats pour les modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans la LDA.

I.10: Succès de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-*Hartree-Fock*. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-*Hartree-Fock* ne peuvent pas traiter, ceci explique que la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs de la DFT donnent de bons résultats sur les systèmes très divers (métallique, ionique, …etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaire, les fréquences de vibration, les potentiel d'ionisation,…etc.). Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il

semblerait que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

I.11 : Les alliages d'Heusler

I.11.1 Définition :

La formule générale des alliages d'Heusler est X_2YZ. Généralement les métaux de transition sont X et Y, et l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [39].

L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre

L'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co_2MnSi [40]. Parfois, il y a des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple LiCu2Sb et YPD_2Sb [41].

I.11.2: Les alliages Half-Heusler

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée Covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différant, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [42].

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.

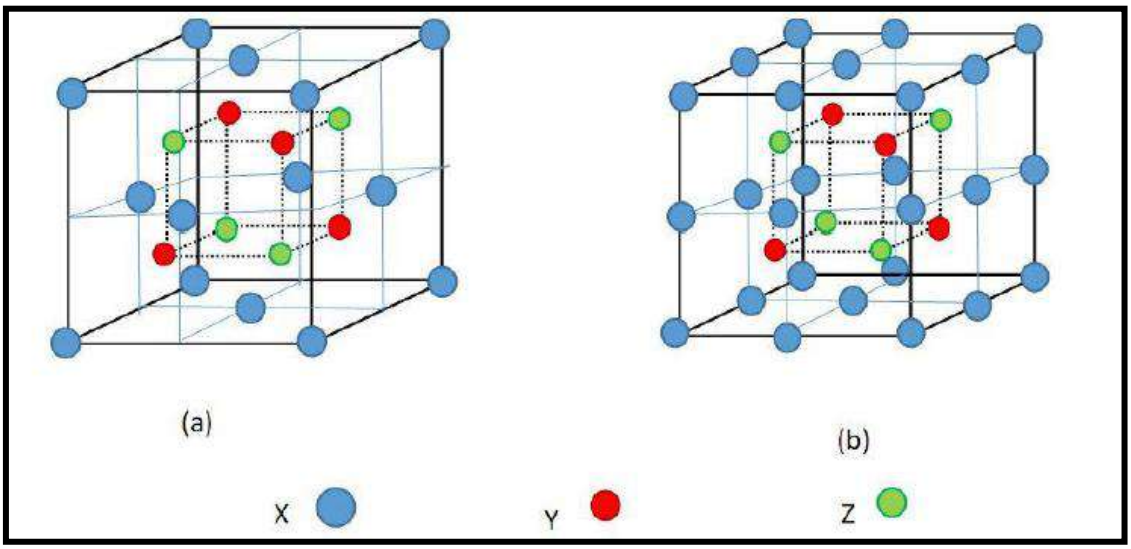


Figure I.16 : Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage Heusler X_2YZ (b).

I.11.3: Structure cristalline

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure Cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F- $4\bar{3}$m, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure. I.17**).**

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [43]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le **tableau. I.2**

Tableau. I.2 : Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la Structure de type C1b.

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

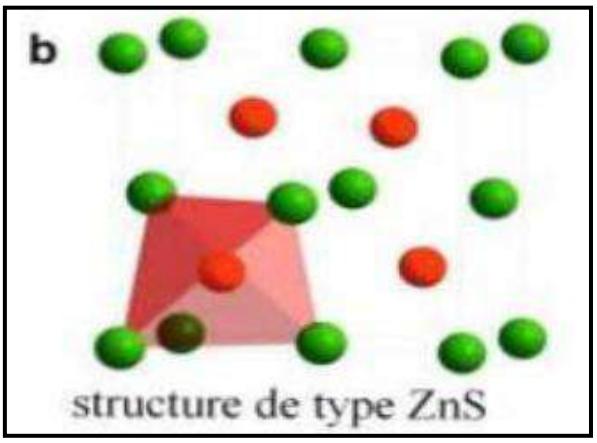


Figure I.18: Structure alliage de Zinc et leurs relations avec la structure semi-Heusler.

I.12: Relation de magnétisme et les alliages d'Heusler

I.12.1: Différentes formes de magnétisme

L'état magnétique de la matière dépend de :

- La nature de chaque atome :
  - Magnétique c-à-d les électrons dans la couche externe non apparies.
  - Non magnétique c-à-d les électrons apparies.
- La nature et les électrons des atomes voisins et les distances interatomiques.
  - Les interactions entre eux (l'échange « spin » et le coulombien « la charge».
- Les arrangements des spins magnétiques des atomes et leurs valeurs (aléatoire, parallèle et antiparallèle).
- La température et champ magnétique appliqué.

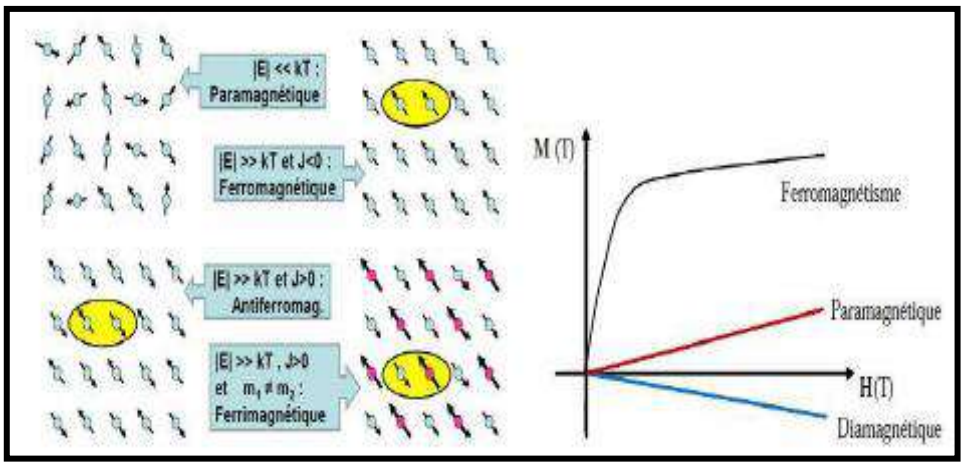
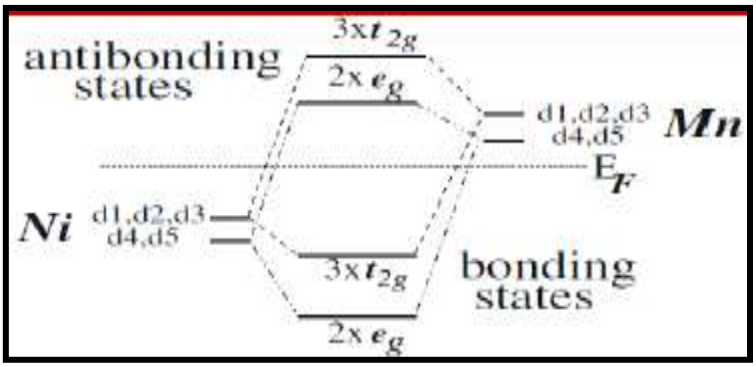


Figure I.19 : Classification des matériaux magnétiques [44].

I.12.2: Origine du gap dans les alliages demi-Heusler :

Dans les alliages demi-Heusler, le gap provient essentiellement de la forte hybridation entre les états *d* de plus basse énergie du métal de transition à haute valence comme *Ni* et les états *d* de plus haute énergie du métal de transition à basse valence comme *Mn*, ceci mène à la formation des orbitales liantes et anti liantes séparées par un gap, comme il est présenté schématiquement sur la **(Figure I.20).**

Et à titre d'exemple, l'origine du gap dans les alliages demi-Heusler, est exprimé par la densité d'états de l'alliage demi-Heusler le plus connu NiMnSb [45]



FigureI.20: Illustration schématique de l'origine du gap dans le canal spin down dans les Alliages demi-Heusler.

D'après les courbes de densité d'états, les orbitales liantes hybridées sont situées principalement sur le site du métal de transition à haute valence, et les orbitales antiliantes vides sont situées sur le site du métal de transition à basse valence. L'origine du gap dans le canal spin down dans les alliages demi-Heusler est très similaire à celle du gap observé dans les composés semi-conducteurs tel que GaAs, où le gap est imposé par l'hybridation des états inferieurs *s-p* de *As* avec les états *s-p* de *Ga* qui sont énergétiquement plus élevés. Le gap dans les composés demi-Heusler, demi-métalliques de structure C1b est normalement un gap indirect, entre le maximum de la bande de valence au point Γ et au minimum de la bande de conduction au point X.

I.12.3: Rôle de l'élément *s-p* dans les alliages demi-Heusler :

L'élément *s-p* n'est responsable de l'existence du gap pour les spins minoritaires, mais il est néanmoins très important pour les propriétés physiques des alliages demi-Heusler et pour la stabilité structurale de la structure C1b. Un atome *Sb* a 5 électrons de valence (5s2

5p3) ; dans NiMnSb, chaque atome *Sb* introduit une bande s profonde à environ -12 eV et trois bandes *p* au-dessous du centre de la bande *d*, ces bandes accueillent un total de 8 électrons par unité de cellule, de sorte que formellement *Sb* agit comme un ion *Sb*3-, de manière analogue à l'atome *Te* ou à l'atome *Sn* qui se comportent dans ce type de composés comme l'ion *Te*2- ou l'ion *Sn*4- respectivement. C'est que la bande s et p accueillent 8 électrons par cellule unitaire, réduisant ainsi efficacement la charge des états d du métal de transition. Cela ne signifie pas que localement un tel transfert de charges existe ; en fait, l'état s et *p* s'hybrident fortement avec les états *d* du métal de transition et la charge dans ces bandes est délocalisée et *Sb* perd un électron, si l'on compte la charge dans les cellules de Wigner-Seitz. L'élément *s-p* est très important pour la stabilité structurale des alliages demi-Heusler. Par exemple, il est difficile d'imaginer que les alliages demi-métalliques NiMn et PtMn existent réellement dans la structure zinc blende, puisque les alliages métalliques préfèrent les structures hautement ordonnées telles que fcc, bcc, hcp…etc. Les éléments *s-p* sont donc incontournables pour la stabilité des alliages de structure C1b.

Une autre propriété de l'élément *s-p* mérite d'être mentionnée: la substitution de l'élément *s-p* dans NiMnSb par *Sn, In* où *Te* détruit la demi-métallicité [45], contrairement à la substitution de *Ni* par *Co* ou *Fe*. En effet, le moment total de 4μB pur NiMnSb est réduit à 3μB dans CoMnSb et à 2μB dans FeMnSb, préservant ainsi la demi-métallicité. Dans NiMnSn, le moment total est réduit à 3.3μB au lieu de 3μB et dans NiMnTe, le moment total n'augmente qu'à 4.7μB au lieu de 5μB. Ainsi, en changeant l'élément *s-p*, il devient difficile de conserver la demi-métallicité puisque la densité d'états change plus [45].

I.13: Conclusion

Contrairement aux systèmes de réfrigération conventionnels à compression qui utilisent des gaz polluants, elle utilise des solides comme réfrigérant. La réfrigération magnétique a la possibilité d'offrir des systèmes de réfrigération plus efficaces. Dans ce chapitre nous avons présentés une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle l'utilité de la réfrigération magnétique, ainsi, nous exposons les notions de base des différentes catégories des alliages,

Aussi, Ce chapitre vise à rappeler la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est un outil puissant et qui présente un grand succès dans des nombreuses applications et pour

cela, techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

CHAPITRE II

II.1 Introduction :

Cette partie expérimentale a été réalisée au niveau du Hall Technologie dans le cadre de formulation des composés alliages à basse de Ni Cr avec le Sn a des déférentes pourcentages 0.25% ; 0.50% et 0.75 % ; la caractérisation de ces composés doit utilisés comme application dans la réfrigération magnétique.

Ce chapitre est présente une partie de différents matériels, produits et protocole expérimentale utilisés pour la préparation des [NiCr@Sn], ainsi la méthode de préparation des pastilles. Par la suite ; une partie représente les Propriétés structurales des matériaux et du tableau périodique. D'ou la troisième partie est s'exprime les différentes méthodes de caractérisation tell que la spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi les méthodes basées sur DFT (calcul ab-intio).

II.2 Matériels et méthodes :

L'ensemble des matières utilisées dans cette étude sont présentés :

Réactifs:

Acide nitrique : L'acide nitrique est un composé chimique, Liquide incolore lorsqu'il est pur, cet acide minéral fort est en pratique utilisé en solution aqueuse concentrée.

