



**HAL**  
open science

# Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique

Cédric Dupuis

► **To cite this version:**

Cédric Dupuis. Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Grenoble, 2009. Français. NNT: . tel-00566193

**HAL Id: tel-00566193**

**<https://theses.hal.science/tel-00566193v1>**

Submitted on 15 Feb 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*N° attribué par la bibliothèque*

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**THÈSE** pour obtenir le grade de **DOCTEUR de Grenoble INP**

Spécialité : « Génie Électrique »

préparée au **Laboratoire de Génie Électrique de Grenoble (G2Elab)** et à  
l'**Institut Néel** dans le cadre de l'École Doctorale EEATS "Électronique,  
Électrotechnique, Automatique et Traitement du Signal"

préparée et soutenue publiquement par

**Cédric Dupuis**

le 23 février 2009

*Titre :*

**Matériaux à effet magnétocalorique géant et  
systèmes de réfrigération magnétique**

---

*sous la direction d'Afef Lebouc, de Daniel Fruchart et de Jean-Paul Yonnet*

---

**JURY**

Pr. Bernard MALAMAN	Rapporteur
Pr. Abdellatif MIRAOUI	Rapporteur
Pr. Peter EGOLF	Examinateur
M. Michel JEHAN	Examinateur
Pr. Damien GIGNOUX	Examinateur
Dr. Afef LEBouc	Directrice de thèse
Dr. Daniel FRUCHART	Co-encadrant
Dr. Jean-Paul YONNET	Co-encadrant







---

## Remerciements

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes encadrants, Afef, Daniel et Jean Paul à qui j'exprime ma plus sincère reconnaissance pour la confiance qui m'a été accordée durant ces trois années.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse. Merci à monsieur Peter Egolf d'avoir présidé ce jury ce qui fut pour moi un grand privilège. J'adresse mes sincères remerciements à monsieur Bernard Malaman et monsieur Abdellatif Miraoui qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Et merci à messieurs Michel Jehan et Damien Gignoux d'avoir accepté d'examiner mon travail.

J'exprime aussi ma gratitude aux personnes m'ayant permis de réaliser ce parcours qui m'a mené jusqu'à la réalisation de cette thèse : merci à aux enseignants et encadrants que j'ai eu au cours de mon cursus scolaire et universitaire.

Je souhaite également remercier mes collègues chercheurs, ingénieurs, techniciens, doctorants, stagiaires etc. que j'ai côtoyés au cours de ce travail. Parmi ceux-là, il y en a pour lesquels j'aimerais adresser des remerciements plus personnels :

Merci à Djidji sans qui les systèmes de réfrigération magnétique du G2Elab n'aurait pas pu voir le jour.

Merci à Farid pour m'avoir lancé dans cette thèse et pour m'avoir laissé un sacré bébé sur les bras !

Merci à Julien et Julien et à Ulrich pour l'aide apportée et bon courage à vous pour la suite.

Merci également au personnel administratif du G2Elab, pour leur disponibilité.

Un très grand merci à celles et ceux qui ont participé à la préparation de mon pot de thèse que j'ai trouvé fabuleux !

Pour la vie en dehors de la thèse, merci à tous mes amis et en particulier à Sylvain. De grand moments resterons de notre collocation (et vive le demi-carreau!).

Merci à ma famille et en particulier à mes parents. Finalement, le petit rêveur assis en classe à côté de la fenêtre qui ramenait des bulletins de notes avec des "peut mieux faire" sera allé assez loin! C'est grâce à vous qui vous êtes dévoués que j'ai pu aller aussi loin.

Enfin, il y a quelqu'un sur qui j'ai pu compter tout au long de cette période et sur qui je compte pour très longtemps encore. Mariana, merci infiniment.





# TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	ix
TABLE DES FIGURES	xiii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I L'EFFET MAGNÉTOCALORIQUE ET SON APPLICATION À LA RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE	5
I.1 INTRODUCTION	6
I.2 L'EFFET MAGNÉTOCALORIQUE	6
I.3 LA RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE	13
I.4 LES MATÉRIAUX MAGNÉTOCALORIQUES POUR LA RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	18
I.5 CONCLUSION	20
II ETUDE D'UNE FAMILLE DE MATÉRIAUX À FORT EFFET MAGNÉTOCALORIQUE : LES COMPOSÉS $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$	23
II.1 INTRODUCTION	24
II.2 LE COMPOSÉ $MnAs$	24
II.3 ASPECTS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DE $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$	27
II.3.a Elaboration des échantillons	27
II.3.b Méthodes d'analyse	28
II.3.c Calcul de structure électronique	32
II.4 PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES	32
II.5 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	42
II.5.a Comportement magnétique à basse température : détermination du moment magnétique	42
II.5.b Comportement magnétique autour de la température ambiante : transition magnétique	50
II.5.c Aimantation en fonction du champ et de la température	52

II.5.d Propriétés magnétocaloriques . . . . .	54
II.6 CONCLUSION . . . . .	62
<b>III RÉALISATION D'UN PROTOTYPE DE RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE ROTATIF</b>	<b>65</b>
III.1 INTRODUCTION . . . . .	66
III.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU PROTOTYPE . . . . .	66
III.3 ETUDE MAGNÉTIQUE PAR ÉLÉMENTS FINIS . . . . .	69
III.4 RÉALISATION PRATIQUE DU PROTOTYPE . . . . .	79
III.4.a La partie centrale : rotor et stator . . . . .	80
III.4.b Le circuit hydraulique . . . . .	84
III.4.c L'actionnement du prototype . . . . .	84
III.5 PREMIERS ESSAIS DU PROTOTYPE . . . . .	87
III.6 CONCLUSION . . . . .	90
<b>IV RÉALISATION D'UN DISPOSITIF DE TEST DE MATÉRIAUX MAGNÉTO-</b>	
<b>    CALORIQUES POUR LA RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE</b>	<b>91</b>
IV.1 INTRODUCTION . . . . .	92
IV.2 PRINCIPE GÉNÉRAL DU DISPOSITIF . . . . .	92
IV.3 ETUDE MAGNÉTIQUE PAR ÉLÉMENTS FINIS . . . . .	98
IV.4 CONCEPTION ET RÉALISATION PRATIQUE DU DISPOSITIF . . . . .	104
IV.4.a Conception et agencement général . . . . .	104
IV.4.b Partie principale : source de champ et cylindre central . . . . .	107
IV.4.c Instrumentation . . . . .	109
IV.5 PREMIERS ESSAIS DU DISPOSITIF . . . . .	111
IV.6 CONCLUSION . . . . .	116
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>117</b>
<b>A COURBES <math>M(H,T)</math> ET <math>-\Delta S(T)</math> DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS</b>	<b>123</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>138</b>
<b>PUBLICATIONS</b>	<b>I</b>

# TABLE DES FIGURES

I.1	Schéma du principe de l'effet magnétocalorique . . . . .	9
I.2	Principe thermodynamique de l'effet magnétocalorique . . . . .	9
I.3	Equivalence réfrigération magnétique / réfrigération classique . . . . .	13
I.4	Cycles thermo-magnétiques . . . . .	15
I.5	Etapes du cycle à régénération active (AMR) . . . . .	17
I.6	Transitions de phase et variations de l'entropie magnétique associées . . . . .	19
II.1	Diagramme de phase du système Mn - As . . . . .	25
II.2	Structure cristallographique hexagonale de MnAs de type NiAs . . . . .	26
II.3	Structure cristallographique orthorhombique de MnAs de type MnP . . . . .	26
II.4	Echantillons de $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$ . . . . .	28
II.5	Schéma de principe de la diffraction des rayons X . . . . .	29
II.6	Schéma du diffractomètre D1A de l'ILL . . . . .	31
II.7	Diagramme de phase du système MnAs - $Ti_{0.5}V_{0.5}As$ . . . . .	33
II.8	Diagrammes de diffraction X entre 90 et 350 K pour $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ . . . . .	34
II.9	Transformation de la raie $(102)_{hexa}$ vers le doublet $(112),(202)_{ortho}$ . . . . .	35
II.10	Diagramme de diffraction X pour $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ à 90 K et 320 K . . . . .	36
II.11	Courbe de Slater-Néel . . . . .	37
II.12	Evolution de $\Delta V/V$ à la transition en fonction de la composition . . . . .	39
II.13	Variation des paramètres de maille a et b . . . . .	40
II.14	Variation du paramètres de maille c et du volume V . . . . .	41
II.15	Aimantation à 4 K en fonction du champ appliqué . . . . .	42
II.16	Moments magnétiques déduits des mesures à 4 K . . . . .	43
II.17	Densités d'état calculées pour $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ . . . . .	44
II.18	Diagramme de diffraction des neutrons à 10 K pour $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ . . . . .	46
II.19	Structure magnétique de MnAs dans sa phase de type hexagonale . . . . .	47
II.20	Moments magnétiques en fonction de la composition . . . . .	50
II.21	Aimantation en fonction de la température à faible champ . . . . .	51
II.22	$T_C$ et hystérésis en fonction de la composition . . . . .	52
II.23	Aimantation isotherme en fonction du champ magnétique appliqué . . . . .	53

II.24	$-\Delta S(T)$ pour un changement de champ magnétique de 0 à 1 T . . . . .	56
II.25	$-\Delta S(T)$ pour un changement de champ magnétique de 0 à 5 T . . . . .	56
II.26	Dépendance par rapport à la composition du maximum de $-\Delta S(T)$ . . . . .	57
II.27	Capacité de réfrigération en fonction de la variation de champ magnétique . . . . .	58
II.28	Capacité de réfrigération en fonction de la composition . . . . .	58
II.29	Effet du choix du pas de température sur $\Delta S(T)$ . . . . .	60
III.1	Structure du prototype . . . . .	67
III.2	Schéma du circuit hydraulique . . . . .	68
III.3	Principe de fonctionnement du prototype . . . . .	68
III.4	Modélisation du prototype : géométrie . . . . .	70
III.5	Modélisation du prototype : maillage . . . . .	71
III.6	Modélisation du prototype : détail du maillage . . . . .	72
III.7	Caractéristique $B(H)$ du gadolinium . . . . .	73
III.8	Modélisation du prototype : dégradés de l'induction . . . . .	74
III.9	Modélisation du prototype : dégradés de l'induction selon l'angle . . . . .	75
III.10	Modélisation du prototype : induction du matériau ( $B_{min}, B_{max}, B_{moy}$ ) . . . . .	76
III.11	Modélisation du prototype : induction du matériau selon la température . . . . .	77
III.12	Modélisation du prototype : forces sur le bloc actif . . . . .	78
III.13	Modélisation du prototype : couple sur le rotor . . . . .	78
III.14	Principaux éléments du prototype . . . . .	79
III.15	Vue générale du prototype . . . . .	80
III.16	Caractéristiques des aimants du prototype . . . . .	81
III.17	Vérification du champ dans le prototype . . . . .	82
III.18	Principe de fonctionnement des électrovannes . . . . .	85
III.19	Signaux de pilotage des électrovannes . . . . .	86
III.20	fonctionnement à vitesse constante et pas à pas . . . . .	87
III.21	Exemple d'un essai du prototype : $T_{plaques}(t)$ . . . . .	89
III.22	Exemple d'un essai du prototype : $\Delta T_{plaques}(t)$ . . . . .	89
IV.1	Principe des cylindres de Halbach . . . . .	94
IV.2	Principe des cycles magnétiques du dispositif de test . . . . .	95
IV.3	Principe de fonctionnement du dispositif de test . . . . .	96
IV.4	Photo du démonstrateur . . . . .	97
IV.5	Modélisation du dispositif de test : géométrie . . . . .	99
IV.6	Modélisation du dispositif de test : maillage . . . . .	100
IV.7	Modélisation du dispositif de test : dégradés de l'induction . . . . .	101
IV.8	Modélisation du dispositif de test : $B$ du matériau selon la température . . . . .	102

---

IV.9	Modélisation du dispositif de test : $B_{min}, B_{max}, B_{moy}$ du matériau . . . . .	103
IV.10	Modélisation du dispositif de test : forces . . . . .	103
IV.11	Compensation de la force magnétique par le déplacement vertical . . . . .	106
IV.12	Schema du dispositif complet . . . . .	107
IV.13	Photo du dispositif complet . . . . .	108
IV.14	Vue de détail du schema du dispositif complet . . . . .	109
IV.15	Vue de détail de la photo du dispositif complet . . . . .	110
IV.16	Exemple et détail d'un essai . . . . .	112
IV.17	Exemple d'un essai : $T_{plaques}(t)$ et $\Delta T_{plaques}(t)$ . . . . .	113
IV.18	Exemple d'un essai : $T_{eau}(t)$ et $\Delta T_{eau}(t)$ . . . . .	114
IV.19	Influence du débit . . . . .	115
IV.20	Influence de la fréquence . . . . .	115
A.1	Aimantation isotherme et variation d'entropie pour $x = 0$ . . . . .	124
A.2	Aimantation isotherme et variation d'entropie pour $x = 0.025$ . . . . .	125
A.3	Aimantation isotherme et variation d'entropie pour $x = 0.05$ . . . . .	126
A.4	Aimantation isotherme et variation d'entropie pour $x = 0.10$ . . . . .	127
A.5	Aimantation isotherme et variation d'entropie pour $x = 0.15$ . . . . .	128
A.6	Aimantation isotherme et variation d'entropie pour $x = 0.20$ . . . . .	129



---

## Introduction générale

La réfrigération magnétique, qui fait l'objet des travaux de thèse présentés ici, est une technologie de production de froid basée sur un phénomène physique appelé effet magnéto-calorique.

A l'heure actuelle et depuis ses débuts, la production de froid est principalement assurée par la technique de compression / détente d'un fluide frigorigène. Le principe général est simple : lors de la détente, la température du fluide chute ce qui permet d'absorber de la chaleur au milieu que l'on souhaite refroidir. Pour répéter l'opération, le fluide doit alors être comprimé. Ce faisant, sa température augmente ; cette chaleur est évacuée vers un milieu extérieur. Ainsi, une nouvelle détente peut être effectuée, et ainsi de suite... Cette technologie est aujourd'hui largement éprouvée. Elle a trouvé des applications dans de très nombreux domaines : les réfrigérateurs domestiques, les climatisations de bâtiments ou de véhicules, les réfrigérateurs industriels, les applications aux basses températures, les liquéfacteurs de gaz... Cependant, elle présente des points qui deviennent incompatibles avec la tendance actuelle qui est d'aller vers des technologies minimisant l'impact de l'Homme sur son environnement. Ainsi, le déploiement de cette technologie étant très grande, vu les quelques exemples cités, on devine que la part lui revenant dans la consommation énergétique mondiale est elle aussi très grande. De plus, en dehors de cette consommation énergétique, qui peut être considérée comme une pollution indirecte, il y a des problèmes de pollution directe. Certains des fluides frigorigènes utilisés dans les applications les plus courantes ont été, ou sont toujours actuellement, à la source de problème environnementaux à grande échelle. Le bien connu Fréon, qui est le nom commercial d'une famille de gaz hydrochlorofluorocarbonés (HCFC) ou chlorofluorocarbonés (CFC), en grande partie responsable de la destruction de la couche d'ozone en est un exemple. Ce gaz a été remplacé mais son successeur, un gaz hydrofluorocarbonés (HFC), se révèle être un puissant gaz à effet de serre.

Il y a deux possibilités pour parer à ces problèmes. La première est de poursuivre dans

cette voie en comptant sur l'expérience acquise depuis ces nombreuses années par les scientifiques et les ingénieurs pour améliorer encore l'efficacité des systèmes et trouver d'autres fluides frigorigènes moins polluants. Cette voie est examinée actuellement avec l'utilisation de CO<sub>2</sub> comme fluide frigorigène. Une autre voie est celle de la rupture technologique. Il y a d'autres façons de produire du froid et les deux principales pistes sont l'utilisation de l'effet thermoélectrique, dont le principal talon d'Achille aujourd'hui est l'efficacité, et bien entendu, la réfrigération magnétique.

Le principe général de la réfrigération magnétique est aussi simple que celui de réfrigération par compression / détente. L'effet magnétocalorique qui en est à la base se traduit par le refroidissement ou l'échauffement de certains matériaux sous l'action d'un champ magnétique. Pour faire simple, lorsqu'on approche un matériau magnétocalorique d'un aimant, il s'échauffe. Lorsqu'on l'en éloigne, il se refroidit.