Propriétés de l'acide nitrique :

- Formule chimique : HNO_3
- Masse moléculaire : 63.01 g/mol
- Masse volumique : 1,51 g/cm³
- Nom IUPAC : Nitrique acide
- Fournisseur : laboratoires Aden



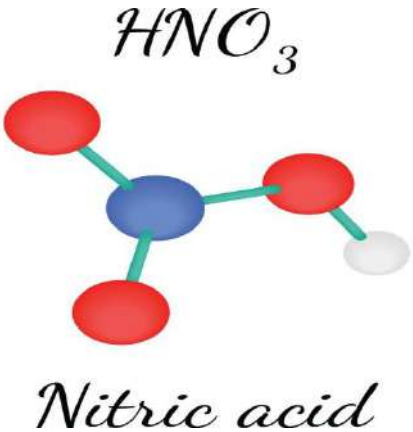


Figure II.1 : structure de l'acide Nitrique HNO_3

Matériaux :

1- Présentation du tableau périodique

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

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

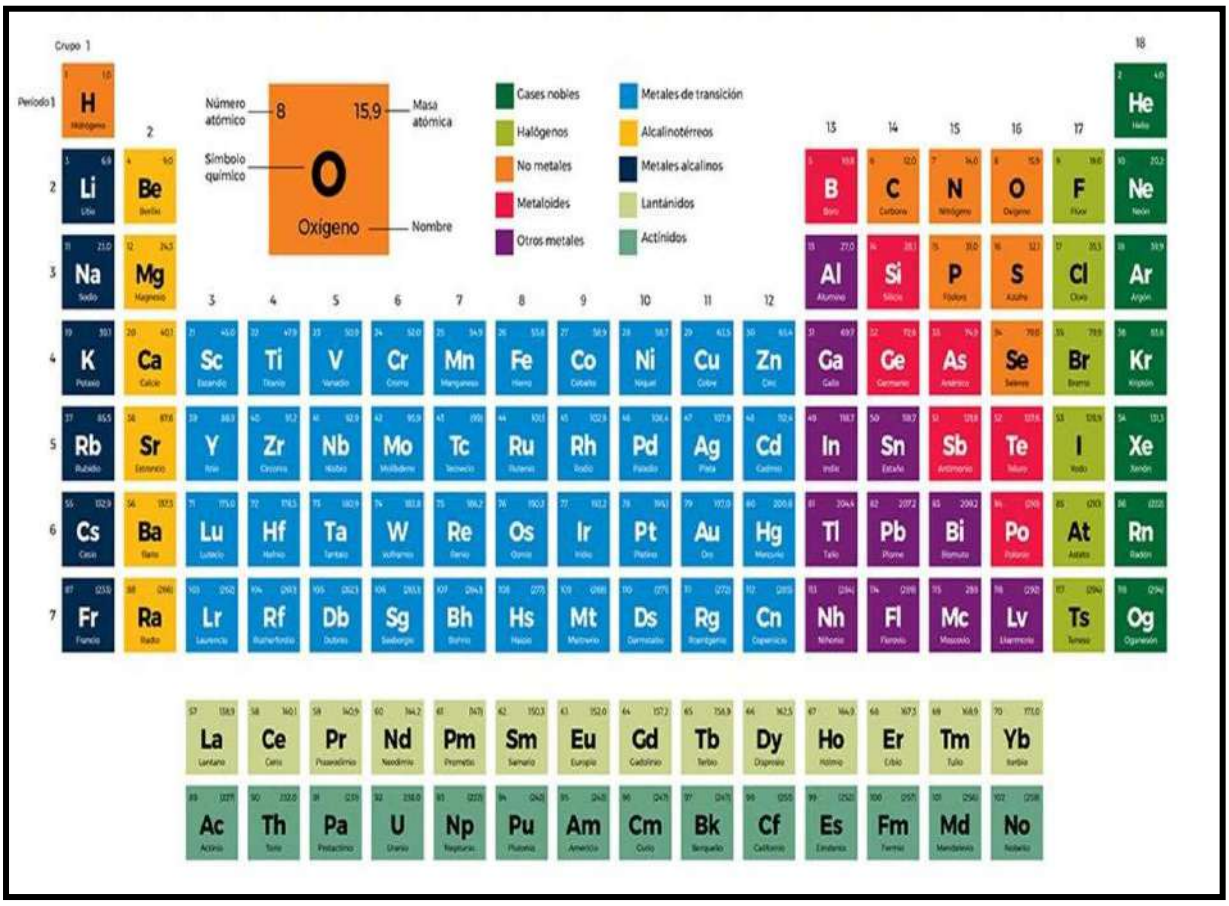


Figure II.2 : Représentation du tableau périodique

Propriétés des éléments

❖ Le Nickel (Ni_{28}) :

Par description; le Nickel est un métal blanc solide argenté, brillant, Malléable et ductile. Résiste à la corrosion, soluble dans HNO_3, HCl + ions Pt (IV), HCl + H_2O_2, ne réagit pas avec les alcalins; d'une masse de 58.69 g/mol.

Le nickel a pour Configuration électronique de [Ar] $3d^8 4s^2$. La classification du nickel appartient à la 4ème ligne et à la 10ème colonne de tableau périodique, soit encore la première ligne des éléments de transition et la $8^{ème}$ colonne du bloc d.

- **Propriétés chimiques:** Le nickel est l'un des quatre éléments qui sont ferromagnétiques au voisinage de la température ambiante, les trois autres étant le fer, le cobalt et le gadolinium.
- **Propriétés physicochimiques :** Les données sur les énergies d'ionisation, l'électronégativité, la nature des liaisons figurent dans les adresses données dans la sito graphie.
- **Structure :** La stabilité du Ni possède au moins un isotope stable ou quasi stable. Radioactif : l'élément ne possède pas d'isotope stable.
- **Structure cristalline principale** : Cubique faces centrées ; Structure correspondant à l'arrangement des atomes dans l'espace au niveau du motif élémentaire, appelé maille. Ce motif est répété dans les 3 dimensions pour former le cristal.
- **Rayon atomique** : a= 135 pm

Tableau II.1 : Propriétés du Nickel (Ni_{28})

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 $g.mol^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,9 $g.cm^{-3}$ à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d' ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5 : (58) 68,27% (60) 26,10% (61) 1,13% (62) 3,59% (64) 0,91%
Configuration électronique	[Ar] $3d^8$ $4s^2$
Energie de première ionisation	735 $kJ.mol^{-1}$
Energie de deuxième ionisation	1753 $kJ.mol^{-1}$
Energie de troisième ionisation	3387 $kJ.mol^{-1}$
Potentiel standard	- 0,25 V
Découverte :	Découverte par Cronstedt en 1751. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

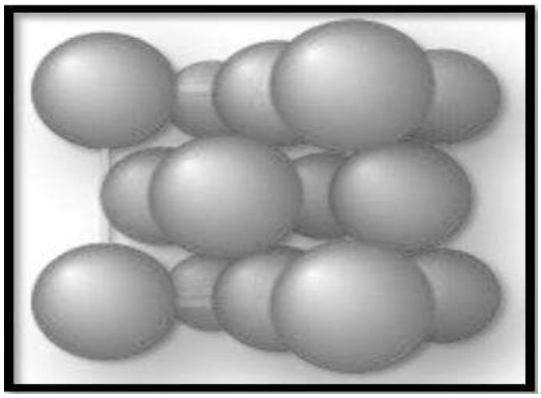


Figure II. 3: Structure de Nickel

❖ Le Chrome (Cr_{24}) :

Par description ; le Chrome est métal dur de couleur bleu-blanc .Soluble dans HCL et H_2SO_4 dilué; d'une masse de 52 g/mol. Le Chrome à pour structure électronique de (1s) 2(2s) 2(2p) 6(3s) 2(3p) 6(4s) 1(3d) 5.

La classification du Chrome appartient à la 4ème ligne et à la 6ème colonne de tableau périodique, soit encore la première ligne des éléments de transition et la 4ème colonne du bloc d.

- **Propriétés physicochimiques:** Les données sur les énergies d'ionisation, l'électronégativité, la nature des liaisons figurent dans les adresses données dans la sitographie [51].
- **Structure** : la stabilité de Cr possède ou moins un isotope stable ou quasi-stable .radioactif : l'élément ne possède pas d'isotope stable**.**
- **structure cristalline principale :** cubique centré ; structure correspondant à l'arrangement des atomes dans l'espace au niveau du motif élémentaire, appellé maille, Ce motif est répété dans les 3 dimensions former le cristal.
- **Série chimique** : Métal, Métal de transition, Métal lourd toxique
- **Rayon atomique** : 128pm

Tableau II.2 : Propriétés du Chrome (Cr_{24})

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 $g.mol^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 $g.cm^{-3}$ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d' ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)

Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] $3d^4$ $4s^2$
Energie de première ionisation	651,1 $kJ.mol^{-1}$
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr^{3+} / Cr)
Découverte :	Découverte en 1797 par Vauquelin, qui l'isola l' année suivante.

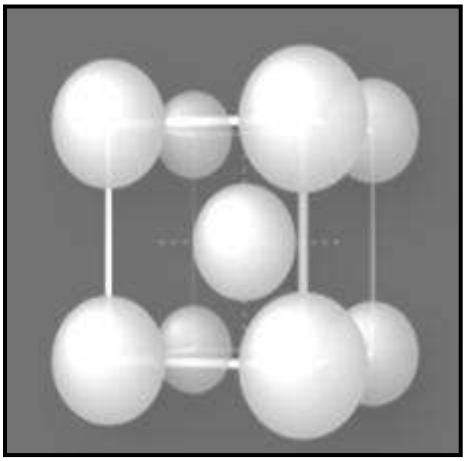


Figure II.4 : Structure du chrome

❖ L'Etain (Sn_{50})

Par description ; l'Etain 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. Solu3ble dans HCl, H2SO4 concentré. Il est utilisé dans les alliages, les additifs pour les polymères et les peintures imputés cibles.

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

La classification périodique de l'étain (Sn50) 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 (Sn50) :$(5s)^2(5p)^2$ permet la formation : d'ions Sn^{2+} par perte des deux électron $(5p)^2$ ou d'ions Sn^{4+} par perte des électrons $(5s)^2(5p)^2$, de 4 liaisons iono-

covalentes, SnO_2. L'étain (Sn50) 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 [51].
- **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.

Tableau II.3 : Propriétés d'Etain (Sn_{50})

Numéro atomique	50
Masse atomique	118,69 $g.mol^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	7,3 $g.cm^{-3}$ à 20°C (beta) et 5,77$g.cm^{-3}$ (alpha)
Température de Fusion	232 °C
Température d'ébullition	2270 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,162 nm
Rayon ionique	0,112 nm (+2) ; 0,070 nm (+4)

Isotopes	10
Configuration électronique	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2 5p^2$
Energie de première ionisation	708,4 $kJ.mol^{-1}$
Energie de deuxième ionisation	1411,4 $kJ.mol^{-1}$
Energie de troisième ionisation	2942,2 $kJ.mol^{-1}$
Energie de quatrième ionisation	3929,3 $kJ.mol^{-1}$
Potentiel standard	- 0,136 V (Sn^{2+} / Sn)
Découverte :	L' étain est un des plus vieux éléments connus. Il y est fait référence dans l' ancien testament

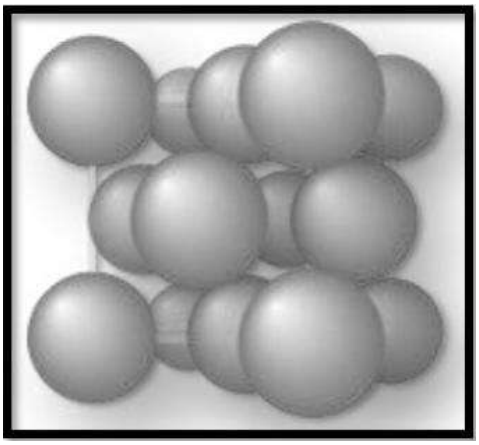


Figure II.5: Structure d'étain

Appareillage:

- Agitateur magnétique muni d'une plaque chauffante



Figure II. 6: Agitateur magnétique

-Balance électronique: de marque Sartorius BP 121S, précision 10^{-3} g



Figure II.7 : Balance électrique

-Four électrique de marque Nabertherm



Figure II.8 : Four électrique

II.3: Protocole Expérimentale

La préparation des composés NiCr @Sn de cette étude nécessite un contrôle des conditions expérimentales importants de température, vitesse d'agitation, temps de réaction et température de séchage.

Brièvement ; on prend d'abord les quantités nécessaires de NiCr, de Sn et d'acide nitrique.