Le travail nécessaire pour arriver à faire de la réfrigération magnétique une technologie concurrentielle à la technologie classique porte sur de nombreux domaines : sur des aspects fondamentaux de ce couplage entre des phénomènes magnétiques et thermiques, sur la recherche, l'élaboration, la caractérisation et l'optimisation de matériaux actifs possédant les propriétés adéquates, sur la façon de les exploiter au mieux dans une machine de réfrigération par des cycles thermodynamiques spécifiques, sur la façon de produire un champ magnétique et une variation de champ magnétique adaptée, sur l'optimisation générale des dispositifs...

Ce travail de thèse se situe dans le domaine de l'étude des matériaux et des dispositifs de réfrigération magnétique à aimants permanents autour de la température ambiante. Pour travailler sur ces deux thématiques, la thèse s'est déroulée en parallèle dans deux laboratoires, le G2Elab et l'Institut Néel, dans le cadre d'un projet du Cluster de recherche Energie de la région Rhône-Alpes "Energies renouvelables, efficacité énergétique incluant les aspects techniques, économiques et sociaux".

Ce rapport de thèse est structuré en quatre parties :

Le premier chapitre introduit de manière plus complète la réfrigération magnétique. Il donne les bases pour comprendre l'effet magnétocalorique et la façon de l'appliquer à la production de froid. Par un historique et un rapide état des lieux, il dresse le contexte scientifique actuel.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude d'une famille de composés magnétocaloriques. Des substitutions chimiques ont été faites sur le matériau à effet magnétocalorique géant MnAs pour obtenir les composés Mn<sub>1-x</sub>(Ti<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>As. Ils ont été étudiés par différentes techniques pour discuter de leurs propriétés cristallographiques, magnétiques et magnétocaloriques.

Les deux chapitres suivants exposent le travail effectué sur l'étude des systèmes de réfri-

gération magnétique.

Le chapitre III concerne le prototype de réfrigération magnétique dont l'étude a été faite au G2Elab au cours de la thèse de Farid Allab. Nous avons poursuivi et mené jusqu'au bout sa réalisation permettant les premiers essais. Il s'agit d'un système de réfrigération complet utilisant du gadolinium comme matériau actif. C'est un système rotatif dont le champ est créé par des aimants permanents.

Enfin, le chapitre IV concerne un dispositif conçu et construit au cours de cette thèse. Pour faire le lien avec la recherche sur les matériaux magnéto-caloriques, ce système va permettre de tester ces matériaux en conditions réelles et d'étudier les paramètres influents. C'est un système linéaire dont le champ est créé par des aimants permanents sous la forme d'un cylindre de Halbach. Les premiers essais réalisés avec du gadolinium comme matériau actif sont présentés.



## Chapitre I

---

# L'effet magnéto-calorique et son application à la réfrigération magnétique

### SOMMAIRE

---

I.1	INTRODUCTION . . . . .	6
I.2	L'EFFET MAGNÉTOCALORIQUE . . . . .	6
I.3	LA RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE . . . . .	13
I.4	LES MATÉRIAUX MAGNÉTOCALORIQUES POUR LA RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE À TEMPÉRATURE AMBIANTE . . . . .	18
I.5	CONCLUSION . . . . .	20

---

## I.1 Introduction

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) qui se traduit par le réchauffement d'un matériau lors de son aimantation et son refroidissement lors de sa désaimantation<sup>1</sup>. L'effet est connu depuis plus d'un siècle et son application en cryogénie remonte aux années trente. Mais, ce n'est que récemment que l'on cherche à l'appliquer à la réfrigération autour de la température ambiante. Dans un système de réfrigération classique, on utilise un gaz auquel on fait subir des cycles compression / détente ce qui conduit à son réchauffement puis son refroidissement. De manière similaire, nous essayons de faire un système de réfrigération magnétique dans lequel un matériau possédant un effet magnétocalorique est soumis à un cycle aimantation / désaimantation.

La première partie de ce chapitre traite de la physique de l'effet magnétocalorique. La seconde partie, des différents aspects de son application à la réfrigération magnétique et la troisième des matériaux à effet magnétocalorique pour les applications à température ambiante.

## I.2 L'effet magnétocalorique

**Historique et principe.** La première constatation de l'effet magnétocalorique remonte ainsi à près de 130 ans lorsqu'en 1881 E. Warburg le découvrit dans le fer [1]. Lors d'un colloque en hommage à Paul Langevin et Jean Perrin au Collège de France présidé par A. Cotton et P. Debye, E. Bauer fit, en guise d'introduction, un historique de la découverte de l'effet magnétocalorique et de ses premières applications très complet qui est retranscrit ici [2] :

*« Dans son mémoire fondamental de 1905 sur Le magnétisme et la théorie des électrons, Paul Langevin développa une théorie des corps paramagnétiques parfaits, analogues magnétiques des gaz parfaits et dont les exemples les plus simples sont les gaz paramagnétiques. Pour ces corps, l'aimantation est une fonction univoque du rapport  $H/T$  du champ magnétique à la température absolue, fonction dont Langevin a pu déterminer la forme en théorie classique.*

*Dans un gaz parfait, l'énergie interne est indépendante du volume, le travail isotherme compense exactement la chaleur reçue par le corps et le travail adiabatique est emprunté entièrement à l'énergie cinétique de translation des molécules, d'où la loi simple du refroidissement par détente adiabatique. Les paramagnétiques parfaits ont des propriétés tout à fait analogues : le travail d'aimantation est entièrement dépensé contre l'énergie cinétique de rotation des molécules et se retrouve par conséquent sous forme de chaleur. Inversement,*

---

1. A noter qu'il existe dans certains matériaux un effet magnétocalorique dit inverse : refroidissement lors de l'aimantation et réchauffement lors de la désaimantation.

une désaimantation adiabatique d'un paramagnétique parfait doit produire un abaissement de température.

On peut encore exprimer ces raisonnements de Langevin sous une forme un peu différente : en l'absence de champ les moments magnétiques moléculaires sont orientés uniformément dans toutes les directions de l'espace, ce qui correspond au désordre parfait, à l'entropie maximum. Un champ magnétique produit une légère orientation commune de ces moments moléculaires : il introduit donc un certain ordre d'orientation parmi les molécules du corps. Il en résulte une diminution de l'entropie qui est comme on le sait une mesure du désordre moléculaire. Au moment de la désaimantation l'entropie croit brusquement : si elle est isotherme ce fait conduit à une absorption de chaleur, si elle est adiabatique, à un abaissement de température.

À la fin de son mémoire, Langevin établit pour l'abaissement de température  $\Delta T$  produit lorsqu'un champ  $H$  est brusquement annulé, la formule :

$$c\Delta T = kH^2/2$$

où  $c$  est la chaleur spécifique à volume constant et  $k$  la susceptibilité magnétique.

Il trouve ainsi pour l'oxygène, dans un champ de 40.000 œrstedes [NDLR :  $\sim 4$  T], une diminution de température de  $0.01^\circ$ , ce qui est à la limite des possibilités expérimentales. Il prévoit en outre, que pour les milieux magnétiques denses, les actions mutuelles entre molécules interviendront et modifieront la variation de température ainsi calculée.

Treize ans plus tard, en 1918, Pierre Weiss et Auguste Picard<sup>2</sup> redécouvrirent par l'expérience cet effet magnéto-calorique lors de leurs recherches sur l'aimantation du nickel. Ils observèrent pendant l'aimantation et la désaimantation du nickel au voisinage du point de Curie des déviations brusques du galvanomètre relié au couple servant à mesurer les températures. Ils furent quelque temps sans comprendre nettement la signification de ce phénomène. Ils cherchèrent toutes les causes d'erreur possibles. Finalement, les ayant toutes éliminées, Pierre Weiss reconnut qu'il s'agissait là d'un phénomène fondamental, réversible et lié au changement d'aimantation. Dans un champ de 15.000 œrstedes [NDLR :  $\sim 1.5$  T] l'effet atteint jusqu'à  $0.7^\circ$  et sa réversibilité suffit à le distinguer de l'échauffement par hystérésis.

Dans une note aux Comptes rendus du 25 février 1918, Weiss et Picard<sup>2</sup> donnèrent du phénomène une théorie complète qui est l'extension au cas des ferro-magnétiques de la théorie de Langevin. Elle consiste simplement à remplacer le champ magnétique  $H$  par  $(H+H_m)$ ,  $H_m$  étant le champ moléculaire. Ils trouvèrent alors, en s'appuyant sur la théorie du champ moléculaire, pour le phénomène adiabatique, la formule :

$$\delta T = (T/\theta)(n/2C_\sigma)\delta\sigma^2$$

---

2. Il y a ici une erreur sur le nom. L'orthographe correcte est : Piccard.

où  $\theta$  est le point de Curie,  $C_\sigma$  la chaleur spécifique à aimantation constante,  $\sigma$  l'aimantation spécifique et  $n$  la constante du champ moléculaire ( $H_m = n\sigma$ ).

Weiss et Picard<sup>2</sup> se servirent de façon remarquable du phénomène magnéto-calorique pour distinguer nettement entre les variations apparentes et les variations réelles de l'aimantation. « Au-dessous du point de Curie toute substance ferro-magnétique possède, en l'absence du champ extérieur, dans des éléments de grandeur finie, une aimantation spontanée de grandeur déterminée, mais dont la direction est livrée au hasard de la microstructure cristalline. Lorsque le champ agissant sur cette aimantation la fait prédominer dans une direction, il ne fait que rendre apparente une aimantation déjà existante. » Ce qui ne doit produire aucun phénomène magnéto-calorique. « A cet effet se superpose en général, une variation réelle de l'aimantation par l'action du champ. » Cette variation réelle est seule accompagnée du phénomène magnéto-calorique.

On peut ainsi, par mesure simultanée de l'aimantation et du phénomène magnéto-calorique, vérifier directement l'hypothèse qu'avait faite Pierre Weiss dix ans auparavant d'une aimantation spontanée des ferro-magnétiques à l'intérieur de « domaines élémentaires » de dimensions finies, hypothèse aujourd'hui vérifiée par des expériences plus directes encore.

... »

E. Bauer

Les phénomènes cryomagnétiques

16 novembre 1948

Cet exposé fait référence aux documents suivants : [3, 4, 5].

Le couplage entre les phénomènes magnétiques et thermiques par l'intermédiaire de l'entropie qu'est l'effet magnéto-calorique a joué un rôle dans la compréhension générale du magnétisme. Comme on l'a vu, l'effet que l'on observe est un échauffement d'un matériau magnétique lors de son aimantation et un refroidissement lors de sa désaimantation. La figure I.1 illustre le principe de l'EMC. Cet effet est présent dans tous les composés magnétiques. La figure I.2 illustre le phénomène sous l'aspect thermodynamique avec l'évolution de l'entropie en fonction de la température pour un cas simple. L'application d'un champ magnétique créant de l'ordre dans le matériau conduit à une courbe d'entropie à un champ  $H_2$  en dessous de celle à un champ  $H_1$  si  $H_1 < H_2$ . Ainsi, la variation d'un champ magnétique  $\Delta H = H_2 - H_1$  en condition adiabatique ( $\Delta S = 0$ ) c'est à dire sans transfert de chaleur du matériau magnétique vers l'extérieur, conduit à une variation de température  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ . En condition isotherme ( $\Delta T = 0$ ) cela conduit à une variation d'entropie  $\Delta S_{isoT}(T, \Delta H)$ , c'est à dire à un transfert de chaleur  $Q/T$ . Le paragraphe suivant traite de ces aspects thermodynamiques.

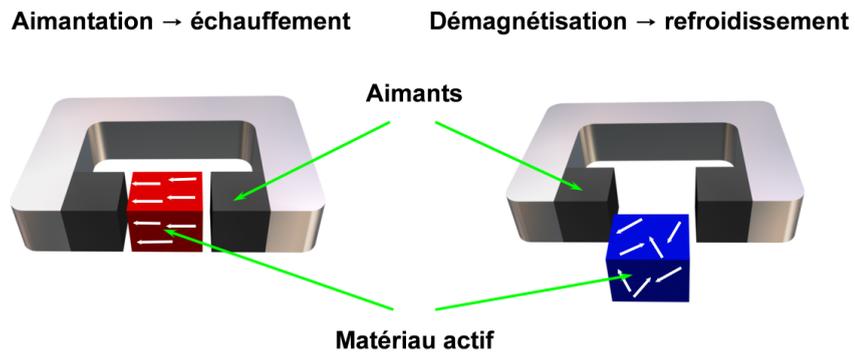


FIGURE I.1 – Schéma du principe de l'effet magnéto-calorique.

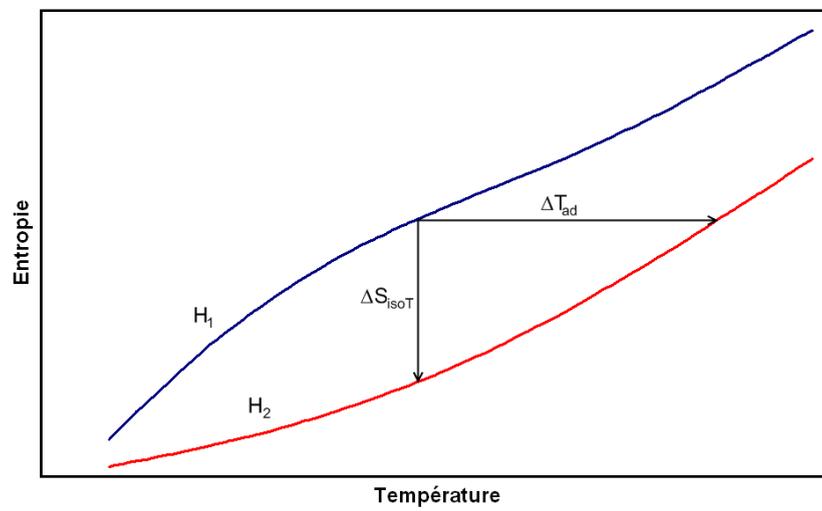


FIGURE I.2 – Principe thermodynamique de l'effet magnéto-calorique.

**Approche thermodynamique.** Un matériau magnétique plongé dans un champ magnétique est décrit, thermodynamiquement parlant, par l'enthalpie libre  $G$  :

$$G(P, H, T) = U + P \cdot V - \mu_0 M \cdot H - T \cdot S \quad (\text{I.1})$$

où  $U$  est l'énergie interne ;  $P$ ,  $H$  et  $T$  sont les variables intensives : pression, champ magnétique et température ;  $V$ ,  $M$  et  $S$  sont les variables extensives : volume, aimantation et entropie ;  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide. La différentielle totale de  $G$  a pour expression :

$$dG(P, H, T) = dU + PdV - \mu_0 HdM - TdS + VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (\text{I.2})$$

Si l'on considère  $P$ ,  $H$  et  $T$  comme variables d'état, l'équation I.2 se réduit à :

$$dG(P, H, T) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} dH + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} dT \quad (\text{I.3})$$

En identifiant les équations I.2 et I.3, on retrouve d'une part la variation d'énergie interne donnée par le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = TdS + \mu_0 HdM - PdV \quad (\text{I.4})$$

Et d'autre part,  $dG$  qui se réduit à :

$$dG(P, H, T) = VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (\text{I.5})$$

En identifiant maintenant l'expression I.5 à l'expression I.3, on obtient les équations d'état suivantes :

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T} \quad (\text{I.6})$$

$$\mu_0 M = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (\text{I.7})$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \quad (\text{I.8})$$

En dérivant ces expressions on en déduit les relations dites de Maxwell. Par exemple, avec les équations I.7 et I.8 :

$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \right)_{P,H} = - \frac{\partial}{\partial H} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T}$$

$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (\text{I.9})$$

Grâce à cette équation, la variation d'entropie associée à l'effet magnétocalorique à pression et température constante correspondant au  $\Delta S_{isoT}$  de la figure I.2 peut être déterminée :

$$\int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH = \Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2)$$

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (\text{I.10})$$

Cette variation d'entropie est souvent appelée variation d'entropie magnétique  $\Delta S_m$ . Cela se justifie dans le cas où l'application du champ magnétique change uniquement l'ordre magnétique du matériau.

De cette équation, on voit que l'on peut utiliser une mesure magnétique pour obtenir cette variation d'entropie. L'équivalent discret de l'équation I.10 est :

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \mu_0 \Delta H_i \quad (\text{I.11})$$

Cette équation est applicable soit sur une mesure d'aimantation en fonction de la température pour différents champs constants soit sur une mesure d'aimantation en fonction du champ pour différentes températures constantes ce qui est généralement le cas car ce dernier type de mesure est plus rapide.