Sur un agitateur magnétique muni d'une plaque chauffante, on prend 1.875 g de NiCr (représente 97% du mélange) et de 0.625 g de Sn (représenta 3% du mélange) dans a un bécher puis, on ajoute une petite quantité de l'acide nitrique (environ 5ml) ; on remarque une effervescence suivi d'une évaporation d'une vapeur rouge, cette procédure est mise sous la haute pour absorber les fumés rouge HNO3, dans ce cas, on complete la quantité du HNO3 (50ml)

La réaction est agitée pendant 2h à une température de 200 – 300 °C avec vitesse d'agitation de 300 tr/min jusqu'à l'obtention d'une solution homogène de couleur grise. Une fois le mélange est se met à la température d'équilibre, on remarque que la solution est visqueuse, on sèche dans un four de température 500°C pendant 1h pour obtenir le composé finale de NiCr@Sn (0,25%)

On note que la présence de HNO3 permet l'attachement des particules entre eux qui permettre la formation d'une structure cristalline du semi conducteur.

Le même protocole expérimentale est suivi pour les composés NiCr@Sn (0,50%) et NiCr@Sn (0,75%) avec les quantités adéquats.

L'aspect macroscopique des composés de NiCr@Sn est représenté dans la figure II.9



Figure II.9: Aspect macroscopique des composés NiCr@Sn

Les différentes étapes de formulation des composés de NiCr@Sn est résumé dans l'organigramme ci-dessous

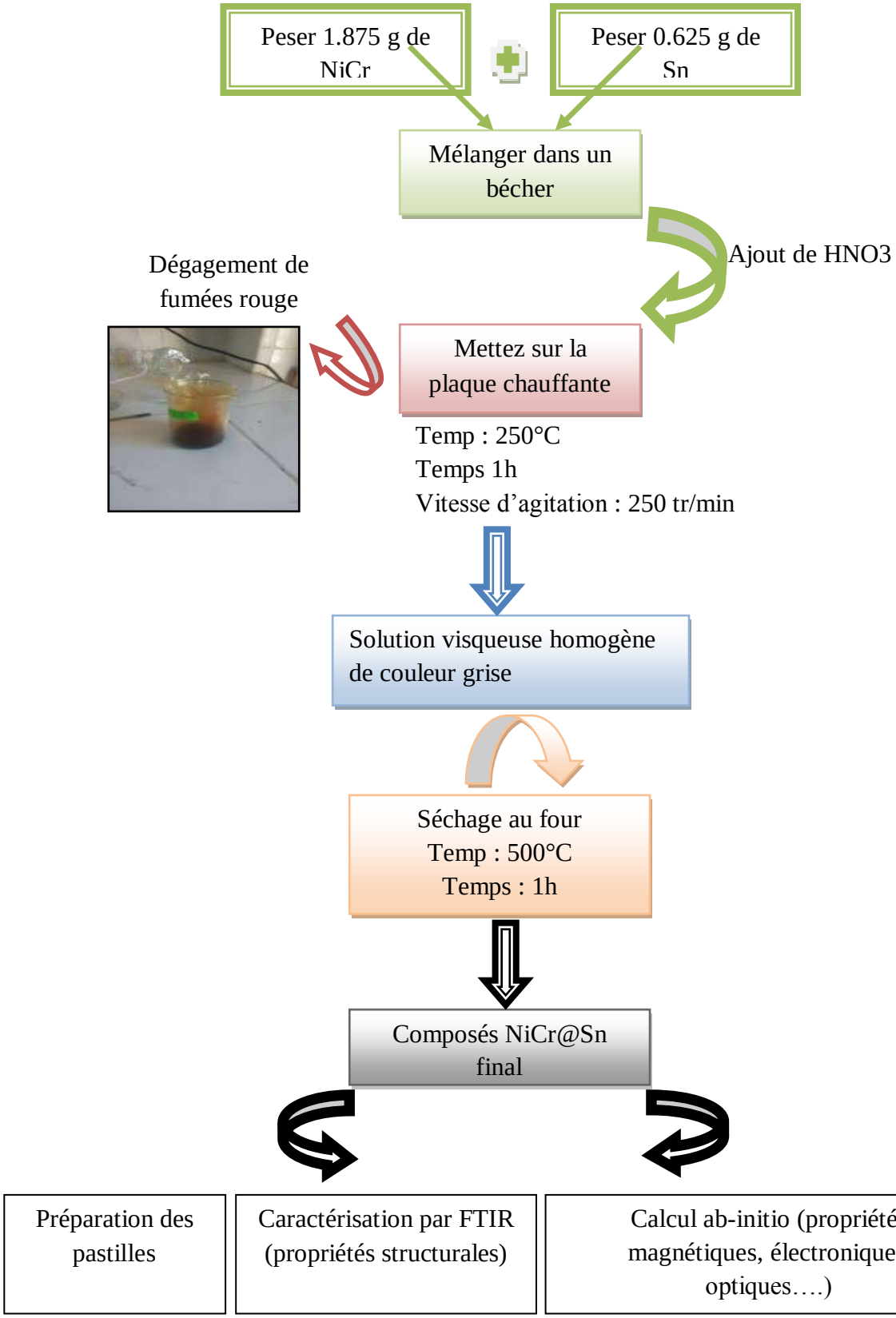


Figure II.10: Organigramme de formulation des composés NiCr@Sn

II.4 : Préparation des pastilles

Les pastilles sont réalisées selon la technique du disque de KBr.

Avant l'analyse, les poudres ont été séchées et stockées dans un dessiccateur avant de préparer les pastilles de KB r .10 mg de chaque échantillon sont mélangés à 90 mg de KB r et environ 20 mg du mélange sont utilisés pour être compressé à l'aide d'une (compresseur) machine à haute pression, on utilisant une force de 60 KN et les disques formés ont 9 mm de diamètre.



Figure II.11: Appareil de préparation des pastilles

Les différents pastilles préparés des composés de NiCr@Sn sont représentées dans la figure II.12

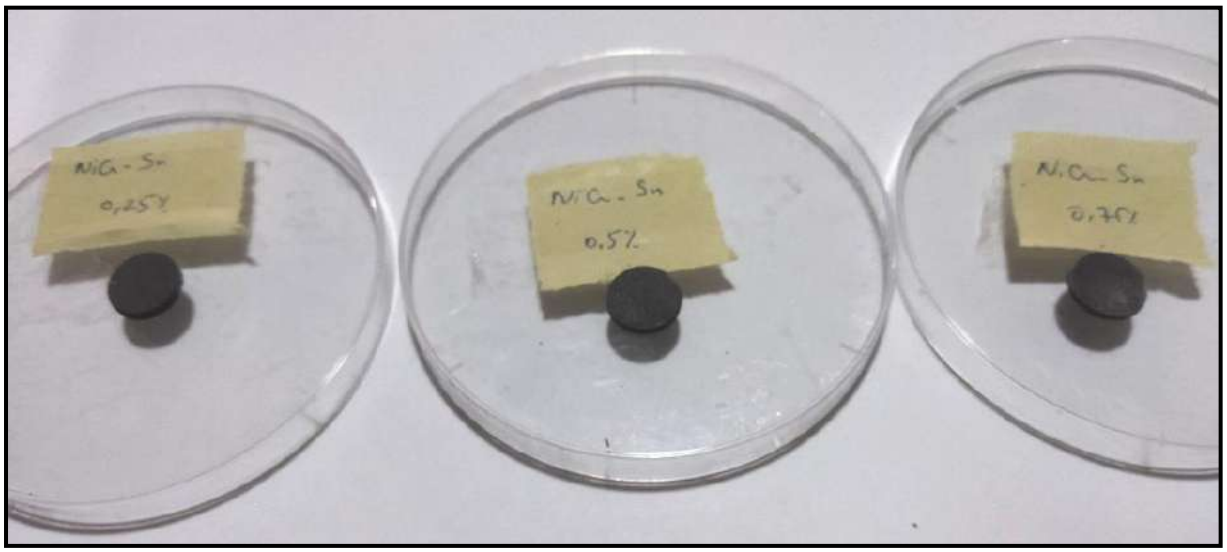


Figure II.12 : les composés de NiCr@Sn sous forme des pastilles

II.5: Caractéristiques par FT-IR :

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR (Bruker, Allemagne) avec une résolution de $4cm^{-1}$.Il a été utilisé pour une gamme de spectres électromagnétiques variant entre 400 et $4000cm^{-1}$ afin pour observer les groupes fonctionnels.



Figure II.13 : spectrophotomètre infrarouges à transformée de Fourier (Fermé et ouverte)

II.6. Caractérisation des propriétés magnétiques, thermiques et optiques

II.6.1 : 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.6.2: Code CASTEP "**C**ambridge **S**erial **T**otal **E**nergy **P**ackage "

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

CASTEP peut également être utilisé pour étudier la distribution spatiale de la densité de charge et des fonctions d'onde d'un système.
De plus, Les outils de recherche d'état de transition de CASTEP vous permettent d'étudier les réactions chimiques d'un matériau à l'aide de la technologie de transit synchrone linéaire / transit synchrone quadratique. Ces outils peuvent également être utilisés pour étudier les processus de diffusion en masse et en surface. [64] CASTEP permet d'optimiser une structure en réduisant son énergie. La position des atomes est modifiée autour de leur position initiale en leur appliquant une force et l'énergie de la nouvelle configuration calculée, cela plusieurs fois jusqu'à atteindre le seuil de convergence fixé. Il est également possible de libérer les paramètres de maille (vecteurs de maille et volume de la cellule) [52].

II.6.2.1: Présentation du code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés ont été réalisé en utilisant le code de modélisation numérique CASTEP (Cambridge serial Total energy package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [53-54]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciel de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accerlys. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrodinger.

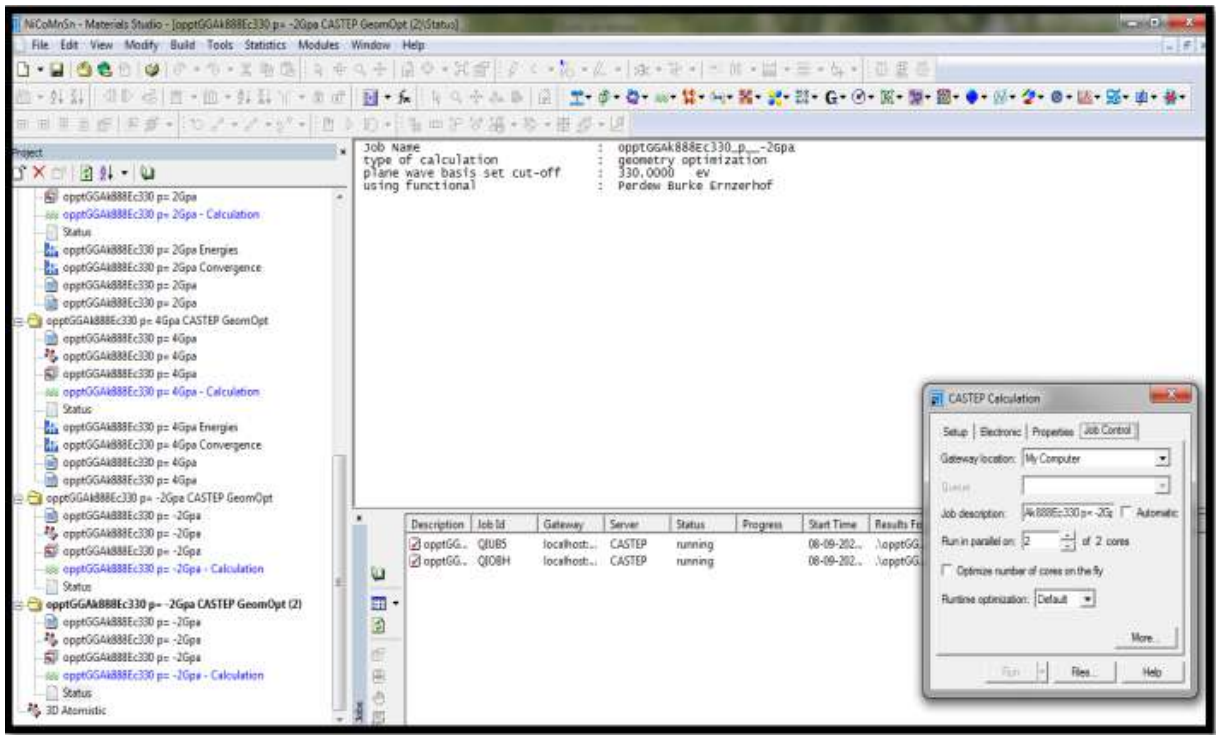


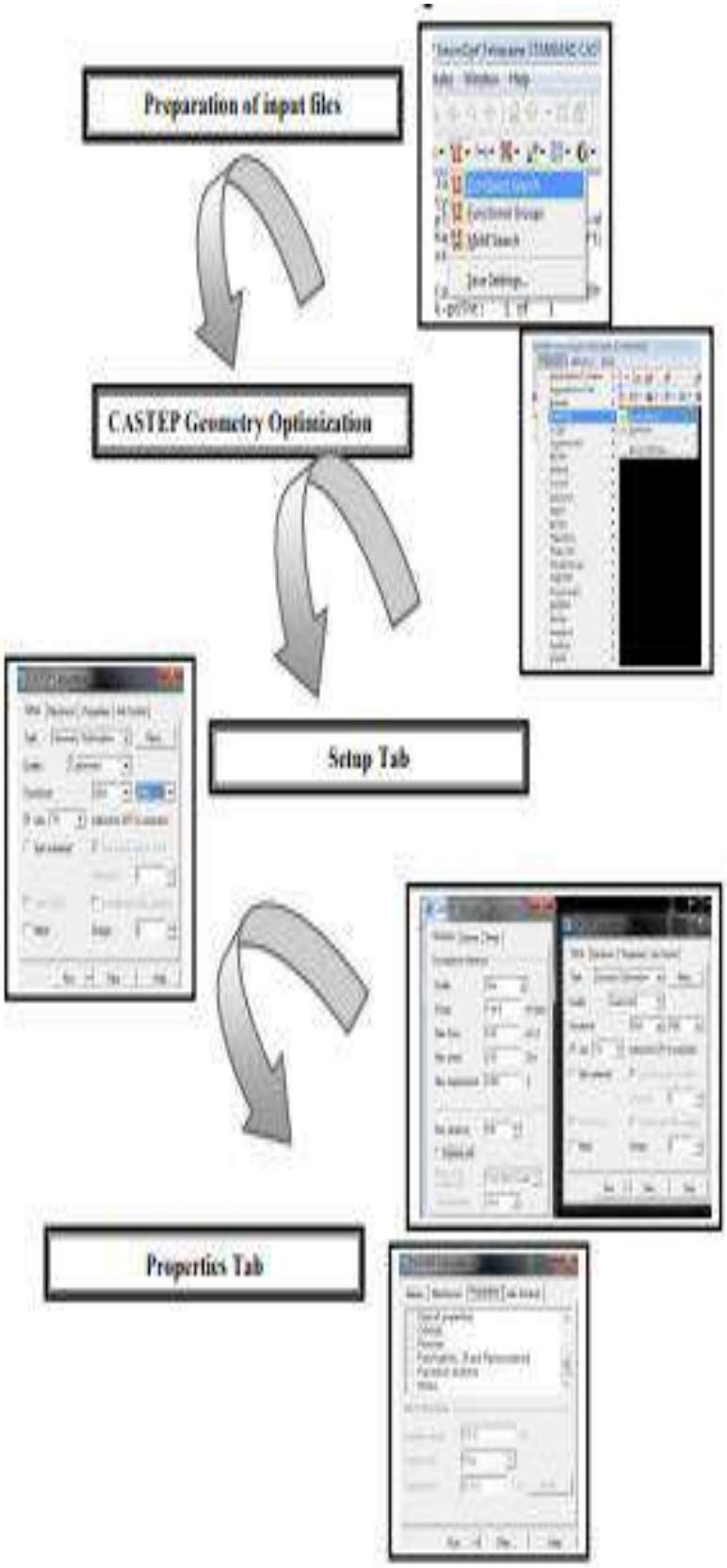
Figure II.14 : modélisation numérique du composé NiCr@Sn par CASTEP

II.6.2.2 : Optimisation géométrique

L'optimisation des géomètres d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'un solide. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent a' chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues le théorème de hellmann-Feynman [55-56].

II.6.2.3 : Méthode de Calcul

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ; Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), L'approximation de la densité locale avec polarisation du spin (LSDA : Local Density Approximation) implémentée par Perdew et Wang [57]. 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.


Preparation of input files
CASTEP Geometry Optimization
Setup Tab
Properties Tab

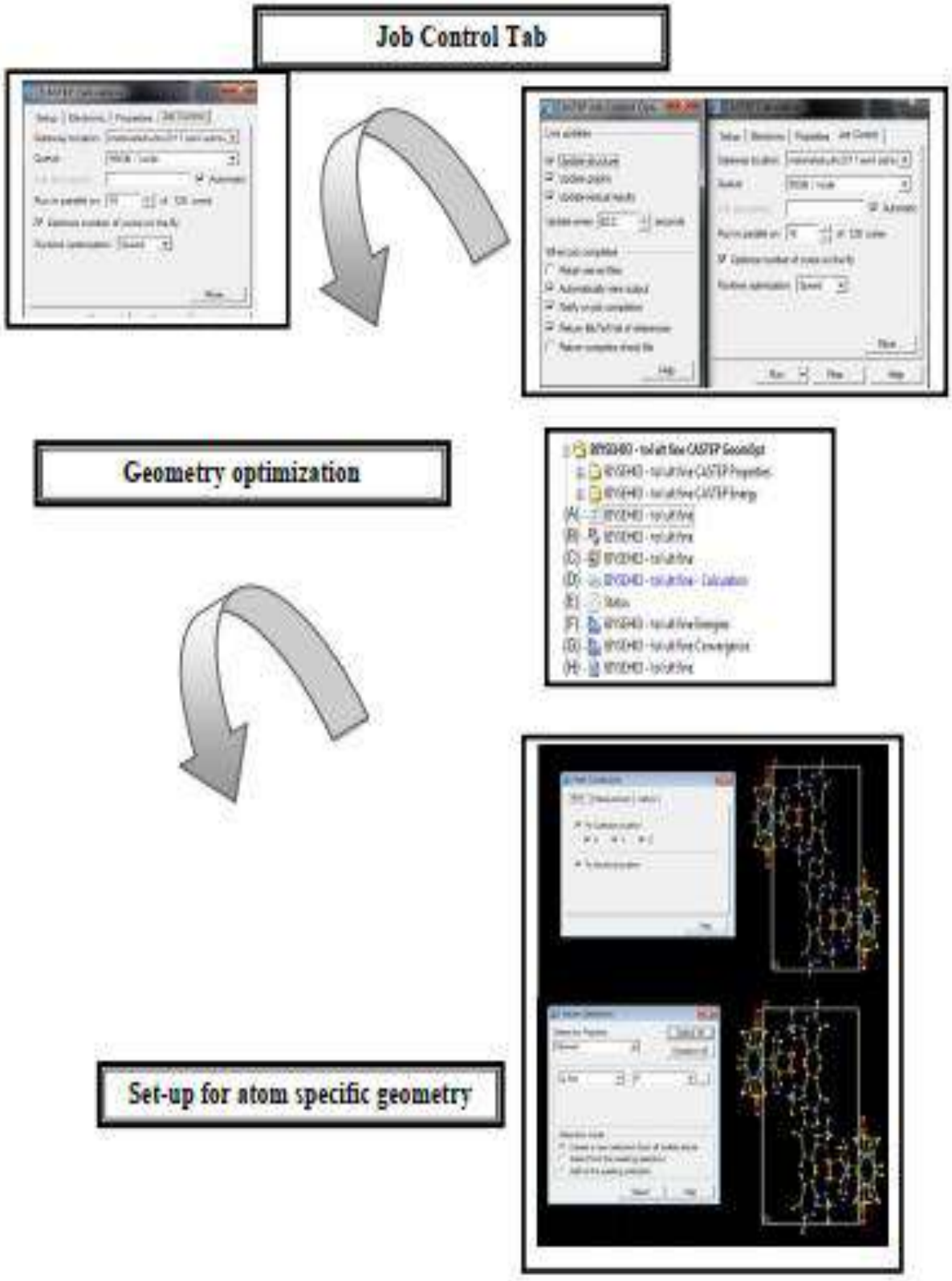


Figure II.15: Organigramme représente les différentes étapes de calcul

II.7 Description générale du code de simulation (MStudio-Mindlab)

II.7.1 Définition de Mstudio Mindlab

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides **[58]**. 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 **[59]**.
- **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.7.2: L'algorithme de MStudio-Mindlab (Script)

Programme (mandleb)

```
Script          <FILE=INIFILE, INPUT=MODERN,TRACE=FALSE>
**************************************************
 <SECTION=HEAD>         ! PROJECT HEAD:
 title =NiCrSn          ! Compound title
 <SECTION=CTRL>         ! CONTROL PARAMETERS:
 Lmto  =Bare            ! set: Bare / Screened / Rspace
 FulPot=PLW             ! set: FTB/ ASA / PLW
 <SECTION=EXCH>         ! EXCHANGE-CORRELATION:
 LDA   =perdew          ! set: none/Barth/Gunn/etc.
 GGA   =none            ! set: none/91/96
 <SECTION=ITER>         ! ITERATIVE PROCEDURES:
 Niter1=25              ! # of iterations in SCF loop
 <SECTION=MAIN>         ! MAIN ATOMIC DATA:
 Natom =3               ! # of atoms in the unit cell
 Nsort =3               ! # of sorts in the unit cell
 Par0  =8.753641        ! lattice parameter in a.u.
 Is(:) =1 2 3           ! atom-to-sort pointer array
 <SECTION=SORT>         ! SORT DATA:
 Name  = Ni             ! atom label
 Znuc  = 28.00000       ! nuclear charge
 Smts  = ?              ! non-overlapping MT-sphere
<SECTION=SORT>          ! SORT DATA:
 Name  = Cr             ! atom label
 Znuc  = 24.00000       ! nuclear charge
 Smts  = ?              ! non-overlapping MT-sphere
```

<SECTION=SORT> ! SORT DATA:

Name = Sn ! atom label

Znuc = 50.00000 ! nuclear charge

Smts = ? ! non-overlapping MT-sphere

II.7.3: Ensemble des propriétés calculées par MStudio Mindlab

1. Calcul du groupe d'espace.
2. Structure de bande électronique.
3. Densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
4. Hoppings: pour le cas des liaisons fortes.
5. Propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
6. Visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
7. Visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
8. Visualisation de structure cristalline.
9. Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques Fortement corrélés.
10. Le couplage spin orbite pour les éléments lourds.

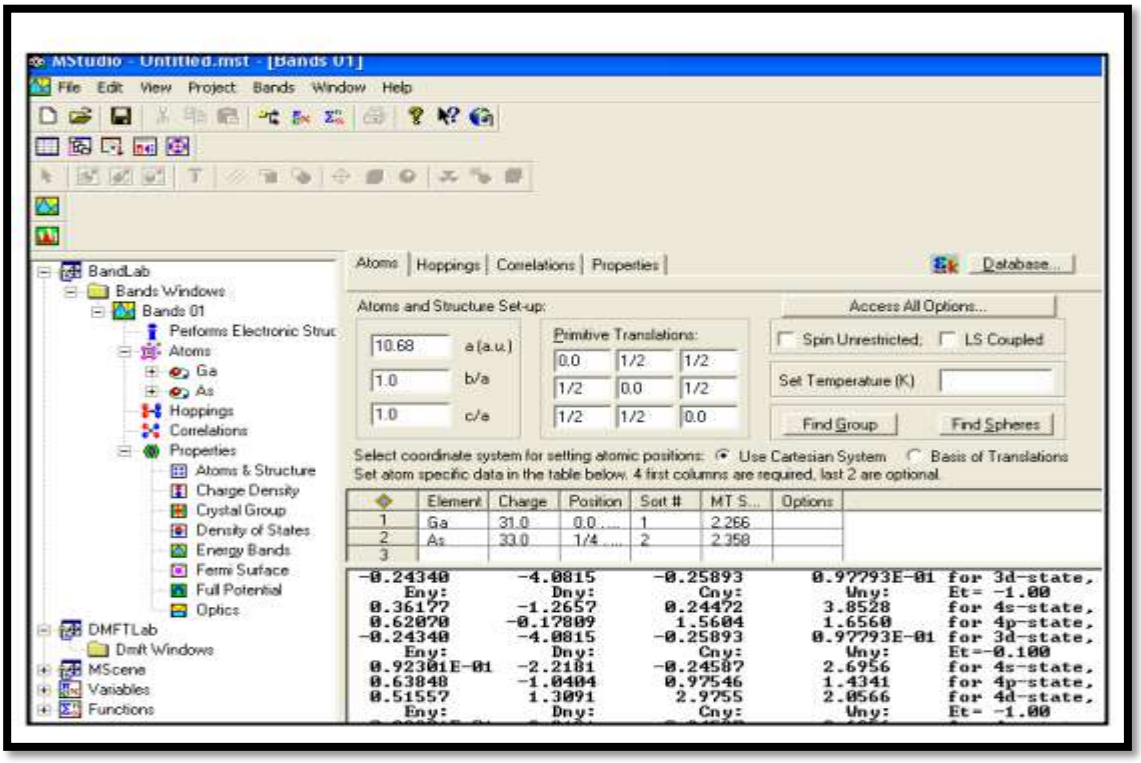


Figure II.16: Fenêtre de dialogue MStudio Mindlab **[58]**.