La grandeur  $\Delta S_m$  est reliée à la quantité de chaleur qui peut être transférée du côté froid  $T_1$  au côté chaud  $T_2$ . Cette quantité, appelée capacité de réfrigération est définie comme :

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T, H_1 \rightarrow H_2) dT \quad (\text{I.12})$$

S étant une variable de P, H et T, sa différentielle prend la forme :

$$S = S(P, H, T)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{H,T} dP + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,H} dT \quad (\text{I.13})$$

On définit la capacité calorifique à pression et champ constants comme :

$$C_{P,H} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,H} \quad (\text{I.14})$$

En utilisant la relation de Maxwell (éq. I.9) et la capacité calorifique ainsi définie et, en considérant le système à pression constante, on peut réécrire l'équation I.13 de la

différentielle de l'entropie :

$$dS = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH + \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (\text{I.15})$$

En considérant un environnement isotherme ( $dT = 0$ ),  $dS$  est la variation d'entropie correspondant à la variation infinitésimale  $dH$ . On retrouve la variation d'entropie définie à la figure I.2 de l'équation I.10 en considérant une variation  $\Delta H = H_2 - H_1$  c'est à dire une intégration de  $H_1$  à  $H_2$ . On note ici que la variation d'entropie sera d'autant plus élevée que la variation d'aimantation ( $\partial M/\partial T$ ) sera importante. C'est le cas dans un composé magnétique autour de sa température critique ; par exemple, autour de la température de Curie  $T_C$  pour un ferromagnétique.

Pour un champ donné ( $dH = 0$ ), on peut déterminer l'entropie à partir de la capacité calorifique grâce à l'équation I.15 :

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (\text{I.16})$$

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (\text{I.17})$$

Ainsi, la variation d'entropie due à  $\Delta H = H_2 - H_1$  peut aussi s'écrire [6] :

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_0^T \frac{C_{P,H_2} - C_{P,H_1}}{T} dT \quad (\text{I.18})$$

Cette formulation montre que la variation d'entropie, dépendant de l'inverse de la température, augmente lorsqu'on se rapproche du zéro absolu. De plus, cela donne une autre méthode pour déterminer la variation d'entropie à partir de mesures de capacité calorifique.

En considérant un environnement adiabatique ( $dS = 0$ ), on peut obtenir de l'équation I.15 l'expression de la variation de température  $\Delta T$  à pression constante correspondant au  $\Delta T_{ad}$  de la figure I.2 :

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dM \quad (\text{I.19})$$

$$\Delta T(T, H_1 \rightarrow H_2) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{P,H}} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (\text{I.20})$$

Il y a donc deux situations où l'effet magnétocalorique est maximal. D'abord à basse température car  $T$  intervient au numérateur de l'équation I.20 et la capacité calorifique chute vers zéro (voir plus loin). Ensuite, au voisinage d'une transition magnétique où ( $\partial M/\partial T$ ) est maximal. On peut ainsi espérer appliquer l'effet magnétocalorique dans toute

la gamme des températures soit en jouant sur le terme  $T/C_{P,H}$  soit sur le terme  $(\partial M/\partial T)$  en utilisant un matériau présentant une transition magnétique proche de la température à laquelle on souhaite travailler.

### I.3 La réfrigération magnétique

Comme on l'a vu en introduction, produire du froid est une application ayant un très gros potentiel. Connaissant l'effet de base, aimantation  $\equiv$  réchauffement / désaimantation  $\equiv$  refroidissement, on voit tout de suite l'analogie avec la technologie classique de refroidissement par compression / détente d'un gaz. Cette analogie est illustrée par la figure I.3.

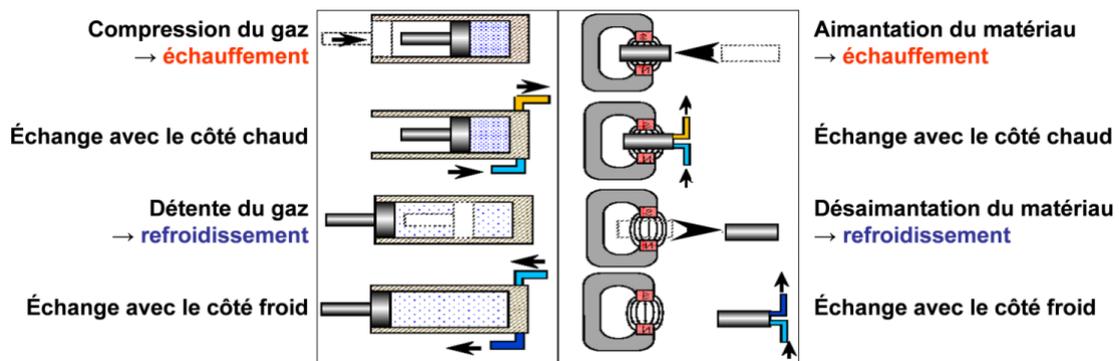


FIGURE I.3 – Schéma du principe de l'équivalence de la réfrigération magnétique avec la réfrigération classique.

**Historique et application cryogénique.** La première application de l'effet magnéto-calorique concerne le domaine des basses températures. L'introduction de E. Bauer lors du colloque sur les phénomènes cryomagnétiques de 1948 au Collège de France se poursuit ainsi [2] :

« ...

*En 1927, Debye et Giauque, indépendamment l'un de l'autre, s'aperçurent qu'en opérant sur un solide paramagnétique à très basse température on pouvait observer les phénomènes magnéto-caloriques très importants et abaisser par désaimantation adiabatique la limite des températures atteintes avec l'hélium liquide, jusqu'au voisinage immédiat du zéro absolu. Cette remarque repose sur les deux faits suivants :*

*1° Comme Langevin, l'avait déjà remarqué, lorsque la température absolue  $T$  est très basse, le rapport  $H/T$  prend des valeurs considérables dans des champs accessibles et les corps paramagnétiques s'aimantent à saturation. Cette prévision de Langevin a été vérifiée par Kammerlingh Onnes sur les sulfates de gadolinium.*

2° La chaleur spécifique des corps cristallisés diminue considérablement au voisinage du zéro absolu. La fraction de cette chaleur spécifique qui dépend des vibrations atomiques tend vers zéro à cette température ; elle est pratiquement nulle vers 2 ou 3 degrés absolus. Il suffit alors d'appliquer soit la théorie de Langevin, soit les théories quantiques plus récentes pour prévoir un abaissement considérable par désaimantation adiabatique. L'expérience a été faite en 1933 par De Haas, Wiersma et Kramers à Leyde et par Giaquie et Mac Dougall en Californie. On sait que ces premières recherches, que je me contenterai de citer ici ont conduit à des développements considérables, que les méthodes ont été perfectionnées, que l'on a tenu compte des termes de chaleur spécifique provenant de l'aimantation elle-même et que l'on est parvenu à se rapprocher du zéro absolu à moins de 1/100 de degré.»

E. Bauer

Les phénomènes cryomagnétiques

16 novembre 1948

Cet exposé fait référence aux documents suivants : [7, 8, 9, 10, 11].

La réfrigération magnétique a donc fait ses preuves depuis de nombreuses années dans le domaine des basses températures. L'effet magnétocalorique, ou désaimantation adiabatique, a d'abord été utilisée dans des dispositifs à désaimantation unique [10, 11], puis comme un réel système de refroidissement continu [12]. Des cycles thermomagnétiques calqués sur les cycles thermodynamiques classiques ont été définis (figure I.4). Le cycle de Carnot est le cycle idéal avec lequel on quantifie l'efficacité des autres cycles. Il est composé de quatre processus : une aimantation (partielle) adiabatique, une aimantation (partielle) isotherme, une désaimantation (partielle) adiabatique et une désaimantation (partielle) isotherme. Le cycle de Brayton se compose, lui, d'une aimantation adiabatique où le matériau s'échauffe, d'un refroidissement isochamp où le matériau cède sa chaleur à l'extérieur (côté chaud), d'une désaimantation adiabatique où le matériau se refroidit puis d'un réchauffement isochamp où le matériau prend de la chaleur à l'extérieur (côté froid). Le cycle d'Ericsson est semblable à la différence près que les aimantations ou désaimantations sont isothermes au lieu d'être isochamp. Et le cycle de Stirling est semblable à celui d'Ericsson à la différence près que les échanges avec l'extérieur sont isoaimantation au lieu d'être isochamp.

En 1966, Van Geuns proposa et breveta un nouveau cycle pour la réfrigération magnétique à basse température et l'idée de juxtaposer plusieurs blocs de matière paramagnétique soumis à un champ variable et traversés de manière alternative et synchronisée avec le champ par un fluide [14, 15]. Ainsi, chaque bloc refroidit, ou réchauffe selon le moment où l'on se trouve dans le cycle, son voisin de façon à créer un gradient permettant d'atteindre

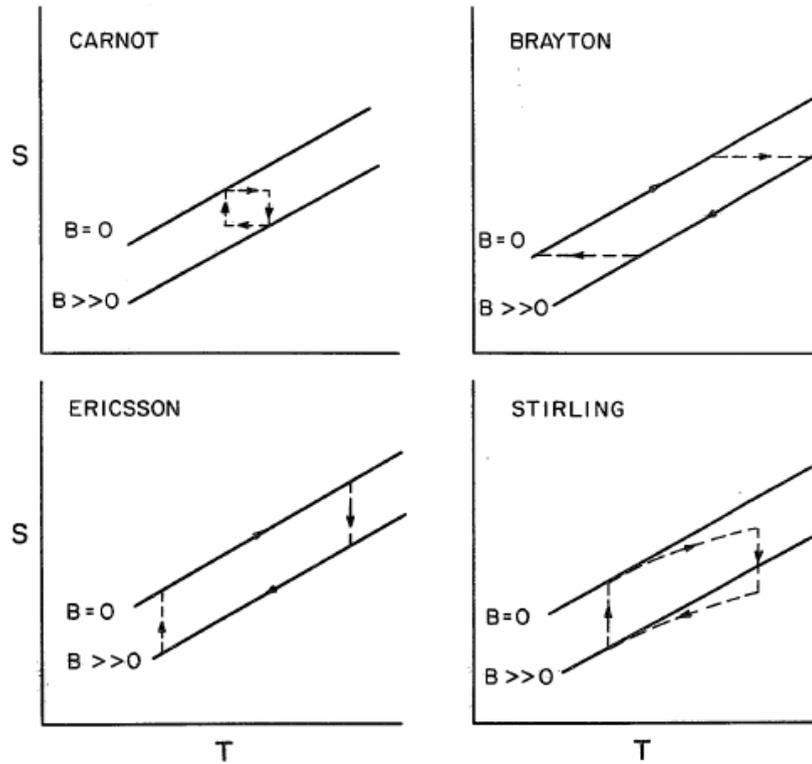


FIGURE I.4 – Cycles thermo-magnétiques repris de la référence [13].

de plus basses températures. Ceci est à la base du cycle appelé AMR<sup>3</sup> que l'on verra plus loin.

Ces différents cycles ont été utilisés dans de nombreux dispositifs réalisés pour refroidir dans le domaine des basses ou très basses températures. Cette technique est toujours utilisée, notamment pour des applications spatiales [16].

**Application à température ambiante.** Avec le développement des aimants supraconducteurs [17] et des aimants permanents puissants [18, 19, 20], l'utilisation de l'effet magnétocalorique devint envisageable ailleurs qu'aux basses températures. Effectivement, à plus haute température, du fait de l'agitation thermique, un champ magnétique plus fort est nécessaire pour atteindre un même niveau d'aimantation, donc les mêmes performances dans des conditions équivalentes. Ainsi, à partir de 1976, G. V. Brown étudia cette possibilité d'étendre les applications vers de plus hautes températures avec l'utilisation

3. Cycle AMR : Active Magnetic Regenerative cycle.

de matériaux ferromagnétiques [21, 22]. Il détermina que le gadolinium pouvait être un bon matériau actif autour de sa température de Curie se trouvant à l'ambiante. Il montra que l'on pouvait produire des écarts de température importants par un cycle de Stirling magnétique en utilisant un régénérateur<sup>4</sup> où l'effet de la désaimantation est accumulée cycle après cycle et ainsi largement dépasser les 14 degrés de refroidissement dus à l'effet magnéto-calorique direct obtenu pour une désaimantation de 7 T. Et ceci, de façon réversible. Il rapporte dans la référence [21] un écart de température de 47 degrés (-1°C côté froid et 46°C côté chaud) obtenu par un dispositif linéaire sans échangeurs utilisant un empilement de plaques de gadolinium comme matériau actif et un mélange eau + alcool comme régénérateur.

Steyert étudia spécialement le cycle de Stirling magnétique et proposa le principe d'un dispositif rotatif [23]. Il indique également dans cet article l'existence d'un système de réfrigération magnétique développé par Rosenblum et al. en 1977 [24] utilisant des aimants permanents comme source de champ.

Se basant sur les travaux de Van Geuns, de Brown et de Stirling, Barclay et Steyert marquèrent un tournant pour la réfrigération magnétique à température ambiante par la publication en 1982 et 1983 d'un brevet et d'un article décrivant un nouveau cycle magnéto-thermique [13, 25]. Ils proposèrent un cycle à régénération active, le cycle AMR. Ce cycle est désormais le plus utilisé dans les dispositifs car il a été démontré comme étant le plus efficace [26]. Dans ce cycle, le matériau magnéto-calorique est utilisé à la fois comme régénérateur et comme matériau actif. Il est soumis à une alternance aimantation / désaimantation synchronisée avec le passage alternatif d'un fluide caloporteur. Un gradient de température de plus en plus important s'établit donc dans le matériau. Chaque portion de matériau exécute son propre cycle de réfrigération. Les différents cycles cités précédemment peuvent être utilisés dans ce cycle à régénération active. La figure I.5, reprise du brevet, illustre le fonctionnement avec un cycle de Brayton. Le processus comporte quatre étapes. Le cycle AMR établit puis entretient un gradient de température dans le matériau entre une température côté froid notée sur la figure  $T_c$  (c pour *cold*) et côté chaud notée  $T_h$  (h pour *hot*). Les étapes, lors du régime permanent, sont les suivantes :

- Etape 1 : Aimantation adiabatique du matériau. Cela provoque une augmentation de la température de l'ensemble du matériau de  $\Delta T$ . Il n'y a pas de circulation de fluide ici.
- Etape 2 : Refroidissement isochamp (champ max). le fluide caloporteur circule du côté froid au côté chaud. il entre à la température  $T_c + \Delta T$ . En absorbant une partie de la chaleur du matériau régénérateur, sa température augmente et il sort à la température  $T_h + \Delta T$  en ayant déplacé le gradient de température dans le matériau.
- Etape 3 : Désaimantation adiabatique du matériau. Cela provoque une diminution de

---

4. Milieu permettant de récupérer une partie de la chaleur du milieu actif produite à un moment du cycle pour la lui restituer à un autre moment. Cela permet d'augmenter l'efficacité du cycle.

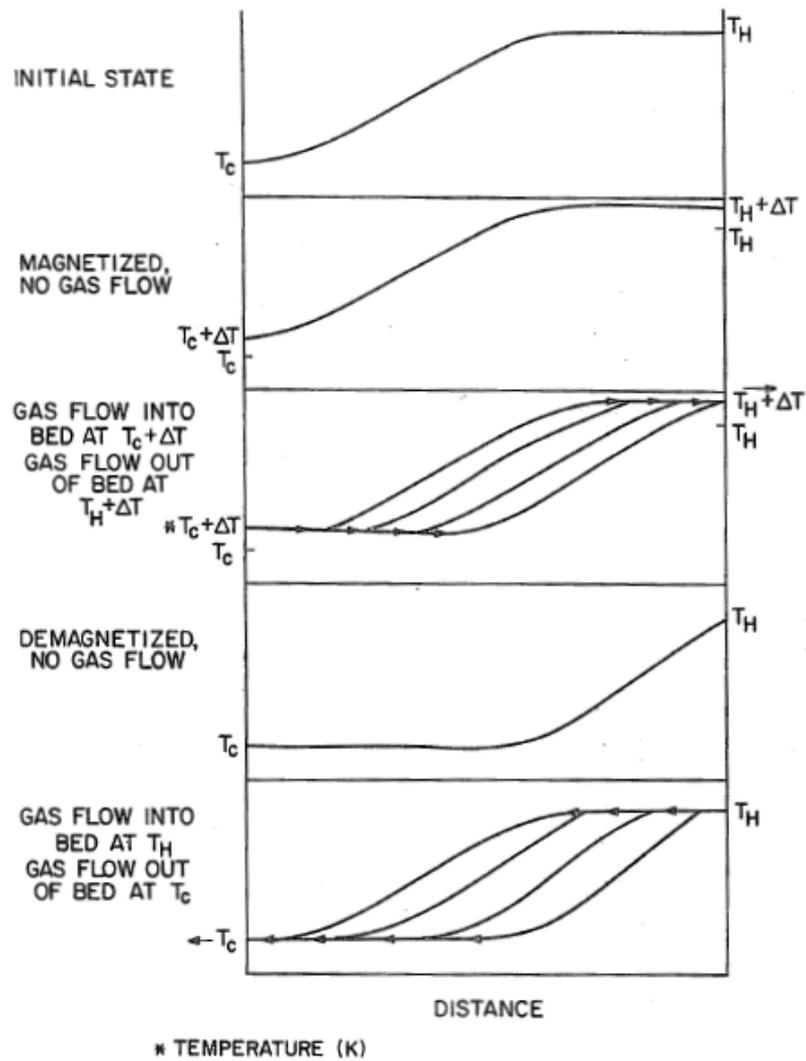


FIGURE I.5 – Figure reprise du brevet de Barclay décrivant les étapes du cycles à régénération active [13]. Les courbes représentent la température en fonction de la distance dans le matériau actif. Le passage du fluide dans le matériau décale le gradient de température.

la température de l'ensemble du matériau de  $\Delta T$ . Il n'y a pas de circulation de fluide ici.