II.7.4 : Avantage et inconvénients de la méthode LMTO

- ✓ Premier avantage de code LMTO il peut être installe dans le logicielle Windows.
- ✓ La méthode FP-LMTO n'est numériquement exacte, mais pas vraiment rapide et intelligible.
- ✓ La méthode LMTO est l'une des plus précises actuellement pour le calcule de la structure électronique des solides
- ✓ Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction D'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- ✓ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- ✓ Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié
- Comme dans d'autre méthodes de tout-électron, les donnés concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du coeur, les énergies du niveau liaisoncœur être directement calculées comme une différence de l'énergie totale. En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée.

En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient *i* entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tache est un projet important de programmation.

II.8: Conclusion

L'objectif de cette partie a été consacrée à l'étude de la nature des matériaux semi-Heusler (half heusler) et leurs comportements. Elle avait aussi l'utilité d'étudier les calculs *ab-initio* des propriétés structurales, thermiques, électroniques, optiques et magnétiques, des matériaux choisis qui se cristallisent dans la structure cubique et de développer des outils de calculs, d'analyse et d'optimisation pour étudier, concevoir et développer des systèmes de réfrigération magnétique. Dont; nous proposes une optimisation de ce comportement thermique.

CHAPITRE III

III.1 Introduction :

La compréhension profonde des propriétés structurales, optique et électroniques des alliages d'Heusler exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaitre la façon avec laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale dans les calculs des différentes propriétés.

L'objectif de cette thèse est l'étude des caractérisations Infrarouge, des propriétés structurales, ainsi que les propriétés électroniques telles que : la structure des bandes, la densité d'états et aussi les propriétés optique et les propriétés magnétiques des composés de type XYZ Half-Heusler (NiCr@Sn), en utilisant le code CASTEP Matériel Studio et MStudio-Mindleb et les différents résultats seront présentatées et discuttées.

III.2 Applications aux alliages ternaires

III.2. Structure cristalline des composés ternaires

Les alliages Half-Heusler (alliages ternaire) ont une formule de XYZ, avec trois arrangements possibles de type I, type II, type III.

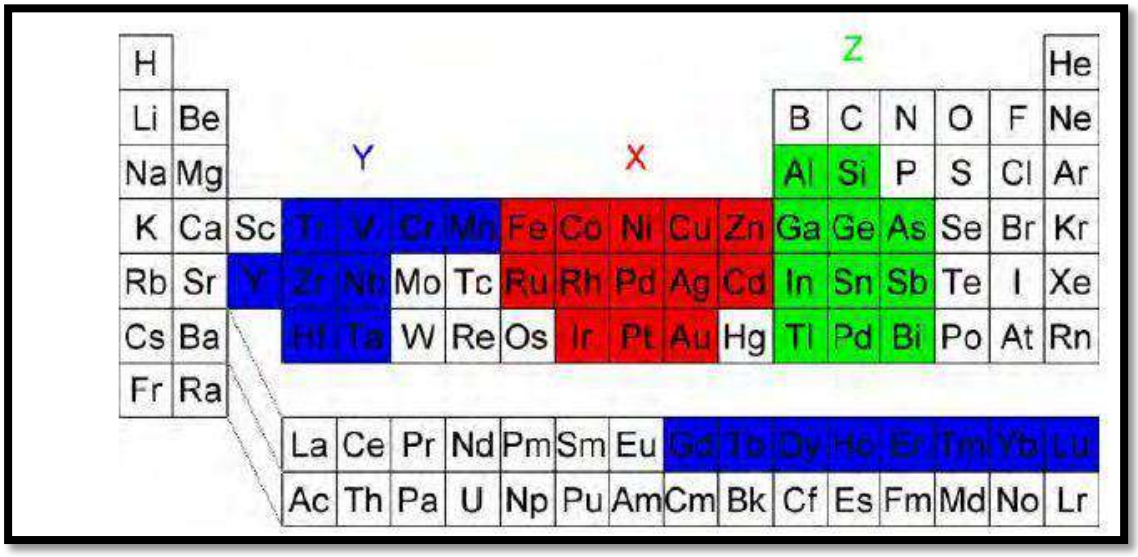


Figure III.1 : Tableau périodique des éléments.

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.

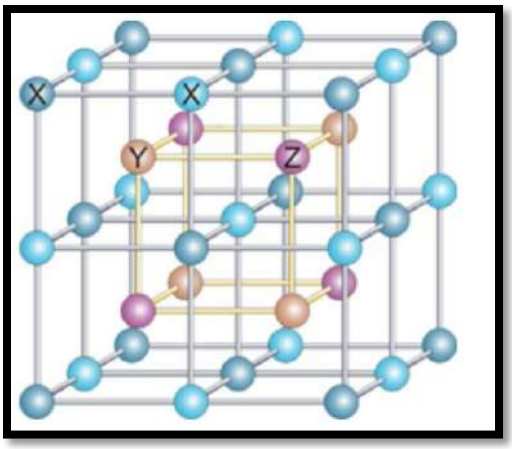


Figure III.2 : Structure Heusler ternaire

III.2.2. Structure cristalline des composés $Ni_{28}Cr_{24}Sn_{50}$

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

Les positions des atomes des composés sont présentées dans le tableau III.1

Tableau III.1 : positions wyckoff des atomes des composés NiCr@Sn

Atomes	Ni	Cr	Sn
Type I	**(0, 0, 0)**	**(0, 0, 0)**	**(0, 0, 0)**

La structure Heusler ternaire du **$Ni_{28}Cr_{24}Sn_{50}$** cristallisent dans une structure cubique à face centré « CFC » avec que le groupe d'espace F'43m (216).

La figure (III.1) Présente la structure cristalline du composant Ni Cr @Sn.

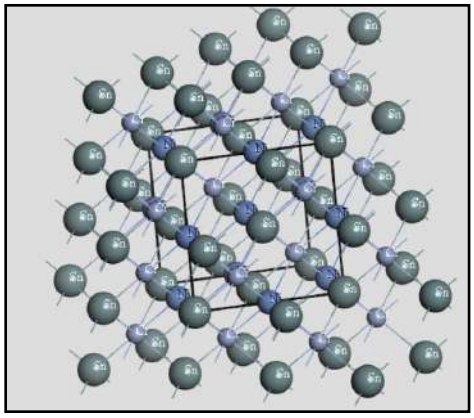


Figure III.3: La structure Heusler Ternaire NiCr@Sn (type I)

III.3 Détaille de calcul :

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 (FP-LMTO) 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** [1] pour étudier d'une part, la phase la plus stable, Ou nous avons optimisé la cellule primitive pour NiCr@Sn et d'autre part pour décrire le potentiel d'échange et corrélation, et ceci pour des systèmes faiblement corrélés.

Nous avons jugé que c'est deux approximations ne sont pas à elles seules très efficaces pour prendre en compte la structure électronique de nos matériaux avec une grande précision.

III.4 Paramètre d'entrée :

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

1- Eléments dans le matériau.

2- Système cristallin du réseau de bravais (groupe d'espace).

3- Constante de la maille.

4- Positions atomiques :

Ni(1/2 ;1/2 ;1/2) ,Cr (3/4 ;3/4 ;3/4) ,Sn (0 ;0 ;0) .

On regroupe ces paramètres d'entrée dans le tableau (III.1)

Tableau III.2 : paramètres d'entrée pour le composé NiCr@Sn: Constante de la maille, groupe d'espace, numéro atomique et l'état de valence

Composé	Paramètre de la maille	Angle	Groupe d'espace	Nombre atomique	Etat de valence
Ni Cr	a_0=6.048	α=ß=Ɣ=90˚	Pm3m / 221	Ni=28 Cr=24	[Ar] $3d^8$ $4s^2$ [Ar] $3d^4$ $4s^2$
Sn		α=ß=Ɣ=32.939˚	I4/amd|[141]	Sn=50	[Kr]$4d^{10}5s^25p^2$

III.5 Convergence des paramètres E_{cutoff} et K_{points} :

Le calcul des propriétés structurale, électroniques et optiques nécessite une optimisation avec les paramètres de convergence tels que l'énergie de coupure $E_{cut\text{-}off}$ et l'échantillonnage de la zone de Brillouin K_{point}

III.5.1 Convergence de E_{cutoff}

On teste la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure Ecut-off (Energie de coupure) et l'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB) appelé K-points. L'obtention des valeurs crédibles de l'énergie cinétique Ecut-off et le nombre de K-points qui assurent la convergence de l'énergie totale du système nécessite la variation de l'énergie de coupure entre 40-200 Ev .On calcule l'énergie totale pour chacune de ces valeurs.

Les résultats de la variation de l'énergie totale en fonction d'énergie E_{cutoff} obtenus sont indiqués dans le tableau (**Tableau III.3**).

Tableau III.3 : Variation de l'énergie E en fonction de E_{cutoff}

E_{cutoff}(Ev)	Energie (Ev)
40	-6511.196054479
60	-2851.9204441
80	-3137.185870795
10	-3453.630170265
120	-3696.605536844
140	-3799.025826792
160	-3859.965190719
180	-3889.124481025
200	-3904.525904506
220	-3904.525904506
240	-3904.525912346
260	-3904.525934566
280	-3904.525234506
300	-3904.525905678
320	-3904.525967896
340	-3904.525991011
360	-3904.525121316
380	-3904.525915161
400	-3904.525901890
420	-3904.525959216
440	-3904.525987654

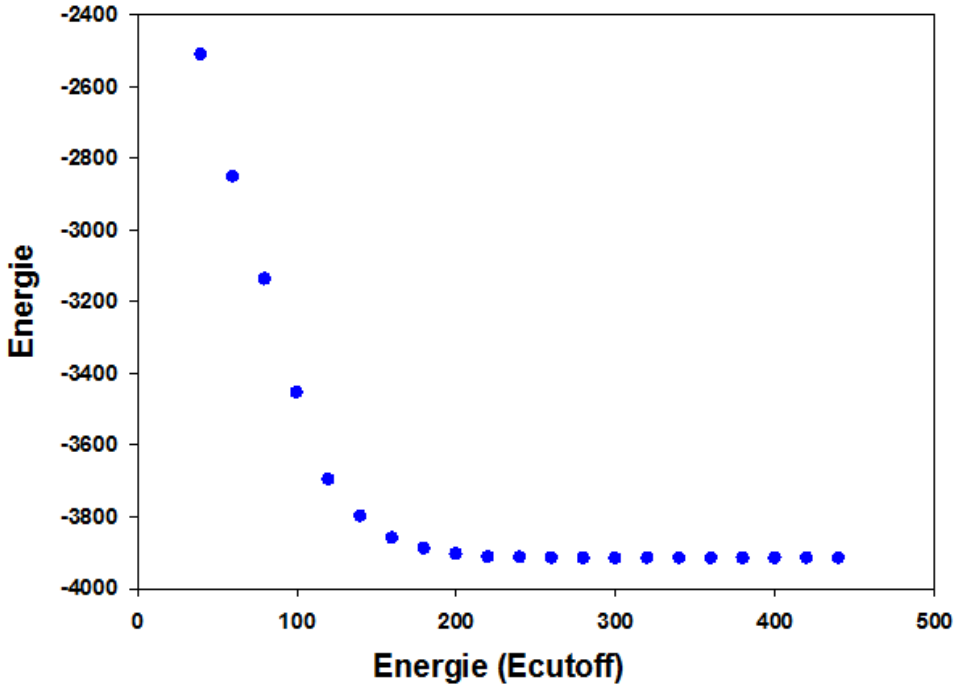


Figure III.4: Test de Convergence de l'énergie totale de NiCr@Sn en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutoff}) pour K_{points} (10*10*10)

La figure III.4 nous a permis de déterminer la convergence de l'énergie totale de NiCr@Sn en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutoff}) pour K_{points} =10*10*10.

On remarque que l'énergie totale est une courbe décroissante a partir dans un intervalle d'énergies de 40ev jusqu'à 200ev et, au delà, la courbe est linéaire stabilisant à une énergie E_{cutoff} =200 ev.

III.5.2 Convergence de K-points :

Quand on fixe la valeur de E_{cutoff} , on procède à l'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB). On suit la même procédure de convergence précédente pour déterminer le nombre de K_{points} dans la première zone de Brillouin.

Le nombre de K_{points} est variée de (2*2*2) à (18*18*18). Pour chaque valeur, on calcule l'énergie totale, les résultats obtenue sont indiques dans le tableau (III.4)

Tableau III.4 : Variation de l'énergie E en fonction de K_{Point}

K-Point	Energy (ev)
2× 2 × 2	-3904.516126256
4 ×4 × 4	-3904.698571454
6 × 6 × 6	-3904.508585533
8 ×8 × 8	-3904.544280075
10 × 10 × 10	-3904.525908470
12 × 12 ×12	-3904.525622246
14 × 14 × 14	-3904.498948522
16 ×16 × 16	-3904.502496510
18 ×18 × 18	-3904.502497950

La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de K_{points} en utilisant l'approximation GGA est présenté dans la figure III.5.

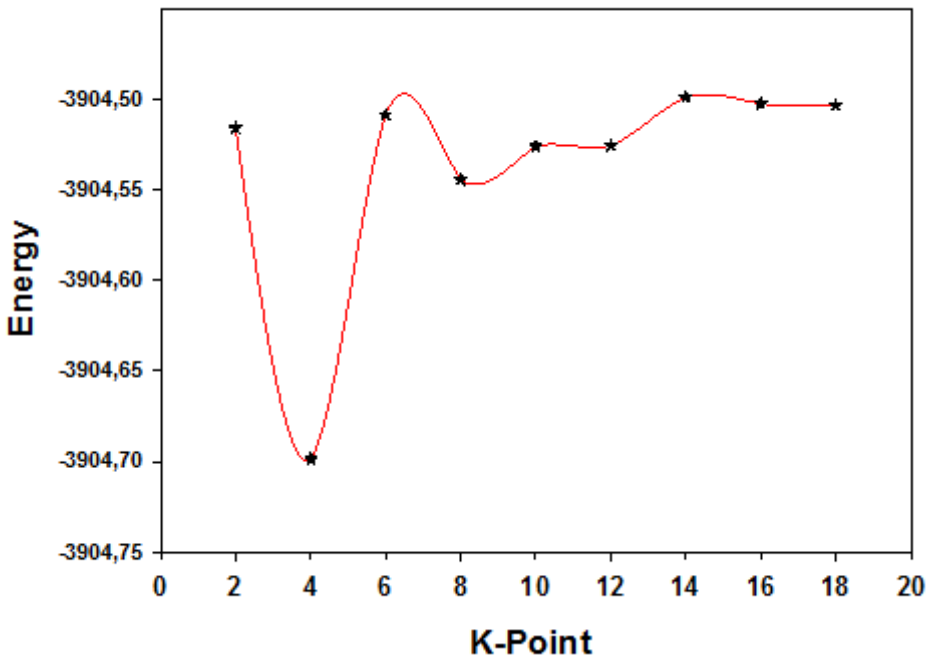


Figure III.5 : Test de Convergence de l'énergie totale de NiCr@Sn en fonction du nombre de K-points à une E_{cutoff} = 200 ev

La représentation graphique de la figure III.5 montre une décroissante des valeurs de l'énergie totale en fonction de l'augmentation de K_{points} ; ce qui permettre de déterminer la valeur du K_{points} après la stabilisation de l'énergie, donc K_{points} = 14*14*14

III.6 : Optimisation des propriétés NiCr@Sn

Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques…etc. On commence par le calcul de l'énergie totale d'une façon auto-cohérente.

Pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de 0 *a* voisines de la valeur expérimentale). Le paramètre de maille a_0, le module de compressibilité *B* et sa dérivé *B'* sont les paramètres structuraux déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [60], qui décrit la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B'}{B'(B'+1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0\right] + \frac{B_0}{B'}(V - V_0)$$

Où E_0, V_0, B_0, B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Où

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

$$B_0 = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

III.6.1 : Utilisation de code MStudio :

On a a_0 = 6.048 A°

On divise cette valeur sur 0.529177 pour avoir le paramètre (a_0) en unité atomique donc a_0=11.429068 UA

On calcul de a_1 jusqu'à a_{12} et a chaque valeur de (a) on obtient E0 et V0 (cell vol)

$$a_0 + a0 * 2\% = a_1$$

$$a_0 - a0 * 2\% = a_2$$

$$a_1 + a_1 * 2\% = a_3$$

$$a_2 - a_2 * 2\% = a_4$$

$$a_3 + a_3 * 2\% = a_5$$

$$a_4 - a_4 * 2\% = a_6$$

$$a_6 - a_6 * 2\% = a_8$$

$$a_8 - a_8 * 2\% = a_{10}$$

$$a_{10} - a_{10} * 2\% = a_{12}$$

Le calcul du paramètre de (a_0) jusqu'à (a_{12}) est une étape utilisé permettre d'optimiser l'energie totale (E_0) et le Volume de la cellule (V_0) les différents résultats sont présentés dans le Tableau III.5

Tableau III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume

a	E_0	V_0
a_0=11.42906	-17481.94675	393.3305
a_1=11.86	-17481.92053	417.4054
a_2=11.3974	-17481.966587070	370.1326
a_3=12.0972	-17481.888961675	442.5829
a_4=11.1694	-17481.977686692	348.3610
a_5=12.3391	-17481.856538643	469.6674
a_6=10.9460	-17481.978345828	327.8735
a_8=10.7271	-17481.96674	308.5937
a_{10}=10.5125	-17481.941330101	290.4411
a_{12}=10.3023	-17481.89972	273.3648

Les différentes mesures des énergies est représenté en fonction du volume de la cellule à chaque valeur a_i et la représentation de la variation de l'energie en fonction du volume est présenté dans la figure III.6.

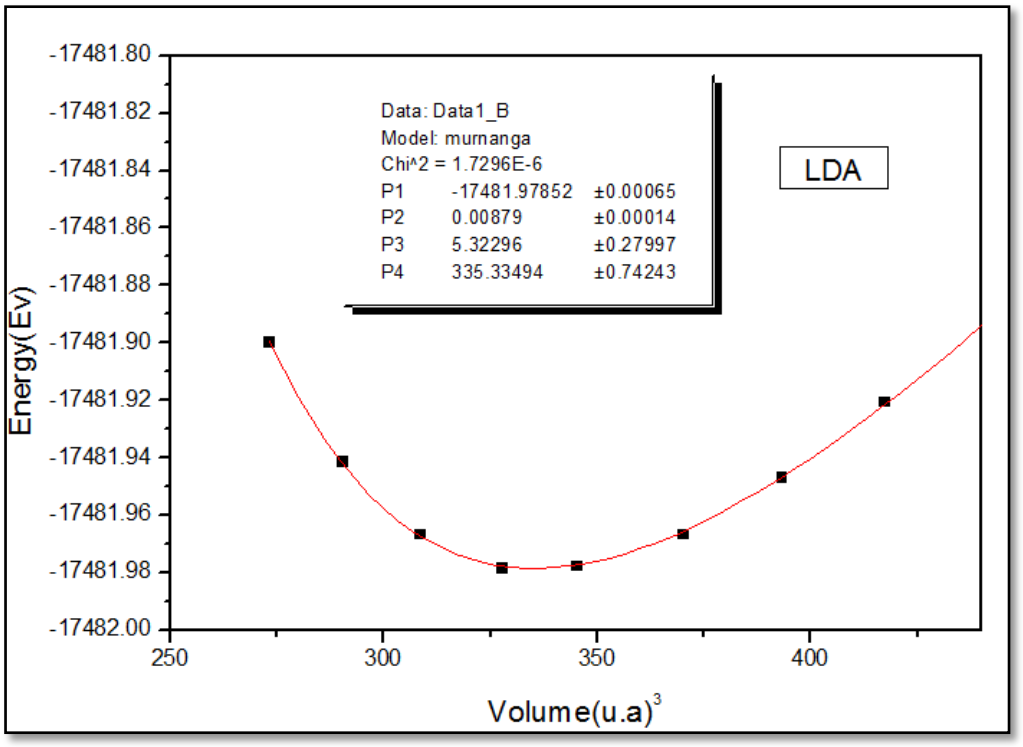


Figure III. 6: Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par Les approximations GGA du premier type

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E(V).

La courbe de l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant les approximations GGA permettre de définir les paramètres P_1, P_2, P_3, P_4 qui définie successivement : E_0 (unit cell), B_0, B prime, V_0 (unit cell)

On a trouvé:

$$\begin{cases} P_1 = -17481.97852 \pm 0.00065 \\ P_2 = 0.00879 \pm 0.00014 \\ P_3 = 5.32296 \pm 0.27997 \\ P_4 = 335.33494 \pm 0.74243 \end{cases}$$

On prend

$P_4 = V_0$ (unit cell) = 335.37933 et a = $\sqrt[3]{(V * 2)}$ = **8.75364163** UA

P_2 **=** 0.00879 ev/A^3 = 0.00879 *1.6*(10^-19)*100 =

P_3= B prime = **5.32296**

Donc E_0 (structure conventionnelle)= 4* E_0 = **69927,91408** ev

L'arret: a_0 (conventionally structure) $=\sqrt[3]{V(\text{unit cell primittive}) * 4}$

E_{cutoff} = 200ev

K_{point} = 14*14*14

III.7 : Propriétés magnétiques

Pour étudier le comportement magnétique intrinsèque de notre alliage, nous avons introduit le spin et nous avons fait varier la température dans une gamme de 80k à 650k.

Les calculs et les résultats obtenus sont illustres dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Variation de moment magnétique en fonction de température

MOMENT MAGNETIQUE (µB)	TEMPERATURE (k)
6.030000	**80**
6.03	**100**
6.02995	**200**
6.02987	**300**
6.02978	**400**
6.029756	**430**
6.029742	**450**
6.029709	**500**
6.029683	**550**
6.029638	**580**
6.029598	**650**
6.029710	**680**
6.029611	**690**

La variation du moment magnétique en fonction de la variation de la température nous permet de déterminer la température de curie d'alliage NiCr@Sn

Par définition, La température de Curie (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température TC à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Pierre Curie en 1895.

La représentation graphique de la variation du moment magnétique en fonction de la variation de la température est présentée dans la Figure III.7.

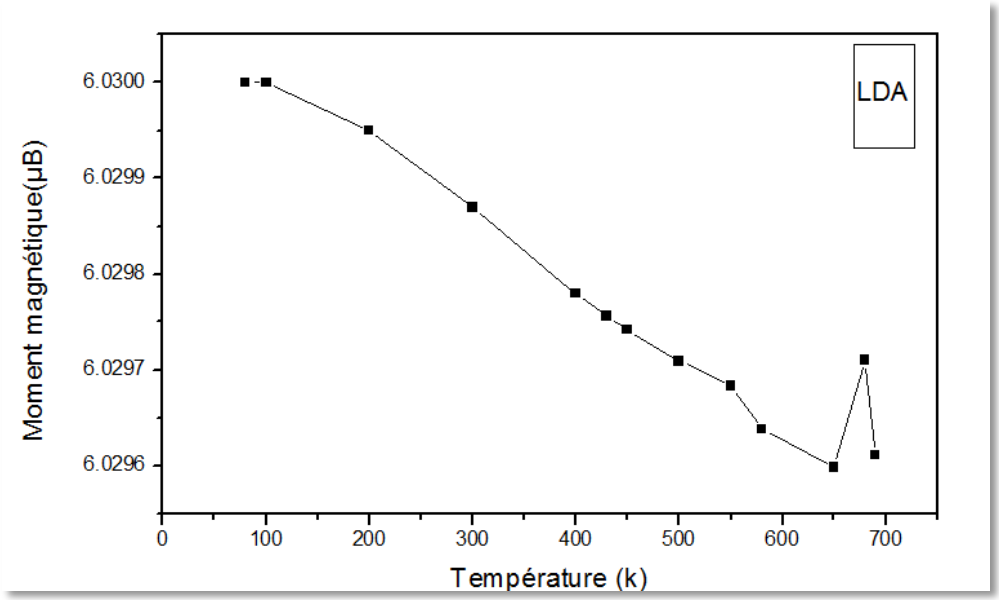


Figure III.7: La variation de Moment magnétique en fonction de la température

D'après la Figure III.7, On peut conclure que le moment magnétique prend sa valeur maximale à la température T=100K, puis il diminue avec la progression de la température jusqu'à atteint une valeur minimale se rapproche de 0 à une T=659 K Cette valeur représente la température de Curie ; Température au-delà de laquelle un matériau aimantable perd ses propriétés d'aimantation lorsqu'il est placé dans un champ magnétique.