- Etape 4 : Réchauffement isochamp (champ nul). le fluide caloporteur circule du côté chaud au côté froid. Ayant entre temps évacué son excès de chaleur via un échangeur côté chaud, il entre à la température  $T_h$ . En cédant une partie de sa chaleur au matériau régénérateur, sa température diminue et il sort à la température  $T_c$  en ayant re-déplacé le gradient de température dans le matériau. Le fluide circule ensuite dans un échangeur côté froid absorbant une quantité de chaleur à l'extérieur se retrouvant ainsi à  $T_c + \Delta T$ . Le cycle peut alors reprendre à l'étape 1.

Barclay et Steyert proposent aussi dans ce brevet un dispositif utilisant ce principe avec un bloc actif constitué d'un empilement de plusieurs matériaux ayant des températures de Curie, donc des maxima d'effet magnéto-calorique, étagées. Ils prévoient ainsi la possibilité de construire un dispositif permettant un refroidissement continu de la température ambiante jusqu'aux basses températures. Enfin, ils prennent en considération les forces magnétiques qui, comme on le verra dans les chapitres suivant peuvent être importantes, en proposant un système de compensation.

Depuis, de nombreux dispositifs ont été conçus et réalisés à travers le monde mais il est difficile d'en faire une liste exhaustive et surtout de les comparer car nous ne disposons pas toujours de tous les éléments nécessaires pour le faire. Cependant, les dispositifs pionniers cités dans ces paragraphes montrent la grande variété de configurations qui peuvent exister, au niveau des cycles thermodynamiques (direct, à régénération, Ericsson...) comme au niveau de l'agencement géométrique (linéaire, rotatif) ou des sources de champ (supra-conducteurs, aimants).

## I.4 Les matériaux magnéto-caloriques pour la réfrigération magnétique à température ambiante

L'effet magnéto-calorique étant présent dans tous les matériaux magnétiques, cela donne un très grand champ d'investigation pour trouver des matériaux actifs adaptés à chaque besoin. Comme on l'a vu plus haut, notamment par l'équation I.20, lorsque l'on se trouve à une température élevée par rapport au zéro absolu, en particulier pour ce qui nous intéresse ici à température ambiante, l'effet est maximal autour d'une température de transition magnétique. Par exemple, le gadolinium (Gd) est un élément ayant une transition ferro  $\rightarrow$  paramagnétique à 293 K. De plus, ce matériau ayant un moment magnétique élevé, l'effet magnéto-calorique qu'il possède est, lui aussi, relativement élevé ( $\simeq 2 \text{ K}\cdot\text{T}^{-1}$ ). Il présente aussi l'avantage d'être un composé facile à obtenir puisque c'est un élément pur, par opposition à un alliage, et facile à mettre en œuvre par sa grande

ductilité et maléabilité. Cela explique pourquoi il est utilisé dans la plupart des dispositifs actuels de réfrigération magnétique à température ambiante. En revanche, si la recherche sur les matériaux magnétocaloriques est si active, c'est, entre autres, parce qu'il présente aussi quelques inconvénients. Le principal est qu'il n'est pas assez abondant. Vu la taille du marché qu'il est possible de viser, la production mondiale de cet élément relativement rare sur Terre ne pourra pas satisfaire la demande. Cet inconvénient est plus critique que le coût de ce matériau qui est relativement élevé.

De nombreuses familles de matériaux présentent des candidats potentiellement intéressants que ce soit parmi les terres rares ou les métaux de transition, sous leur forme métallique, en alliages ou en oxydes. Les matériaux ayant un effet magnétocalorique équivalent ou plus important que celui du gadolinium, en terme de  $\Delta T$  ou de  $\Delta S$ , sont dits à effet magnétocalorique géant. Parmi les plus couramment cités actuellement, se trouvent les familles  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ ,  $LaFe_{13-x}Si_x$ ,  $Ni_2MnGa$ ,  $MnFeP_{1-x}As_x$ ,  $MnAs...$  Ils ont la particularité de présenter une transition magnétique de premier ordre, donc abrupte. Cela a pour effet d'augmenter l'amplitude de l'effet magnétocalorique (via le terme  $\partial M/\partial T$ ) mais diminue en même temps la plage sur laquelle l'effet est important. La figure I.6 illustre ceci. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour le choix d'un matériau magnétocalorique pour une application de réfrigération magnétique. Il y a plusieurs caractéristiques à trouver et à optimiser dans les matériaux. Evidemment, la principale est que le matériau présente une transition magnétique autour de la température à laquelle l'application est visée, comme cela a déjà été dit. De plus le matériau doit posséder un effet magnétocalorique important ; le gadolinium servant de référence. Et, bien qu'il ait été démontré à travers les différents prototypes développés qu'un effet

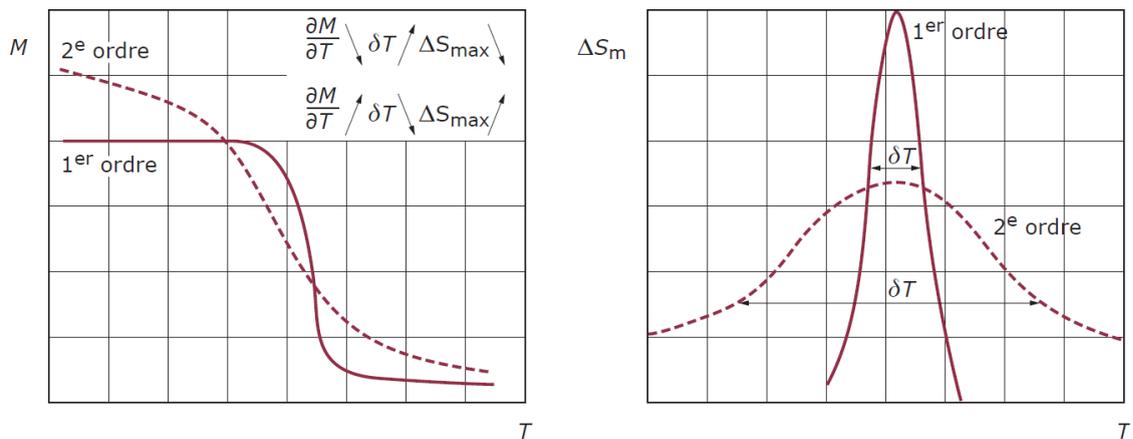


FIGURE I.6 – Transitions de phase et variations de l'entropie magnétique associées. D'après [27]

magnéto-calorique d'environ  $2 \text{ K}\cdot\text{T}^{-1}$  peut suffire, un effet plus élevé permet d'obtenir des performances équivalentes pour un champ appliqué plus faible. De cette façon, l'efficacité du dispositif est améliorée par la diminution de l'énergie demandée pour son fonctionnement. Cela se traduit bien sûr par un  $\Delta T$  élevé mais aussi par un  $\Delta S$  important ; et, de manière plus générale, par une capacité de réfrigération  $q$  importante telle que définie par l'équation I.12. La forme de la variation de l'entropie en fonction de la température peut aussi avoir de l'importance selon le cycle thermomagnétique appliqué. Par exemple, pour un cycle d'Ericsson, l'idéal est d'avoir des courbes  $S(T)$  parallèles telles que la variation d'entropie  $\Delta S$  soit constante sur une large plage de température [28]. D'autres caractéristiques physiques doivent aussi être prises en compte. Les hystérésis magnétiques et thermiques conduisent à des pertes supplémentaires et sont donc à minimiser. Il est préférable aussi que le matériau ait une résistivité électrique élevée pour éviter les échauffements dus aux courants induits par la variation du champ magnétique. Par contre, afin d'améliorer les échanges de chaleur avec l'extérieur, une bonne conductivité thermique est souhaitable. Cependant, dans le cas de l'utilisation du cycle AMR où l'on cherche à créer un gradient thermique le long du matériau, une trop grande conductivité thermique peut être préjudiciable, bien qu'il existe des agencements permettant de contourner le problème (fractionnement du bloc actif). En ce qui concerne la mise en œuvre du matériau, les propriétés mécaniques ont aussi de l'importance. Un matériau trop cassant compliquera son utilisation et posera une incertitude sur sa durée de vie. On peut citer aussi les problèmes de résistance à la corrosion ou de toxicité. Enfin, la facilité et le coût de fabrication, dans le cas des alliages, sont des paramètres essentiels pour un développement à grande échelle. Par exemple, au-delà de quelques heures de traitement thermique, le coût de production risque de devenir un obstacle majeur. Dans cet optique, les composés les plus prometteurs sont actuellement ceux des familles  $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$  et  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ . En effet, ce sont actuellement des composés magnéto-caloriques en cours d'études pour une élaboration à l'échelle industrielle [29, 30, 31]

Ainsi, il y a énormément de paramètres à prendre en considération ce qui montre l'importance d'avoir une vision globale du problème et impose un travail en collaboration entre personnes de compétences différentes.

## I.5 Conclusion

Ce chapitre montre l'étendue et la diversité de la recherche sur l'effet magnéto-calorique et ses applications. Bien qu'elle soit maintenant mature dans certains domaines, notamment sur les applications aux basses températures, de grandes avancées sont encore à faire pour

les applications à température ambiante. En effet, la recherche se situe non seulement au niveau de chacune des composantes de la réfrigération : matériaux, cycles, source de champ, mais aussi au niveau du système complet en intégrant les contraintes de performance et de réalisation.

Pour compléter ce chapitre introductif, on peut se reporter aux articles et livres de synthèse qui ont été publiés par différents auteurs et qui ont, par ailleurs, aidés à la rédaction de ce chapitre. Certaines références sont données ici : [32, 33, 6, 34, 35, 36].

La suite de ce rapport expose d'abord le travail effectué sur une famille de composés magnétocaloriques puis celui effectué sur l'étude des systèmes de réfrigération magnétique à température ambiante.



## Chapitre II

---

# Etude d'une famille de matériaux à fort effet magnétocalorique : les composés $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$

### SOMMAIRE

---

II.1 INTRODUCTION . . . . .	24
II.2 LE COMPOSÉ $\text{MnAs}$ . . . . .	24
II.3 ASPECTS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DE $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$ . . . . .	27
II.3.a Elaboration des échantillons . . . . .	27
II.3.b Méthodes d'analyse . . . . .	28
II.3.c Calcul de structure électronique . . . . .	32
II.4 PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES . . . . .	32
II.5 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES . . . . .	42
II.5.a Comportement magnétique à basse température : détermination du moment magnétique . . . . .	42
II.5.b Comportement magnétique autour de la température ambiante : transition magnétique . . . . .	50
II.5.c Aimantation en fonction du champ et de la température . . . . .	52
II.5.d Propriétés magnétocaloriques . . . . .	54
II.6 CONCLUSION . . . . .	62

---

## II.1 Introduction

Une partie du travail de cette thèse a porté sur l'étude de matériaux magnétocaloriques. Cela a été fait sur la famille de composé  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$ . Ces composés dérivent de  $\text{MnAs}$  ( $x = 0$ ), bien connu depuis plusieurs années pour présenter l'un des plus importants effets magnétocaloriques au voisinage de la température ambiante (42 °C). Pour modifier ses caractéristiques, à savoir abaisser la température de transition vers l'ambiante et réduire autant que possible l'hystérésis dans le but d'obtenir un matériau à EMC géant aux applications potentielles fortes, nous avons substitué des éléments sur le site métallique ce qui a pour effet de modifier les corrélations magnétiques. Plus particulièrement, nous avons remplacé partiellement le manganèse par une proportion égale de titane et de vanadium. Après un rappel des caractéristiques du composé  $\text{MnAs}$  puis une description des méthodes expérimentales utilisées pour ce travail, les propriétés cristallographiques et magnétiques des composés  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  avec  $0.025 \leq x \leq 0.20$  sont présentées.

## II.2 Le composé $\text{MnAs}$

Les premières études sur le composé  $\text{MnAs}$  ont été publiées par Heusler et Angew en 1904 c'est à dire il y a plus d'un siècle [37]. Son caractère ferromagnétique avec une température de Curie  $T_C$  autour de 313 K a été découvert en 1911 par Hilpert et Diekmann [38]. Fylking lui détermina une structure de type orthorhombique en 1934 [39]. Mais, en 1951, Guillaud propose une structure de type hexagonale similaire à celle trouvée par Oftedal en 1927 dans  $\text{NiAs}$  [40]. De plus, il soupçonne une transition structurale à  $T_C$  sans la mettre en évidence explicitement [41]. Selon lui, la transition est de type ferromagnétique (F)  $\rightarrow$  antiferromagnétique (AF) de 1er ordre avec une forte contraction du volume de la maille suivie d'une transition vers un état paramagnétique à 130 °C. Willis et Rooksby confirment ensuite cette transition F - AF en 1954 [42]. Peu de temps après, en 1955, Bacon et Street infirment l'hypothèse de la transition ferromagnétique  $\rightarrow$  antiferromagnétique. Selon leurs mesures par diffraction neutronique, aucun nouveau pic de diffraction lié à cette phase antiferromagnétique ne prouve son existence [43]. Les propriétés magnétocaloriques de  $\text{MnAs}$  furent rapportées vers cette époque, en 1958, par Meyer et Taglang [44, 45]. Plus tard, Bean et Rodbell ont développé un modèle phénoménologique décrivant la transition magnétique du premier ordre en prenant en compte les variations volumiques, en particulier la variation des interactions magnétiques avec les distances interatomiques [46]. La transition vers la structure orthorhombique a été introduite par Wilson et Kasper en 1964 [47]. Ils infirment aussi l'hypothèse de la transition F - AF par des mesures de diffraction neutronique ; la phase orthorhombique est non magnétique. Avec la connaissance de la transition structurale, Goodenough et al. complétèrent le travail théorique en proposant

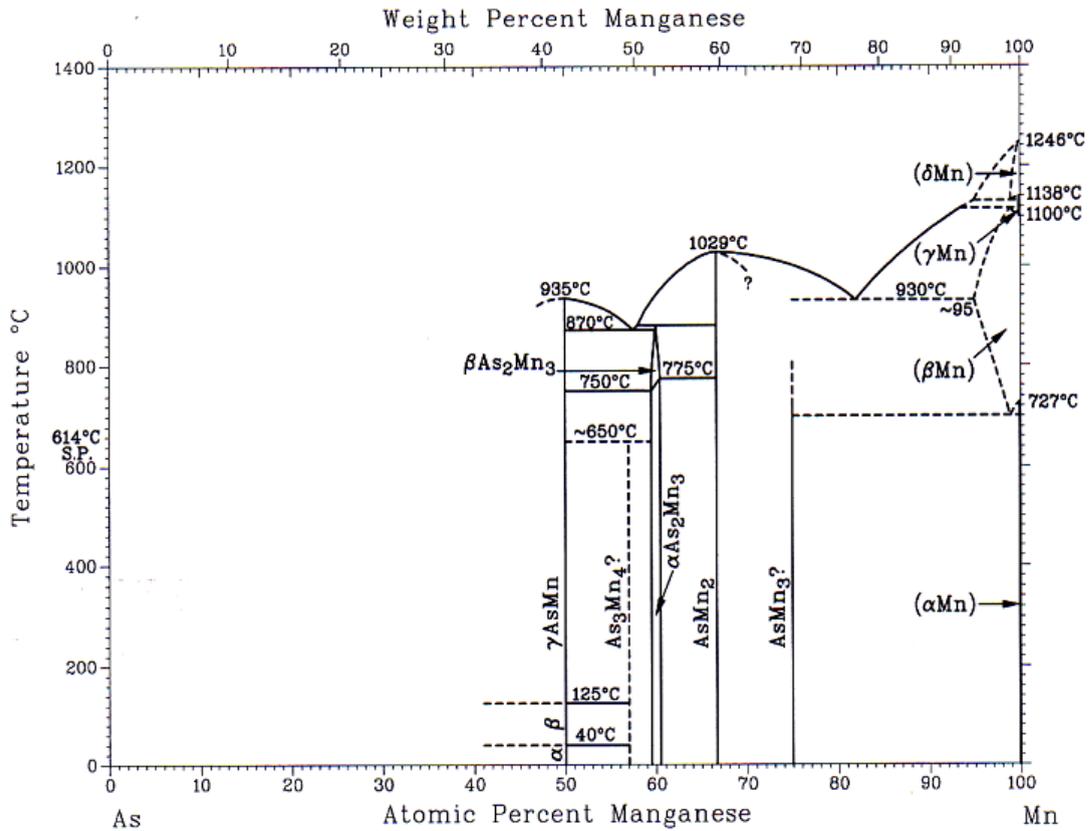


FIGURE II.1 – Diagramme de phase du système Mn - As d'après [53].

une transition de l'état de spin entre les deux phases. Ils appuyèrent leur théorie sur l'étude expérimentale des systèmes  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  et  $\text{MnAs}_{1-y}\text{Sb}_y$  [48] puis sur celle de MnAs sous pression [49, 50].