De plus, au- delà de cette température (T=659 K), les ferromagnétiques deviennent paramagnétiques. Le réseau des moments magnétiques, comme tous les réseaux cristallins, est anisotrope ; toutefois, l'anisotropie magnéto- cristalline est souvent plus intense que celle des autres propriétés physiques et joue un rôle très important sur les propriétés macroscopiques des matériaux.

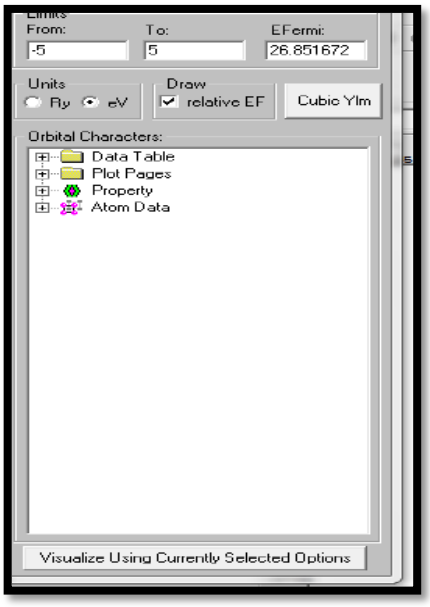
III.8: Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Ces propriétés incluent la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge.

III.8.1 : Gap énergitique

Nous avons calculé les bandes d'énergie dans les composés NiCr@Sn le long des lignes de hautes symétries de la première Zone de Brillouin, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant les approximations GGA dans le type le plus stable.



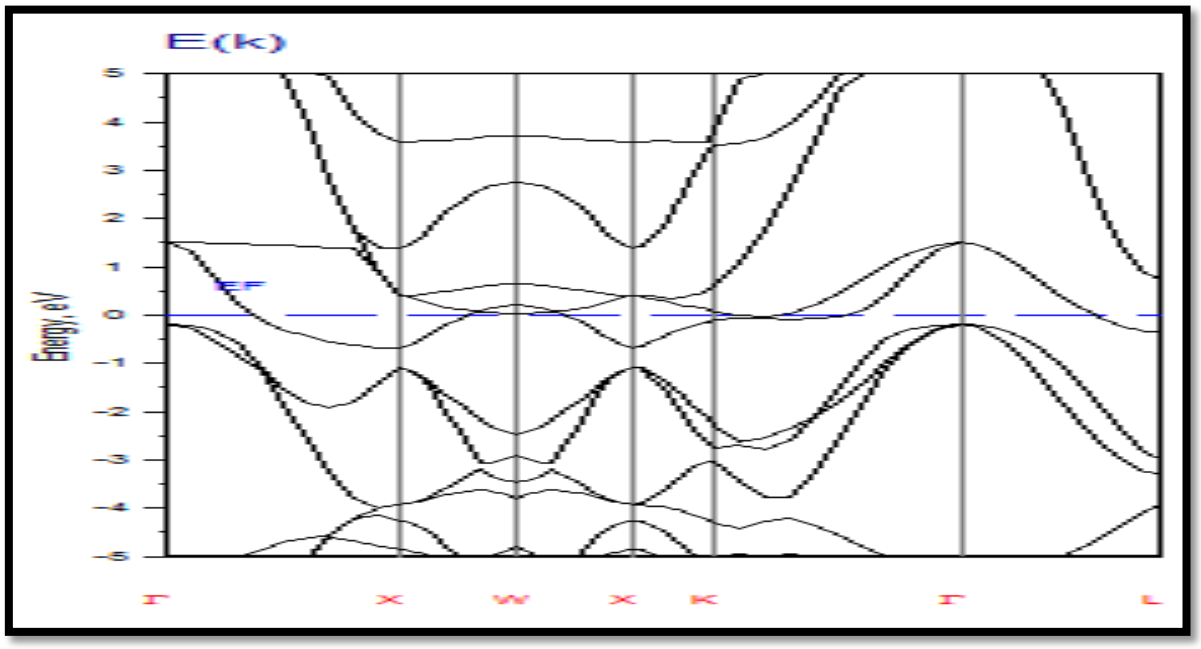


Figure III.8: La structure de bandes du composé NiCr@Sn.

La structure de bandes électronique du composé half-Heusler a des intersections métalliques au niveau de Fermi, cela est expliqué par l'absence de la bande interdite (le gap est nul) autour de cellui-ci, et qui provient du chevauchement entre les bandes d'énergie, ce qui indique un caractère métallique.

On constate un déplacement des bandes de valence vers le bas avec un autre déplacement des bandes de conduction vers le haut, ce qui crée un gap énergitique indirecte (Ţ-X) entre le minimum de la bande de conduction situé au point de la première zone de Brillouin avec le maximum de la bande de valence situé au point X . Donc, on peut dire que le composé NiCr@Sn possède un caractère demi-métal avec un gap énergétique E dans les deux approximations GGA.

De cette discussion on révèle que les composés NiCr@Sn possèdent un caractère ferromagnétique demi-métallique.

III.8.2 : propriété optique

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction. Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculée la densité d'états (DOS) totale et partielle du composé NiCr@Sn pour les approximations GGA

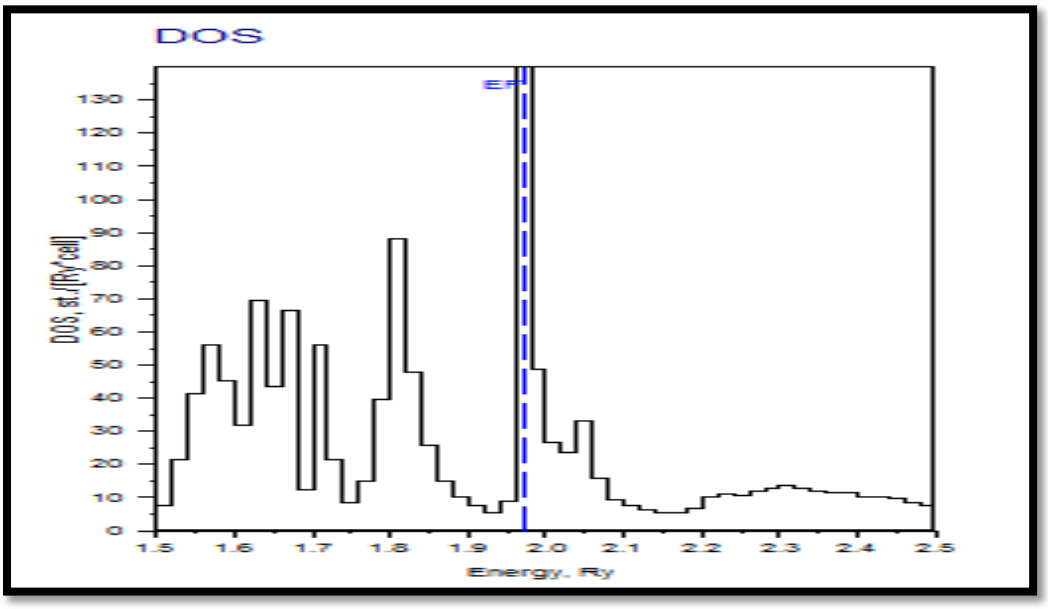


Figure III.9: La densité d'états électroniques du composé NiCr@Sn.

III.8.3 : Fonction diélectrique

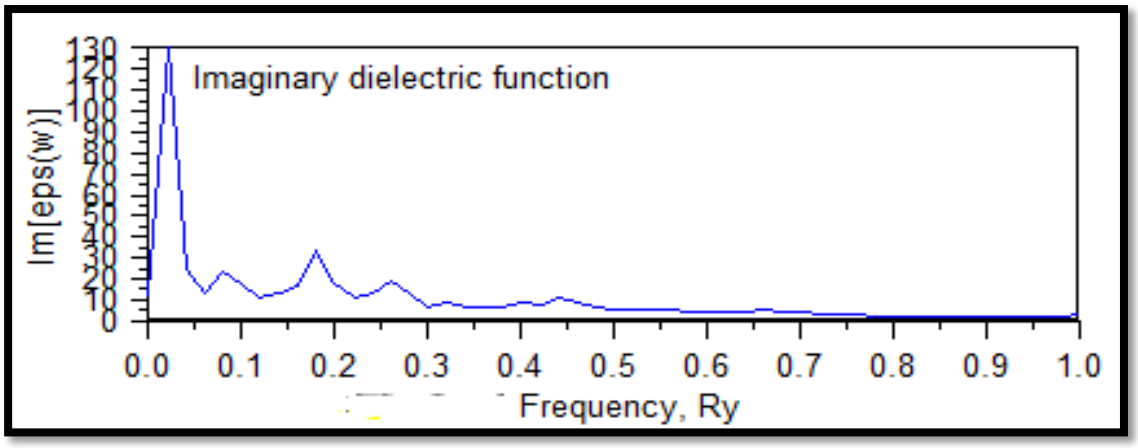


Figure III.10: variation de la partie réelle de la fonction ε'(w) en fonction de l'énergie de photon du composé NiCr@Sn

De cette Figure III.10, on peut prélever les données suivantes :

ε (0) = 10

ε (w) = 4,5

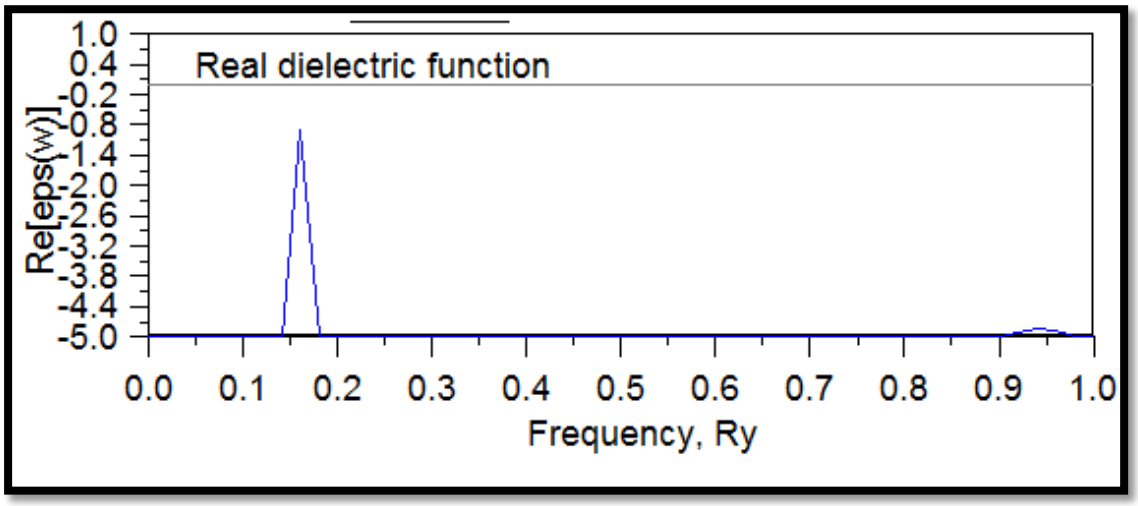


Figure III.11: variation de la partie imaginaire de la fonction ε''(w) en fonction de l'énergie de photon du composé NiCr@Sn

De cette Figure III.11, on peut prélever les données suivantes :

E_0 = 0,14 ;

E_1 = 0,15 ;

E_2 = 0,16

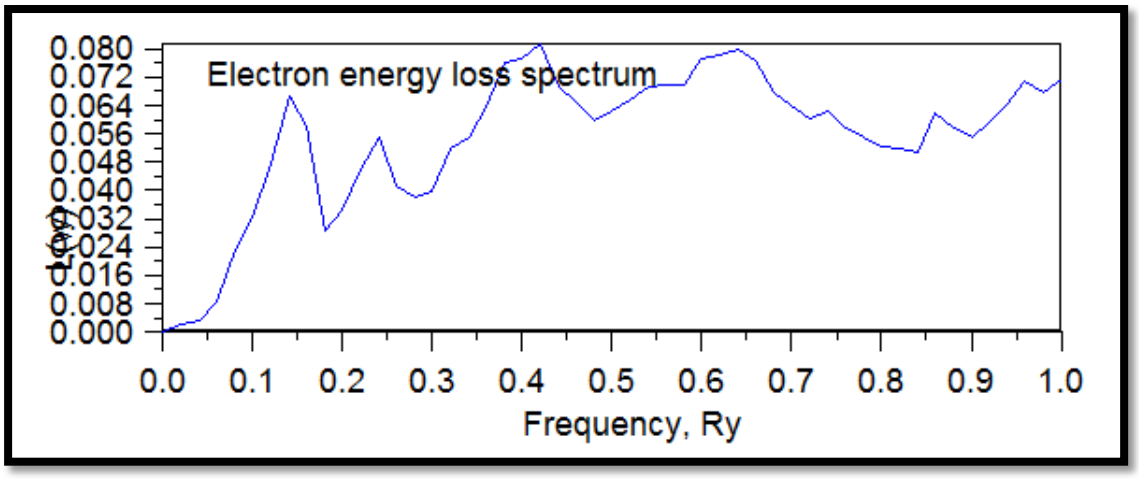


Figure III.12: variation de l'énergie d'électron en fonction de la fréquence

De cette figure qu'on peut confirmer l'énergie du Gap

III.9 : Caractérisation des composés NiCr@Sn par la spectroscopie Infrarouge

Les spectres caractéristiques des composés NiCr@Sn avec les différentes concentrations de Sn (0.25%; 0.50%; 0.75%) sont présentés dans la figures III.13 (représentant le spectre du Sn Pure), Figure III.14 (représentant le spectre du NiCr) et Figure III.15 (représentant le spectre du NiCr@Sn).

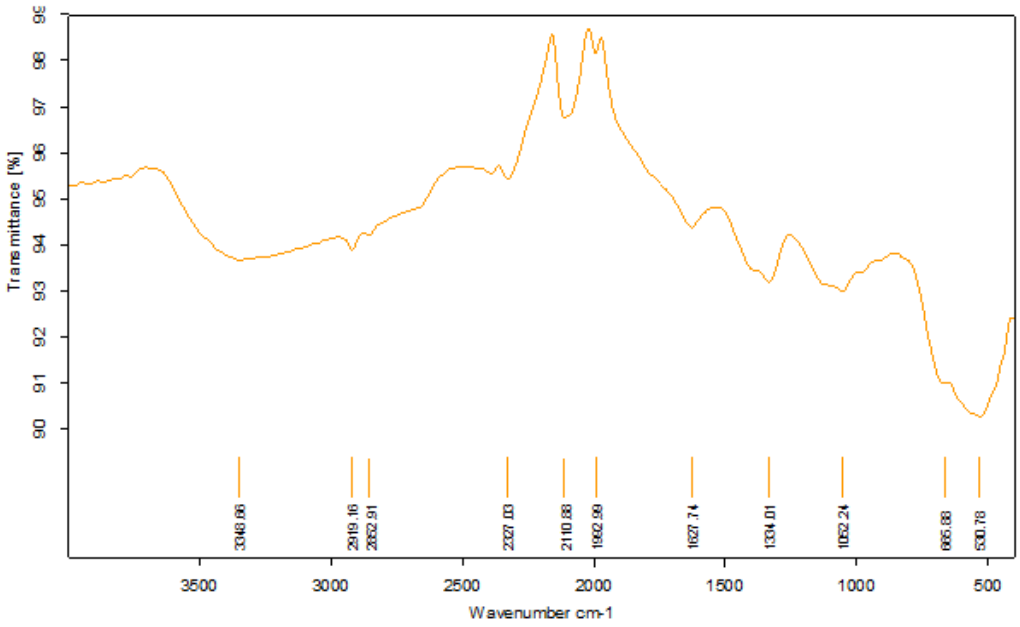


Figure III.13 : Spectre infrarouge du Sn Pure

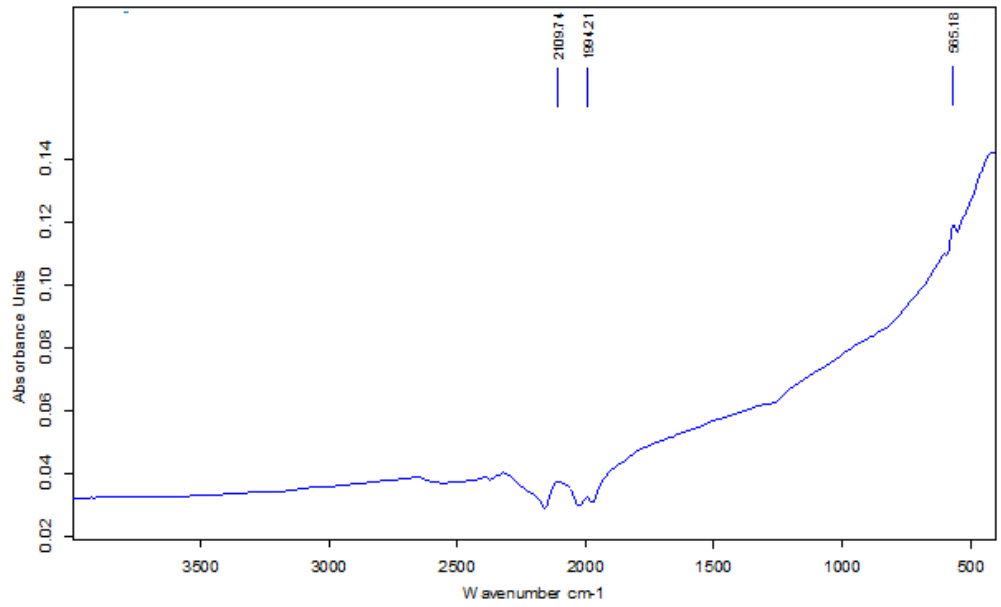


Figure III.14 : Spectre infrarouge du NiCr

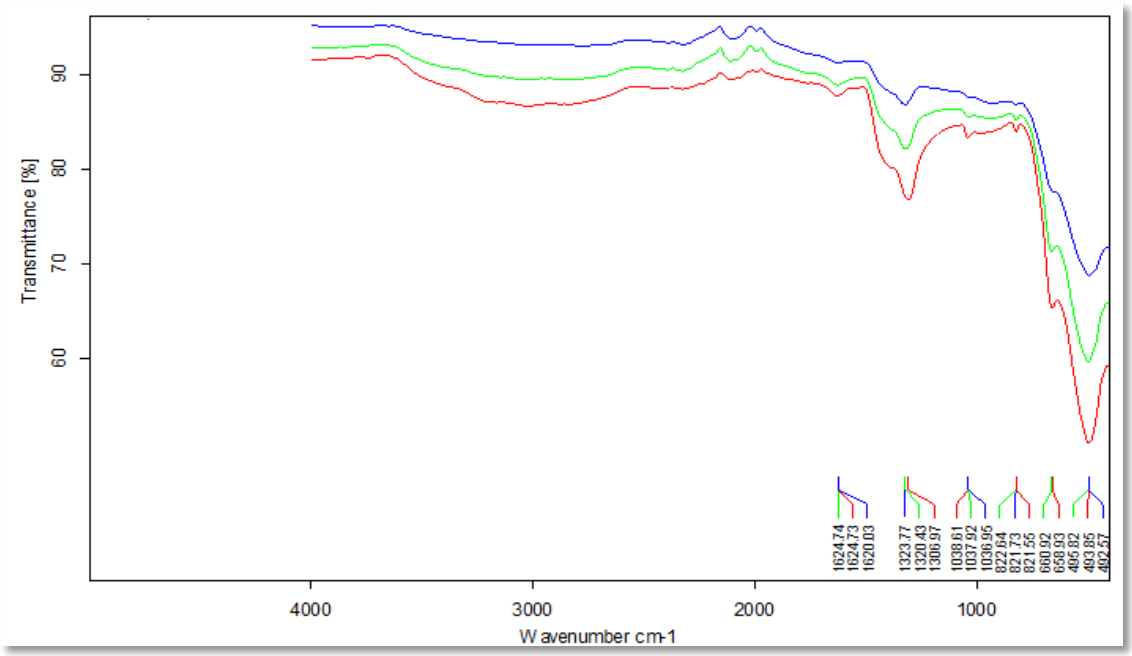


Figure III.15: Spectre Infrarouge des composés NiCr@Sn (0.25% (bleu), 0.5% (vert), 0. 75% (rouge))

III.10 : Conclusion

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

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré pour étudier les propriétés d'une classe d'alliages appelée les alliages Half Heusler, définie par la famille XYZ. L'objectif de ce mémoire est de prédire et optimiser les propriétés structurales, thermiques, et magnétiques des matériaux NiCr@Sn pour les concentrations x = 0.25%, 0.50%, et 0.75%.

Cette étude a été consacré pour étudier les propriétés d'une classe d'alliages appelée les alliages Half Heusler, définie par la famille XYZ. L'objectif de ce mémoire est de prédire et optimiser les propriétés structurales, thermiques, et magnétiques des matériaux NiCr@Sn pour les concentrations x = 0.25%, 0.50%, et 0.75%.

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés half-Heusler NiCr@Sn. Pour cela, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la méthode des orbitales Muffin-Tin alinéatisées (FP-LMTO) basés sur les ondes planes alinéatisées implémentée dans le code MStudio-Mindlab. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par les deux approximations suivantes : GGA et LDA. La méthode FP-LMTO est considérée parmi les méthodes les plus précise et là plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et prometteuses. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages d'Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels. Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, la stabilité des types des composés NiCr@Sn qui sont obtenus par l'approximation GGA montrent une stabilité de structure pour le type I.

De même, l'étude des propriétés structurales de ces alliages ont montré que la structure de notre compose se cristallise dans une structure cubique à face centré.

A partir des calculs effectués sur nos matériaux, les composés NiCr@Sn ont une structure plus stable et présente une température de Curie égale à T=659 K ; Température au delà le composé NiCr@Sn perd ses propriétés d'aimantation lorsqu'il est placé dans un champ magnétique. De plus, les matériaux ferromagnétiques deviennent paramagnétiques. Le réseau des moments magnétiques, comme tous les réseaux cristallins, est anisotrope; toutefois, l'anisotropie magnéto-cristalline est souvent plus intense que celle des autres propriétés physiques et joue un rôle très important sur les propriétés macroscopiques des matériaux.

Enfin, les composés Half-Heusler NiCr@Sn peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs destinés aux systèmes du froid magnétique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Lebouc, A., Allab, F., Fournier, J. M. et Yonnet, J. P. (2005). Réfrigération magnétique. Tech. Ing., (RE 28-1):1–16.

[2] E. Warburg. Magnetische untersuchungen. Ann. Phys., 13 :141_164, 1881.

[3] A. Smaïli and R. Chahine. Thermodynamic investigations of optimum active magnetic regenerators. Cryogenics, 38 :247_252, 1998.

[4] P. W. Egolf and S. Gama. The 5th international conference on magnetic refrigeration, {THERMAG} v, in grenoble. International Journal of Refrigeration, 36(5) :1584 _ 1586, 2013.

[5] H. Auracher and D. Coulomb. A tribute to peter w. egolf. International Journal of Refrigeration, 37 :6_4, 2014.

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

[7] 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.

[8] 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.

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

[10] 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.

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

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

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

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

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

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

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

[19] 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.

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

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

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

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

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

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

[26] Tishin, A.M. "Hand Book of Magnetic Material", Vol.12, Ed. Buschow K.H.J., North Holland, Amsterdam, 1999.

[27] A. Tura, ''Active Magnetic Regenerator Experimental Optimization '', Master of Applied Science, Université de Victoria, 2005.

[28] A. Lebouc, F. Allab, J.M. Fournier, J.P Yonnet, ''Réfrigération magnétique'', [RE 28], Techniques de l'Ingénieurs, 2005

[29] B.f. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, ''Review on Research of Room Temperature Magnetic Refrigeration'', International Journal of Refrigeration 26, 622-636, 2003.

[30] B. F. Yu, Q. Gao, C. F. Wang, B. Zhang, D. X. Yang et Y. Zhang "Experimental investigation on refrigeration performance of a reciprocating active magnetic regenerator of room temperature magnetic refrigeration'', International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Suisse, du 27 au 30 Septembre 2005.

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

[32] B.f. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, ''Review on Research of Room Temperature Magnetic Réfrigération'', International Journal of Réfrigération.2003

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

[34] I. H. Calderon, Optical properties, and electronic structure of wide band gap II-VI semi-conductors, in II-VI semiconductors materials and their Applications, Taylor and Francis New York,113-170 (2002).

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

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

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

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

[39] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).

[40] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).

[41] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc.26 ,376(1930).

[42] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids,"Physical Review B, vol. 53, no. 3, 1996.

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

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

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

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

[47] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et Structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).

[48] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer;75-184, (1988).

[49] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. J. Magn. Magn. Mater. 124 305(1993).

[50] Galanakis, I. Theory of Heusler and Full-Heusler compounds. In Heusler Alloys (pp. 3-36). Springer International Publishing (2016).

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

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

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

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

[55] H. hellmann, einfuhrung in die quantenchemie (deutick,1937).

[56] R. feynman, phys . rev .56 (1939)340

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

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

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

[60] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).