Il est à noter que la nature paramagnétique de cette phase orthorhombique n'est toujours pas universellement admise. Des mesures de diffraction de neutrons polarisés faites par Neumann et al. montreraient la persistance d'un ordre ferromagnétique à courte portée dans la phase orthorhombique [51]. De même, Niranjana et al. ont présenté le résultat de leurs calculs montrant l'existence d'un couplage antiferromagnétique entre les plans de manganèse [52]. Ce couplage étant très faible, il ne produirait pas d'ordre à suffisamment longue portée pour être facilement observable. Dans la suite nous parlerons de phase orthorhombique paramagnétique en gardant à l'esprit l'incertitude sur la nature exacte de son ordre magnétique.

Le diagramme de phase chimique du système Mn - As est présenté sur la figure II.1 où l'on voit, pour le composé stoechiométrique MnAs, la transition de la phase  $\alpha$  (hexagonale

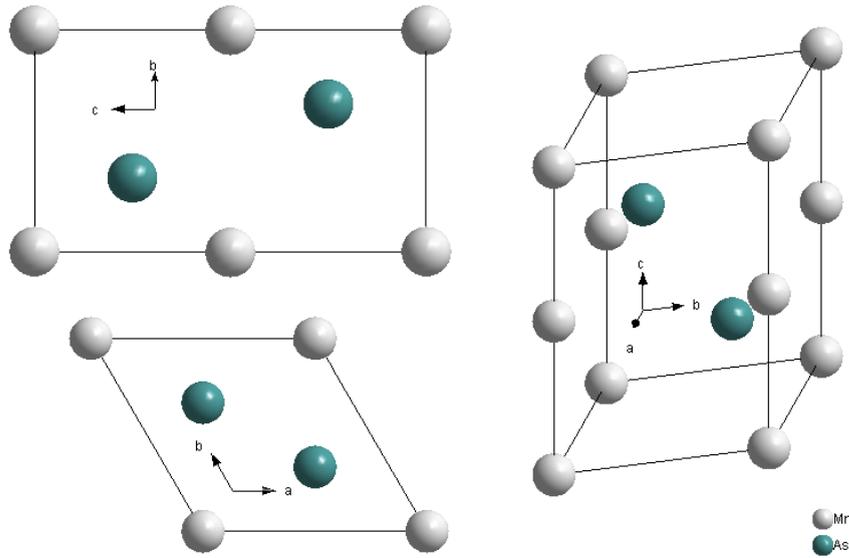


FIGURE II.2 – Structure cristallographique hexagonale du MnAs de type NiAs (groupe d'espace :  $P6_3/mmc$ ). As se positionne sur le site  $2c$  ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$  et  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$ ) et Mn sur le site  $2a$  ( $0, 0, 0$  et  $0, 0, \frac{1}{2}$ ). Cette structure comporte 2 formules unités par mailles.

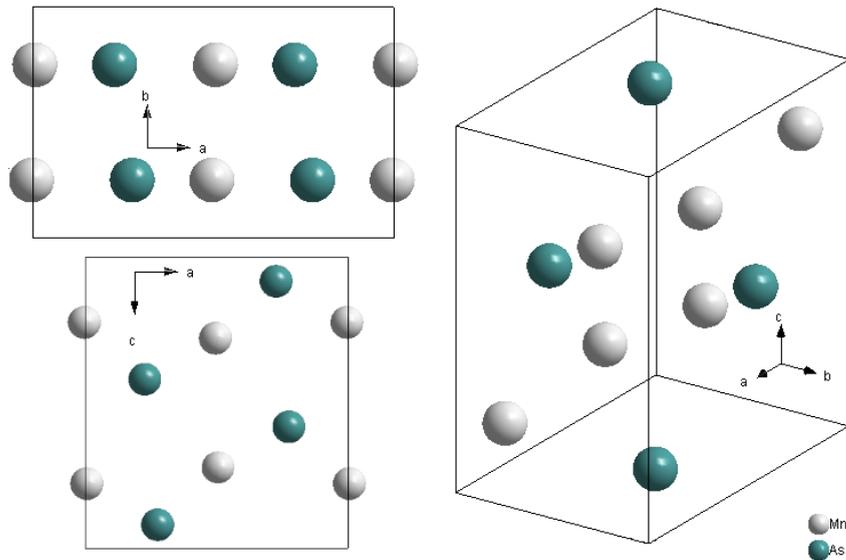


FIGURE II.3 – Structure cristallographique orthorhombique du MnAs de type MnP (groupe d'espace :  $Pnma$ ). As et Mn se positionnent sur le site  $4c$  ( $x, \frac{1}{4}, z$ ;  $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, z + \frac{1}{2}$ ;  $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$  et  $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ ). Cette structure comporte 4 formules unités par mailles.

ferromagnétique) vers la phase  $\beta$  (orthorhombique paramagnétique) autour de 40 °C suivie de la transition vers la phase  $\gamma$  (hexagonale paramagnétique) autour de 125 °C. Les figures II.2 et II.3 montrent un schéma des deux structures cristallines dans lesquelles peut cristalliser le composé MnAs.

La structure hexagonale est de type NiAs, groupe d'espace :  $P6_3/mmc$ . Elle comporte deux formules unités (soit 2 atomes d'arsenic et 2 de manganèse). L'arsenic se positionne sur le site 2c dont les coordonnées sont  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$  et  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$ . Le manganèse se positionne sur les sites 2a dont les coordonnées sont 0, 0, 0 et 0, 0,  $\frac{1}{2}$ . La structure orthorhombique est de type MnP, groupe d'espace :  $Pnma$ . Sa maille comporte quatre formules unités (soit 4 atomes d'arsenic et 4 de manganèse). L'arsenic et le manganèse se positionnent sur le même site 4c dont les coordonnées sont  $x, \frac{1}{4}, z$ ;  $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, z + \frac{1}{2}$ ;  $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$  et  $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ .

## II.3 Aspects expérimentaux de l'étude de $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$

Les composés étudiés ont été élaborés à l'institut Néel dans le cadre de cette thèse. L'étude de leurs propriétés physiques a été faite par les moyens disponibles au laboratoire et complétés par d'autres moyens extérieurs. Ces techniques expérimentales sont présentées dans ce qui suit.

### II.3.a Elaboration des échantillons

Les échantillons de composition nominale  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  avec  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$  et  $0.20$  ont été synthétisés par diffusion à l'état solide à partir d'éléments de pureté au moins égale à 3N<sup>1</sup>. Ces éléments en poudre, plaquettes ou éclats ont été mélangés en proportion adéquate puis scellés dans des tubes de quartz sous vide avant traitement thermique. Les échantillons ont été placés dans un four à résistance. La température a été lentement augmentée jusqu'à 800 - 900 °C, selon les échantillons, puis maintenue pendant 3 jours avant refroidissement. Ils ont ensuite été broyés de façon homogène avant d'être de nouveau scellés dans des tubes de quartz sous vide pour un recuit final de trois jours dans la même gamme de température. La figure II.4 montre les tubes contenant les échantillons obtenus. Ils ont été réduits en poudre avant d'être étudiés afin de garantir que la partie prélevée pour les différentes expériences soit représentative de l'ensemble de l'échantillon en question.

1. Pureté 3N : notation indiquant le pourcentage atomique de pureté d'un matériau; N pour "nine" soit 3N = 99.9 %, 4N = 99.99 %, etc.



FIGURE II.4 – Cinq des six échantillons élaborés pour l'étude de cette famille de composés.

### II.3.b Méthodes d'analyse

L'homogénéité, la pureté et la structure cristalline des échantillons ont été vérifiées par diffraction des rayons X et des neutrons. Ces techniques permettent, en envoyant un faisceau de rayon X ou de neutrons sur l'échantillon, d'obtenir des informations sur la position relative des atomes dans la matière. Les propriétés magnétiques ont été étudiées également grâce à la diffraction des neutrons mais aussi par des mesures d'aimantation.

#### i Diffraction des rayons X

**Principe de la diffraction des rayons X.** Les rayons X, onde électromagnétique, interagissent avec les électrons contenus dans la matière lorsqu'ils la traversent, ou plus précisément avec le nuage électronique. Cela provoque, entre autres, l'émission d'ondes électromagnétiques de même énergie par le nuage électronique ; ce phénomène est appelé diffusion Thomson. La longueur d'onde étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques (quelques angströms) ces deux ondes électromagnétiques, incidente et diffusée, vont interférer. En d'autres termes, cela veut dire qu'en fonction de l'angle ( $2\theta$ ) entre le faisceau incident et la direction d'observation on obtiendra soit un flux de photons X important, là où les interférences sont constructives ; soit, au contraire, un flux de photons X très faible, là où les interférences sont destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad (\text{II.1})$$

avec :

- $d_{hkl}$  : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,
- $\theta$  : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

La figure II.5 illustre ce principe.

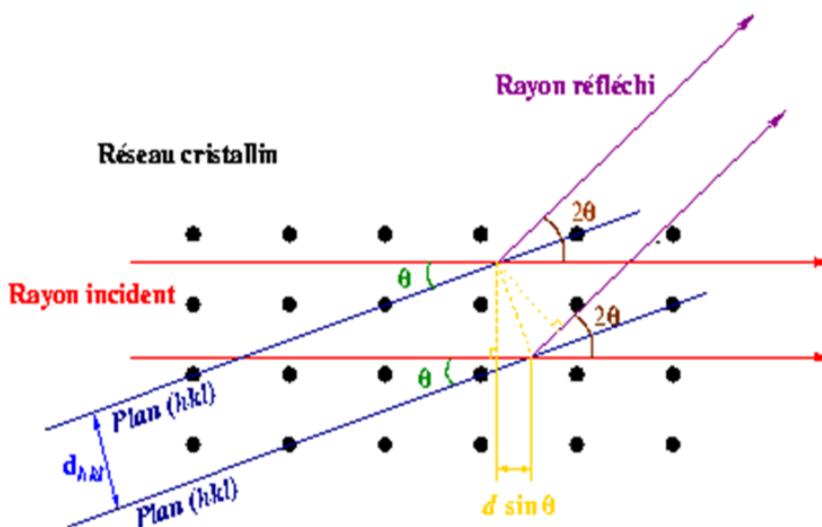


FIGURE II.5 – Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

A partir de l'enregistrement d'un diagramme de diffraction, la position des pics de Bragg, c'est à dire les valeurs de  $\theta_{hkl}$ , donnent accès aux paramètres de la maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). L'intensité des pics donne accès à la position et à la nature des atomes dans la maille. Dans notre cas, cela va non seulement nous permettre de voir dans quelle structure cristallisent les composés, mais aussi de voir la présence d'éventuelles phases non attendues qui correspondraient à des impuretés. D'autres informations peuvent être tirées de l'amplitude des pics, notamment l'occupation des sites cristallographiques.

**Appareillage et méthodes d'analyse utilisés.** Pour faire ces mesures, un diffractomètre Siemens D5000 a été utilisé avec une géométrie en réflexion, équipé d'un monochromateur graphite et utilisant les longueurs d'onde  $\text{Cu}(K\alpha)$  ou  $\text{Co}(K\alpha)$ . Cet appareil fonctionne à température ambiante. Il nous a permis de contrôler la qualité des échantillons.

Un diffractomètre Philips de type X'PERT PRO a été utilisé pour étudier la structure cristallographique des échantillons en fonction de la température. Il permet de couvrir une plage de  $-193$  °C jusqu'à  $450$  °C avec une stabilité de  $\pm 0.01$  °C sous vide ou sous gaz

neutre. Il utilise la longueur d'onde  $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ . Ces mesures ont été faites par Ryszard Zach à l'Institut de Physique de l'Université de Technologie de Cracovie.

L'analyse des données obtenues est faite par la méthode de Rietveld [54]. En utilisant la théorie de la diffraction, un diagramme de diffraction est calculé. Celui-ci est alors comparé au diffractogramme mesuré. Les paramètres sont ensuite ajustés de façon à minimiser la différence entre les deux tracés par la méthode des moindres carrés. Selon les cas, plusieurs paramètres peuvent être optimisés comme variables : les paramètres de maille, l'occupation des sites, les positions atomiques, le facteur d'échelle, la forme des pics, etc. Le programme FullProf [55] a été utilisé pour appliquer cette méthode à nos mesures et le logiciel WinPLOTR [56] a servi à tracer les diagrammes de diffraction expérimentaux et calculés.

## ii Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est une autre option permettant l'analyse de la structure d'un composé. Elle a ici été utilisée pour l'étude des échantillons à haute et basse température.

**Principe de la diffraction des neutrons.** Son principe géométrique est similaire à celui de la diffraction des rayons X. Un faisceau incident est envoyé sur l'échantillon. Lorsqu'elle le traverse, l'onde est diffusée et diffractée. On obtient au final un diffractogramme d'aspect similaire à celui de la diffraction X. La différence réside dans la nature de l'interaction du rayonnement avec la matière. Les neutrons du faisceau incident n'interagissent pas avec le nuage électronique mais avec le noyau des atomes du système étudié. On obtient alors des informations sur l'arrangement atomique dans la matière à partir de la position des noyaux. L'amplitude de la diffusion n'est donc pas liée au numéro atomique mais à un coefficient appelé longueur de diffusion de Fermi. En plus de cette interaction nucléaire, il y a également une interaction magnétique. Les neutrons étant porteurs d'un spin, ils interagissent avec les électrons non appariés<sup>2</sup> du système étudié. On peut alors obtenir des informations sur l'arrangement magnétique dans la matière.

Equivalent à la longueur de diffusion de la contribution nucléaire, un facteur de forme magnétique [57] régit l'interaction entre les atomes magnétiques et les neutrons. Il est représentatif de l'état électronique dans lequel se trouve l'atome.

**Appareillage et méthodes d'analyse utilisés.** Les mesures ont été faites à l'ILL, Institut Laue Langevin de Grenoble, sur le diffractomètre D1A. C'est un diffractomètre sur poudre à haute résolution avec un monochromateur Ge utilisé à  $\lambda = 1.911 \text{ \AA}$ . Il

2. Electrons des sous-couches électroniques non saturées (par exemple 3d dans le cas du manganèse).

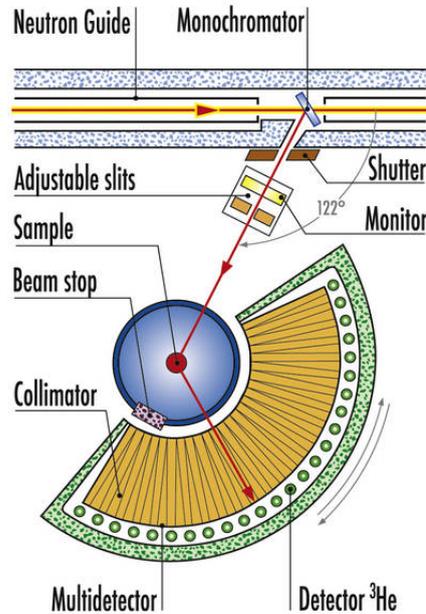


FIGURE II.6 – Schéma du diffractomètre D1A de l'ILL.

comporte un multi-détecteur mobile formé d'un banc composé de multiples compteurs élémentaires. Il couvre, par déplacement, les angles  $2\theta$  jusqu'à  $160^\circ$  (figure II.6).

L'analyse d'un diagramme de diffraction neutronique peut être faite, comme pour la diffraction X, par la méthode de Rietveld [54] avec les mêmes programmes FullProf [55] et WinPLOTR [56]. Seulement, comme on le verra dans la suite, cette méthode n'est pas toujours la plus appropriée. Compte tenu de leur structure cristallographique simple, nos échantillons produisent peu de raies de Bragg. Le nombre de réflexions n'est pas suffisamment grand par rapport au nombre de paramètres à ajuster (zéro du détecteur, paramètres de profil des raies, paramètres de maille, taux d'occupation, facteurs de température, moments magnétiques...). Nous avons donc utilisé le programme MXD [58] pour traiter les informations magnétiques. Le logiciel MXD, avec une méthode d'affinement par la technique des moindres carrés est spécialement dédié aux problèmes cristallographiques non standard. Il se base sur les intensités intégrées des pics de Bragg.

### iii Magnétométrie

Deux magnétomètres à extraction développés à l'Institut Néel ont été utilisés pour effectuer les mesures magnétiques. Le premier permet de travailler entre 1.5 et 300 K sous un champ appliqué allant jusqu'à 11 T et le second permet de travailler de 290 à 900 K sous un champ appliqué allant jusqu'à 7 T. Une bobine supraconductrice crée ce champ

magnétique réglable. Ces magnétomètres fonctionnent sur le principe de la mesure par extraction. L'échantillon est déplacé depuis le centre d'une bobine de mesure vers le centre d'une deuxième ; le tout se trouvant dans le champ d'excitation. Si l'échantillon possède une aimantation, une variation de flux magnétique est détectée lors du déplacement dans les deux bobines de mesure montées en série-opposition. Cela va se traduire par l'apparition d'une tension induite. Le flux étant lui même fonction de l'aimantation de l'échantillon, on remonte à cette donnée par l'intermédiaire d'un voltmètre intégrateur.

### II.3.c Calcul de structure électronique

Durant les dernières années, une activité nouvelle bâtie autour de la modélisation et de l'approche théorique dans le domaine de la structure électronique s'est développée. Elle a comme objectif principal de mieux comprendre les propriétés physiques mises en jeu dans les matériaux. Avec les performances toujours croissantes des ordinateurs, il est désormais possible de traiter des systèmes réels, même ceux désordonnés (substitutions) tels que nos matériaux  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  avec des degrés d'approximation tout à fait raisonnables et permettant une compréhension très satisfaisante des propriétés électroniques et magnétocaloriques.

Pour étudier la structure magnétique et électronique des alliages chimiquement désordonnés, on utilise la méthode KKR (Korringa, Kohn, Rostocker) basée sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) combinée avec l'Approximation du Potentiel Cohérent (CPA). Le formalisme de cette méthode est basé sur les opérateurs de diffusion multiple qui conduisent directement à la fonction de Green totale du système donnant ainsi accès à un certain nombre de quantités physiques comme le moment magnétique, le transfert de charge et le couplage magnétique. Le potentiel (distribution de charge) est considéré comme ayant une symétrie sphérique autour des atomes et constant dans la zone interstitielle. Dans nos calculs, l'effet d'échange et de corrélation ainsi que l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) sont introduits et évalués d'une façon auto cohérente pour chaque cycle [59, 60].

## II.4 Propriétés cristallographiques

Comme nous l'avons vu plus haut, MnAs présente une transition structurale depuis une phase de type NiAs (hexagonale, groupe d'espace :  $P6_3/mmc$ ) à basse température vers une phase de type MnP (orthorhombique, groupe d'espace :  $Pnma$ ) à plus haute température. Pour les composés  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$ , le même comportement a été observé. Le diagramme de phase a été établi il y a une vingtaine d'année par Fjellvag et al. [61]. Il est

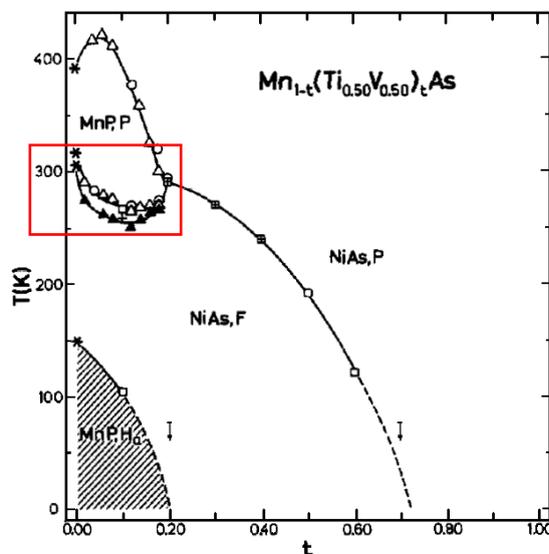


FIGURE II.7 – Diagramme de phase du système  $\text{MnAs} - \text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{As}$  de la ref [5]. La zone qui nous intéresse est celle située dans le cadre où l'on voit la transition ferromagnétique  $\uparrow \rightarrow$  paramagnétique autour de la température ambiante. La zone grisée correspond à une zone hystérétique observable sous pression.

repris dans la figure II.7. Pour les échantillons étudiés ici, une première analyse a été faite par diffraction des rayons X à température ambiante pour contrôler leur qualité. Selon les compositions, leur transition se trouvant autour de cette température, on a pu observer soit une phase unique du type MnP, soit une combinaison des deux phases de types NiAs et MnP. Par contre, aucune autre phase additionnelle n'a été trouvée ce qui témoigne de la pureté des échantillons.

Pour étudier l'évolution des caractéristiques structurales selon la température, des mesures de diffraction X ont été réalisées sur une plage de 90 à 350 K. Une telle étude a été faite la première fois par Willis et Rooksby en 1954 [42] sur MnAs entre environ 315 et 400 K mais sans prendre en compte la maille orthorhombique. Comme on l'a vu, cette structure orthorhombique n'a été introduite par Wilson et Kasper qu'en 1964 [47]. Suzuki et Ido ont publié en 1982 une étude par diffraction X de MnAs en fonction de la température en tenant compte des deux structures [62]. Pour les composés  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$ , Fjellvag et al. ont effectué une étude similaire pour  $x = 0.04, 0.12$  et  $0.18$  [61]. Nous avons donc complété ce travail avec les échantillons dont la formule est comprise entre  $0.025 \leq x \leq 0.20$ .

La figure II.8 montre un exemple de diffractogramme obtenu pour le composé  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{As}$  ( $x = 0.10$ ). Comme on le voit ici, la structure cristalline ne produit que relativement peu de raies de diffraction et les diffractogrammes sont très semblables.

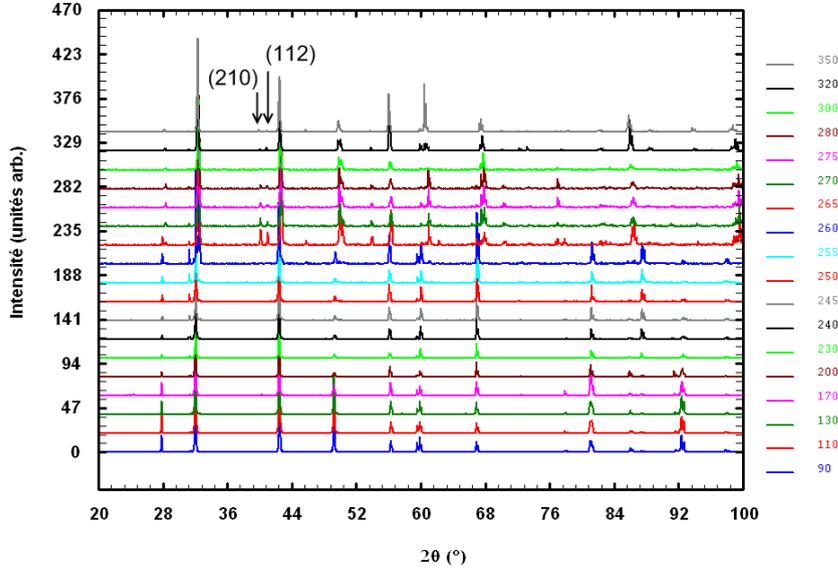


FIGURE II.8 – Diagrammes de diffraction  $X$  sur poudre pour différentes températures comprises entre 90 et 350 K avec  $\lambda = Cu(K\alpha)$  pour l'échantillon  $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$  ( $x = 0.10$ ).

Cependant, on peut facilement les différencier par la présence ou non de deux raies entre  $2\theta = 40$  et  $42^\circ$  pour le rayonnement  $Cu(K\alpha)$ . Elles correspondent aux raies (210) et (112) de la maille orthorhombique alors qu'à cet endroit, aucune raie n'est présente pour la maille hexagonale. Ainsi, sur la figure, on observe la transition de la structure hexagonale à 260 K vers la structure orthorhombique à 265 K où ces deux raies apparaissent.

Tous les échantillons n'ont cependant pas révélé ce même comportement de transition. Sur la figure II.9, on a représenté la transformation de la raie (102) de la maille hexagonale aux raies correspondantes (202) et (211) de la maille orthorhombique. Pour le même composé  $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$  ( $x = 0.10$ ), on passe de l'une aux autres entre deux pas de température (espacés de 5 K). Mais, pour un autre composé, en l'occurrence  $Mn_{0.975}Ti_{0.0125}V_{0.0125}As$  ( $x = 0.025$ ), on observe la coexistence de ces deux types de raies entre 250 et 300 K. L'intégralité de l'échantillon ne transite pas d'une structure à l'autre à une température bien déterminée. La transition s'étale sur une large plage de température où les deux phases hexagonale et orthorhombique coexistent. Ce comportement a été retrouvé pour la composition  $x = 0.05$ , alors que pour  $x = 0.15$  et  $0.20$  les échantillons présentent une transition rapide comme pour  $x = 0.10$ . On s'attend donc à observer une transition magnétique lente en fonction de la température pour  $x = 0.025$  et  $0.05$  et plus rapide pour les autres.

Chaque diffractogramme obtenu a été analysé par la méthode de Rietveld en faisant un affinement de profil total, dit "profile matching". Il ne prend pas en compte l'intensité relative des raies mais est suffisant pour déterminer les paramètres de maille. Un affine-

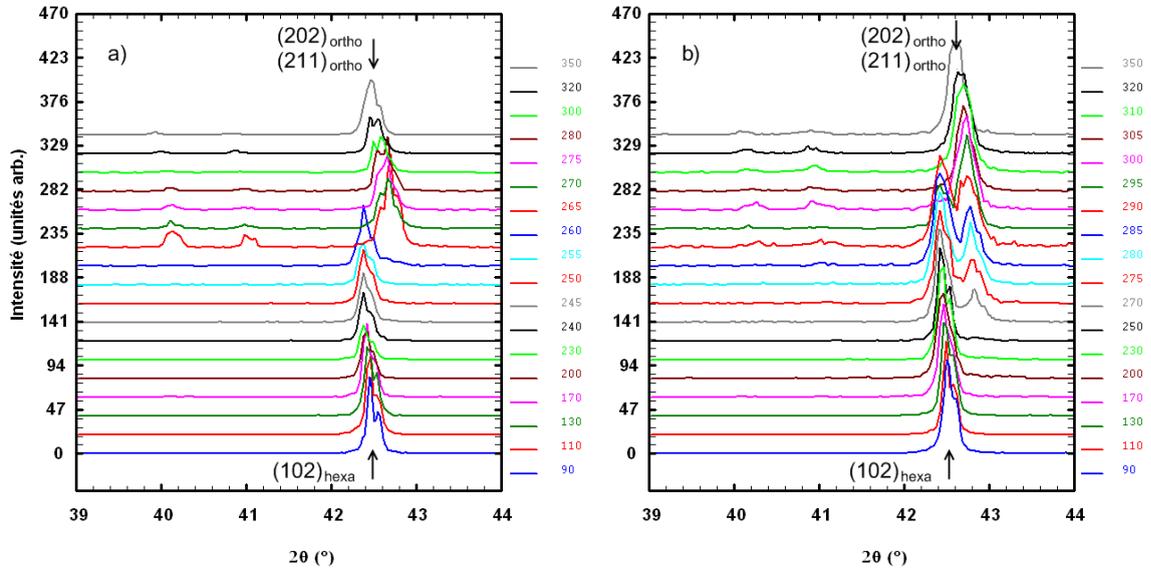


FIGURE II.9 – *Détail de la transformation de la raie  $(102)_{hexa}$  vers le doublet  $(112), (202)_{ortho}$ . a)  $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$  ( $x = 0.10$ ) : la transition est brutale et s'étend sur moins de 5 K entre 260 et 265 K. b)  $Mn_{0.975}Ti_{0.0125}V_{0.0125}As$  ( $x = 0.025$ ) : la transition est très lente et il y a coexistence des phases sur plusieurs dizaines de degrés entre 250 et 300 K.*

ment de structure n'a pas pu être fait de façon systématique à cause d'effets d'orientation préférentielle des cristallites qui modifient notablement les intensités relatives des raies. Cela nous empêche ainsi d'obtenir les positions atomiques dans la phase orthorhombique et donc les distances Mn - Mn exactes dans cette phase. Cela nous empêche aussi d'affiner les occupations et donc de remonter à la composition exacte de nos échantillons.

La figure II.10 montre des exemples des résultats d'affinements pour  $x = 0.10$  à 90 et 320 K. Les valeurs des paramètres de maille et du volume de la maille sont récapitulées, pour l'ensemble des échantillons, dans le tableau II.1. Dans la phase hexagonale, la distance interatomique courte (proches voisins) Mn - Mn est égale à la moitié du paramètre de maille  $c_{hexa}$ . Le tableau II.1 montre une augmentation du paramètre  $c_{hexa}$  avec le taux de substitution  $x$  en particulier pour les grandes valeurs de  $x$ . Dans ces composés, le magnétisme vient de l'atome de manganèse [61]. Comme pour le magnétisme des éléments de transition en général, le signe et la valeur des interactions magnétiques dépendent assez sensiblement des distances entre les atomes selon le modèle de Slater-Néel (fig. II.11). La distance entre ces atomes conditionne les interactions responsables du comportement magnétique. L'augmentation des distances interatomiques conduit alors à une augmentation de l'énergie d'échange. On s'attend ainsi à une température de Curie  $T_C$  à la transition ferro  $\rightarrow$  paramagnétique croissante avec l'augmentation de  $x$ .

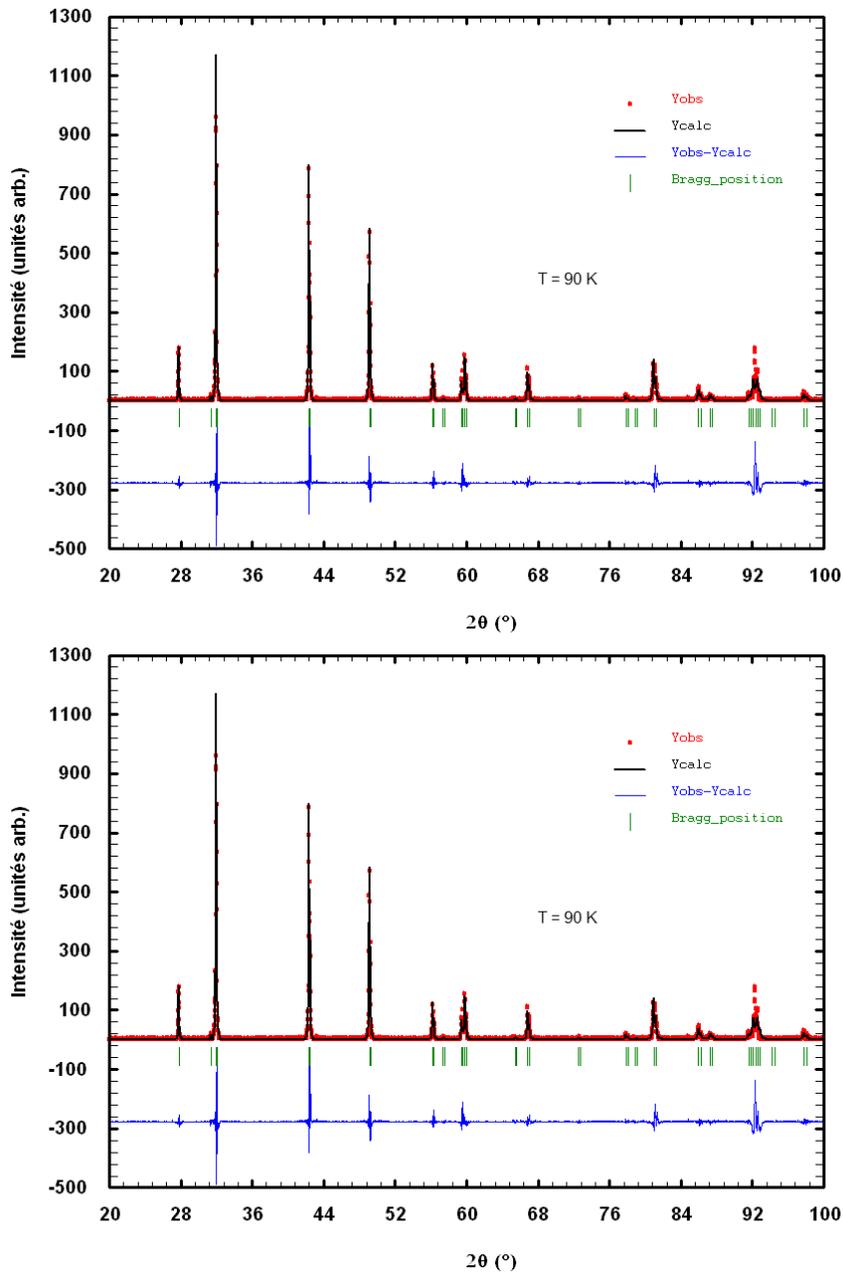


FIGURE II.10 – Diagramme de diffraction  $X$  sur poudre avec  $\lambda = \text{Cu}(\text{K}\alpha)$  pour l'échantillon  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{As}$  ( $x = 0.10$ ). En haut à 90 K, en bas à 320 K. Les points représentent la mesure, le trait noir correspond à l'affinement par la méthode de Rietveld et le trait bleu en bas de la figure correspond à la différence entre la mesure et l'affinement. La position des réflexions de Bragg pour la structure de type NiAs est indiquée par les traits verticaux verts.

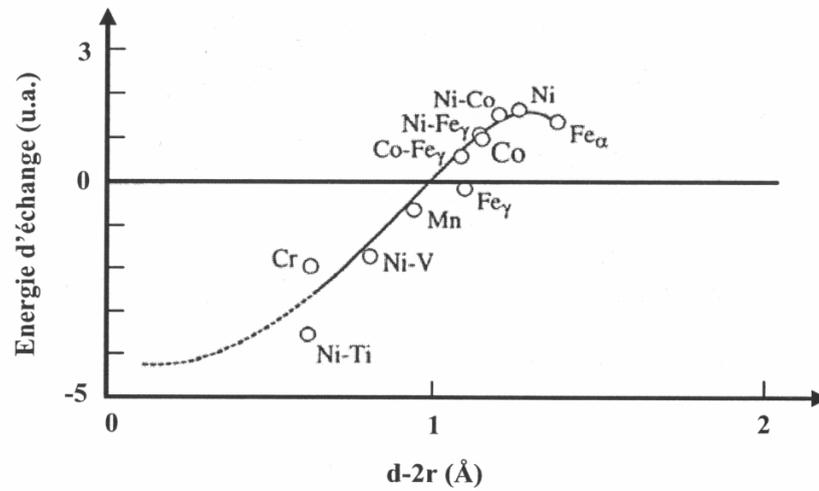


FIGURE II.11 – Courbe de Slater-Néel reprise de la référence [63]. L'énergie d'échange est fortement liée à la distance entre les sphères atomiques  $d - 2r$  ( $d$  : distance interatomique,  $r$  : rayon atomique) pour les éléments de transition (couplage ferro si positive, antiferro si négative).

Echantillon	Paramètres de maille (Å) et volume (Å <sup>3</sup> ) à 90 K					
$Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$	a	$\sigma a$	c	$\sigma c$	V	$\sigma V$
x = 0	3.7332	-	5.6760	-	68.531	-
x = 0.025	3.7237	0.0002	5.6742	0.0004	68.137	0.007
x = 0.05	3.7252	0.0001	5.6760	0.0003	68.215	0.004
x = 0.10	3.7064	0.0002	5.7019	0.0004	67.836	0.006
x = 0.15	3.6945	0.0001	5.7162	0.0002	67.570	0.004
x = 0.20	3.6808	0.0001	5.7441	0.0002	67.396	0.004

Echantillon	Paramètres de maille (Å) et volume (Å <sup>3</sup> ) à 320 K							
$Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$	a	$\sigma a$	b	$\sigma b$	c	$\sigma c$	V	$\sigma V$
x = 0	5.7243	-	3.6736	-	6.3794	-	134.19	-
x = 0.025	5.7208	0.0004	3.6502	0.0004	6.3495	0.0004	132.59	0.02
x = 0.05	5.7240	0.0003	3.6610	0.0002	6.3648	0.0004	133.38	0.01
x = 0.10	5.7466	0.0001	3.6478	0.0001	6.3550	0.0002	133.22	0.01
x = 0.15	5.7711	0.0004	3.6448	0.0003	6.3469	0.0004	133.50	0.02
x = 0.20	5.7980	0.0003	3.6522	0.0002	6.3382	0.0003	134.21	0.01

TABLEAU II.1 – Résultats des affinements des mesures de diffraction X à 90 K (en haut) et à 320 K (en bas) : paramètres de maille, volume et leur incertitude  $\sigma$ . La maille est hexagonale de type NiAs ( $P6_3/mmc$ ) à 90 K et orthorhombique de type MnP ( $Pnma$ ) à 320 K. Les valeurs pour  $x = 0$  ont été obtenues par extrapolation linéaire des données de la référence [62].

Mais, la température de Curie ne dépend pas uniquement de ces interactions. Dans l'approche du ferromagnétisme dans le modèle du champ moléculaire,  $T_C = wC$  où  $w$  est le coefficient de champ moléculaire traduisant les interactions citées ci-dessus et  $C$  la constante de Curie. Celle-ci est proportionnelle au nombre d'atomes magnétiques présents. En augmentant le taux de substitution  $x$ , la constante de Curie diminue menant à un effet inverse sur  $T_C$  par rapport à celui des interactions magnétiques. La compétition entre ces deux effets antagonistes peut donc expliquer l'évolution non monotone de  $T_C$  avec  $x$  que l'on observe sur le diagramme de phase dans la gamme  $0 \leq x \leq 0.20$  (figure II.7).

Cependant, le comportement de cette famille de composés n'est pas constant dans tout le domaine  $(x, T)$ . Cela est visible sur l'évolution du volume avec  $x$ . A basse température, dans la phase hexagonale à 90 K, l'augmentation du taux de substitution contracte la maille de 2 % entre  $x = 0$  et  $x = 0.20$ . A plus haute température, dans la phase orthorhombique à 320 K, la maille se contracte jusqu'à 1 % pour  $x = 0.10$  puis se dilate pour retrouver son volume initial à  $x = 0.20$ . Enfin, selon la référence [61], à une température encore plus élevée (450 K) le volume reste quasiment constant à environ 0.1 % près entre  $x = 0$  et  $x = 0.20$ .

La situation est en fait un peu plus complexe que le simple jeu des rayons atomiques. Il faut tenir compte également de la densité d'électrons de valence qui peuvent être engagés plus ou moins fortement dans la liaison chimique avec l'arsenic, selon la nature même du métal de transition.

L'évolution complète des paramètres de maille et du volume de la maille est représentée sur les figures II.13 et II.14 pour les échantillons avec  $0.025 \leq x \leq 0.20$ . Ces mêmes données sont reprises pour MnAs ( $x = 0$ ) depuis la référence [62]. La transition structurale consiste en un brusque déplacement des atomes conduisant au passage de la maille hexagonale type NiAs à une maille distordue dite ortho-hexagonale ou orthorhombique type MnP [41]. Ainsi le paramètre de maille  $c_{hexa}$  devient  $a_{ortho}$  et  $a_{hexa}$  devient  $b_{ortho}$ . La déformation peut être définie comme un paramètre  $\delta = \frac{c_{ortho}}{\sqrt{3} \cdot b_{ortho}} - 1$ . Le paramètre de maille  $c_{ortho}$  est donc à comparer à  $\sqrt{3} \cdot a_{hexa}$ . Enfin, le volume de la maille orthorhombique contenant deux fois plus d'atomes que la maille hexagonale, le volume  $V_{ortho}$  est à comparer à  $2 \cdot V_{hexa}$ . Pour certaines compositions, on retrouve, à haute température une maille hexagonale, comme on peut le voir sur le diagramme de phase. Des mesures faites par diffraction des neutrons viennent confirmer les paramètres de maille pour certaines températures (voir figures). La discontinuité du paramètre  $c_{ortho} \leftrightarrow \sqrt{3} \cdot a_{hexa}$  pour le composé  $x = 0.20$  n'est pas marquée contrairement aux autres composés. Cela conduit à une contraction du volume de la maille à la transition plus faible. Selon le diagramme de phase établi par Fjellvag et al. [61] (figure II.7), cette composition ne devrait pas présenter de transition structurale et passer d'un état hexagonal ferromagnétique à un état hexagonal paramagnétique.

Cependant, elle se trouve sur un point critique du diagramme, une faible variation de la composition peut changer son comportement magnéto-structural. Nous observons donc ici, sur l'échantillon avec  $x = 0.20$ , une transition brusque d'une maille hexagonale vers une maille orthorhombique autour de 265 K. Cette maille disparaît ensuite progressivement pour redevenir hexagonale vers 300 K, ce qui tend à montrer que le taux de substitution est un peu plus faible que 0.20.

La figure II.12 montre la variation de volume de la maille à la transition selon la composition. Le comportement de deux des échantillons étant singulier par rapport aux autres (les valeurs correspondantes sont une moyenne de  $\Delta V/V$  pour ces échantillons), il est difficile de conclure sur cette donnée. En excluant ces deux composés,  $x = 0.025$  et  $0.05$ ,  $\Delta V/V$  diminue légèrement avec l'augmentation de  $x$ . Mais en prenant en compte ces deux points,  $\Delta V/V$  présente un minimum très net. Bien que celui-ci ne soit pas exactement situé pour les mêmes compositions, on peut anticiper une corrélation avec celui de la température de transition visible sur la figure II.7.

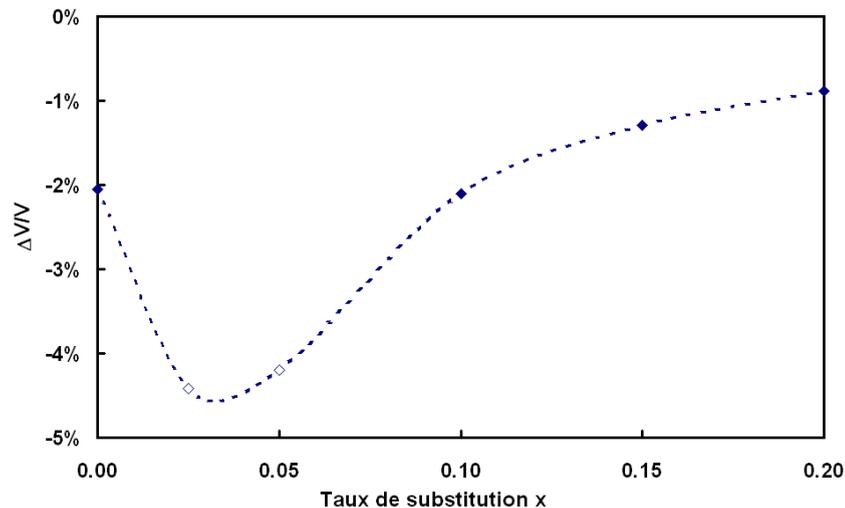


FIGURE II.12 – Evolution de la variation du volume de la maille à la transition en fonction de la composition d'après l'analyse des diffractogrammes X. La ligne pointillée est une interpolation spline. Elle prend en compte la variation de volume moyenne observée pour les compositions  $x = 0.025$  et  $x = 0.05$  (symboles vides) et la valeur de la référence [62] pour  $x = 0$ .

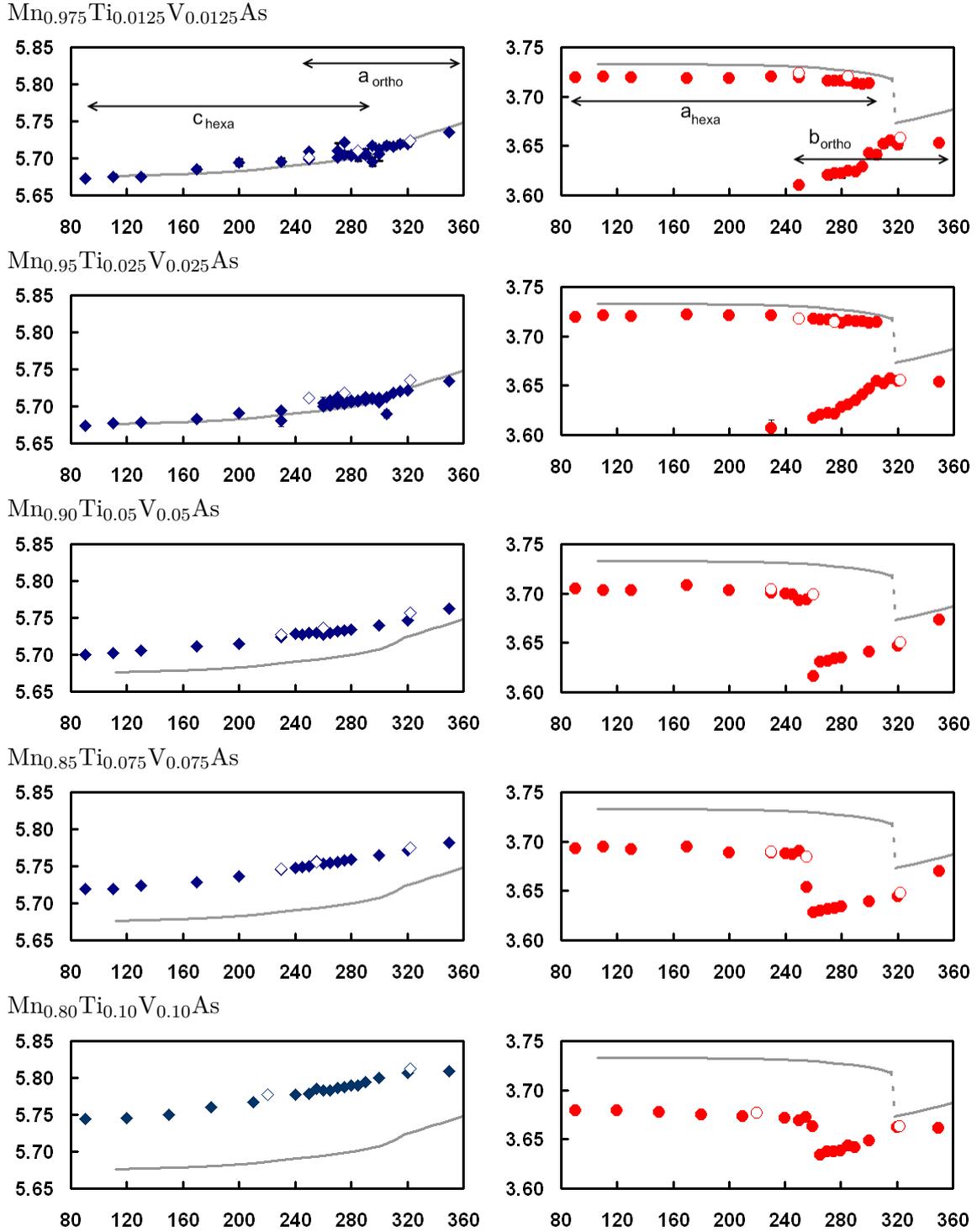


FIGURE II.13 – Variation des paramètres de maille  $a_{ortho} \leftrightarrow c_{hexa}$  (à gauche) et  $b_{ortho} \leftrightarrow a_{hexa}$  (à droite) en fonction de la température pour  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ). Symboles pleins : diffraction des rayons X, symboles vides : diffraction des neutrons. La ligne représente ces mêmes paramètres pour  $MnAs$  ( $x = 0$ ) d'après [62].

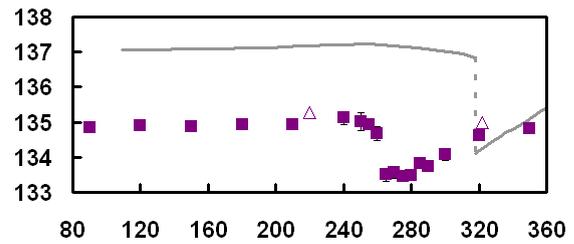
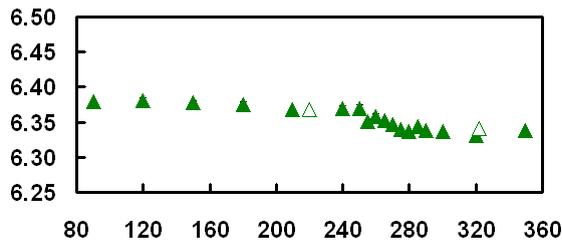
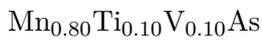
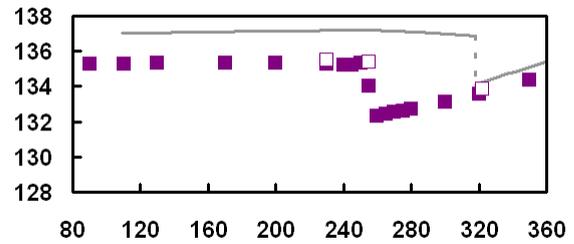
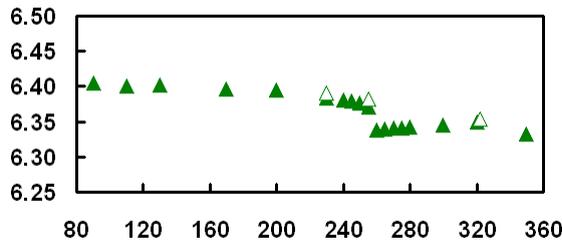
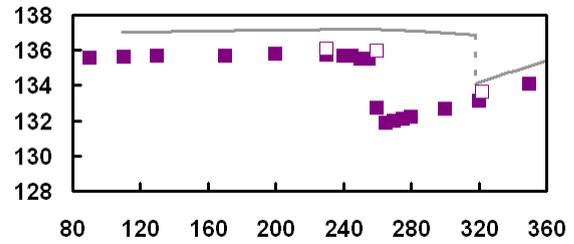
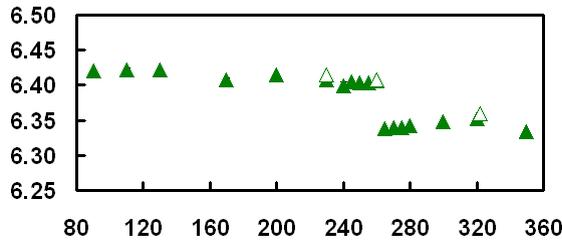
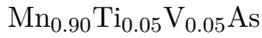
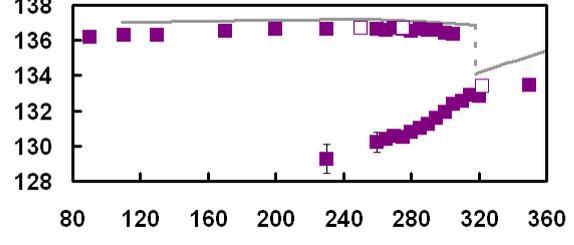
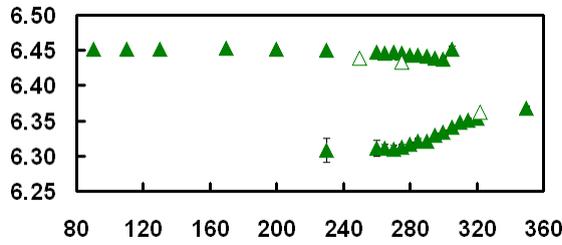
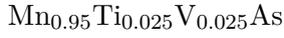
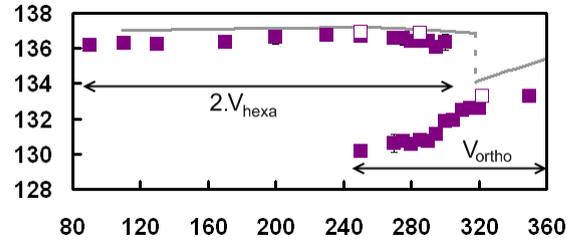
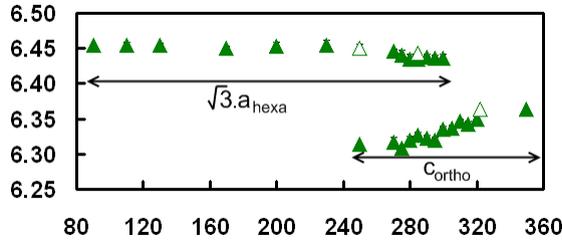


FIGURE II.14 – Variation du paramètre de maille  $c_{ortho} \leftrightarrow \sqrt{3} \cdot a_{hexa}$  (à gauche) et du volume  $V_{ortho} \leftrightarrow 2 \cdot V_{hexa}$  (à droite) en fonction de la température pour  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ). Symboles pleins : diffraction des rayons X, symboles vides : diffraction des neutrons. La ligne représente ces mêmes paramètres pour MnAs ( $x = 0$ ) d'après [62].

## II.5 Propriétés magnétiques

### II.5.a Comportement magnétique à basse température : détermination du moment magnétique

#### i Aimantation à saturation

Des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été faites à basse température (4 K) dans le but de définir le moment magnétique à saturation pour chacun des échantillons (figure II.15). Avec l'augmentation de  $x$ , l'aimantation à saturation décroît régulièrement. Comme le montre la figure II.16, le moment magnétique total par formule unité décroît linéairement lorsque  $x$  augmente. En considérant que seul le manganèse est magnétique, on en déduit que son moment est constant et égal à  $3.45 \pm 0.02 \mu_B/\text{Mn}$  (figure II.16). Ainsi, Ti et V restent essentiellement magnétiquement non polarisés, et agissent donc comme des diluants ce qui est en accord avec la référence [61]. Ce comportement est identique à celui observé dans les composés voisins  $\text{Mn}_{1-t}\text{Ti}_t\text{As}$  [64, 65].

Les valeurs numériques des moments magnétiques ainsi obtenus sont reportés dans les tableaux II.2 et II.4.

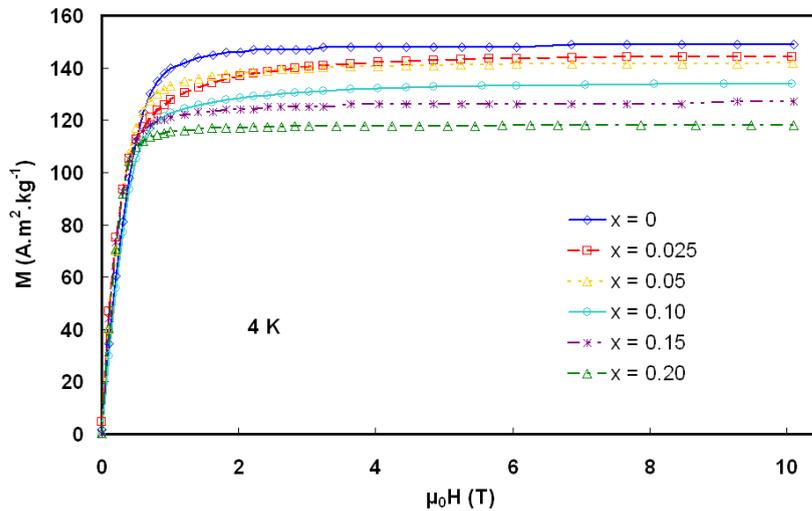


FIGURE II.15 – Aimantation à 4 K en fonction du champ appliqué pour  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$  et  $0.20$ .

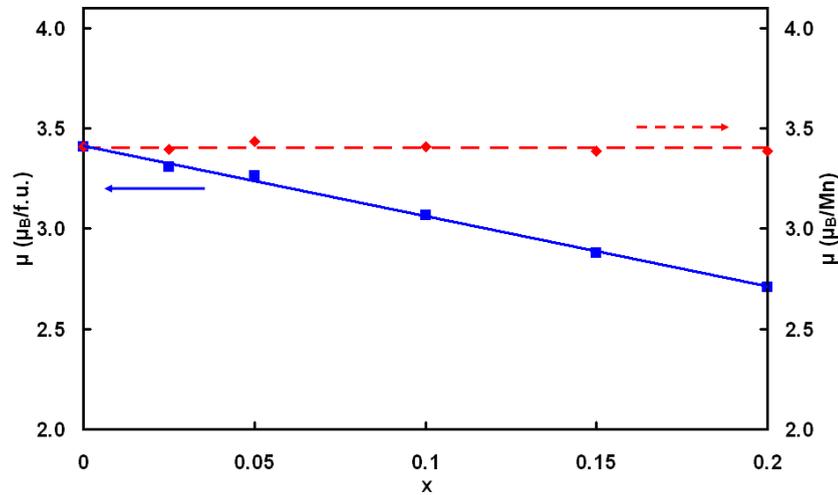


FIGURE II.16 – *Moment magnétique total (carrés) et moment magnétique par atome de manganèse (losanges) déduits des mesures à 4 K en fonction de la composition. La droite pointillée correspond à la moyenne du moment par atome de manganèse et la droite continue à une régression linéaire appliquée au moment total.*

## ii Calculs de structure électronique

Les expériences de diffraction neutronique (voir section suivante) nous ont permis de déterminer avec précision les paramètres de maille de nos composés à basse température (10 K). Grâce à cela, des calculs de structure électronique ont été effectués par la méthode KKR-CPA (voir la deuxième section de ce chapitre). Pour  $x = 0.15$ , les calculs ont été faits pour  $Mn_{0.85}Ti_{0.07}V_{0.08}As$  au lieu de  $Mn_{0.85}Ti_{0.075}V_{0.075}As$  à cause de limitations du programme. Celui-ci ne permet pas une résolution inférieure à 1 % sur les concentrations, le calcul devenant trop incertain. De même, pour  $x = 0.05$  et  $x = 0.025$ , la convergence n'a pu être obtenue avec ces faibles concentrations. La figure II.17 montre les densités d'état obtenues pour  $x = 0.10$ . Le composé présente un caractère clairement métallique venant principalement des électrons 3d du titane et du manganèse et, dans une moindre mesure, des électrons 3d du vanadium et 4p de l'arsenic. Le moment magnétique déterminé par calcul est essentiellement dû aux électrons 3d du manganèse. Cependant, le vanadium est également polarisé dans le même sens que le manganèse tandis que l'arsenic est légèrement polarisé en sens opposé. Le titane reste, quant à lui, non polarisé. Tous les composés présentent ces mêmes caractéristiques et les valeurs des moments magnétiques portés par les différents éléments sont quasi constantes : environ  $3.3 \mu_B$  sur Mn,  $0 \mu_B$  pour Ti,  $0.6 \mu_B$  sur V et  $-0.2 \mu_B$  sur As (voir tableau II.2). L'incertitude estimée sur ces valeurs est de  $\pm 0.1 \mu_B$ . Les mesures magnétiques présentées ci-dessus révèlent le moment magnétique total du composé. Ainsi, pour comparer les résultats, le moment magnétique équivalent

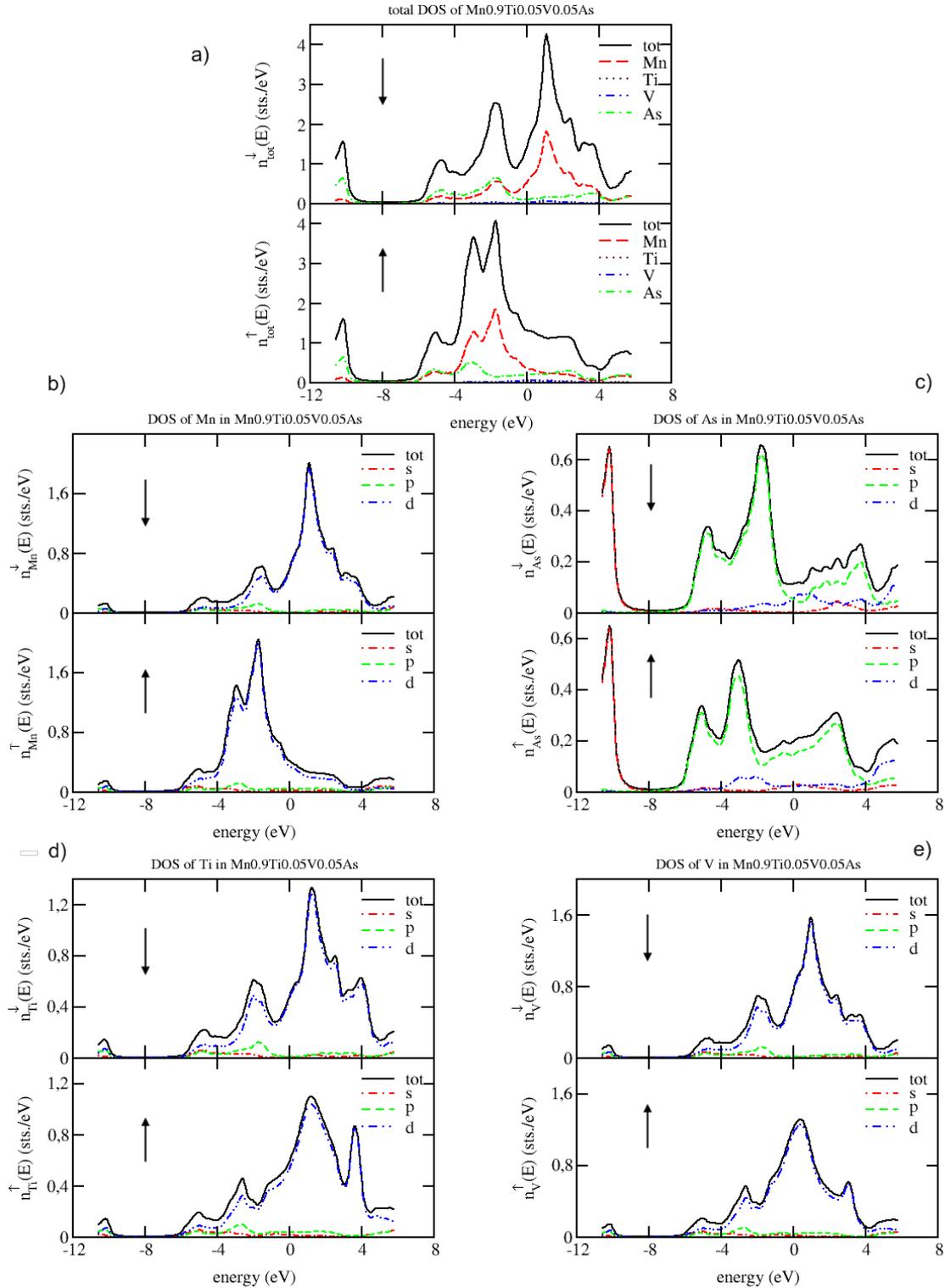


FIGURE II.17 – Exemple de résultat des calculs de structure électronique par KKR-CPA. Densités d'état spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ) pour  $Mn_{0.90}Ti_{0.05}V_{0.05}As$  : a) totale, b) Mn, c) As, d) Ti et e) V. L'énergie de Fermi est fixée à 0 eV.

Moment magnétique ( $\mu_B$ )

Echantillon	Calculs de structure électronique					Mesures magnétiques
	$\mu_{Mn}$	$\mu_{Ti}$	$\mu_V$	$\mu_{As}$	$\mu_{f.u.}$	
$Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$						
x = 0	3.36	-	-	-0.22	3.14	3.41
x = 0.025	-	-	-	-	-	3.31
x = 0.05	-	-	-	-	-	3.26
x = 0.10	3.33	-0.01	0.58	-0.19	2.83	3.07
x = 0.15	3.31*	0.00*	0.59*	-0.18*	2.68*	2.88
x = 0.20	3.32	0.00	0.59	-0.17	2.54	2.71

\*Ces calculs ont été fait pour  $Mn_{0.85}Ti_{0.07}V_{0.08}As$  au lieu de  $Mn_{0.85}Ti_{0.075}V_{0.075}As$  à cause de limitations du programme.

TABLEAU II.2 – Moments magnétiques obtenus par calcul de structure électronique et par mesures magnétiques à basse température. L'incertitude estimée sur les valeurs calculées est de  $\pm 0.1 \mu_B$

sur une formule unité doit être comparé avec le moment déduit des mesures magnétiques. Il est calculé comme suit :

$$\mu_{f.u.} = (1 - x) \cdot \mu_{Mn} + \frac{x}{2} \cdot \mu_{Ti} + \frac{x}{2} \cdot \mu_V + \mu_{As} \quad (II.2)$$

Il y a une bonne adéquation entre ces résultats. Les deux valeurs présentent la même tendance à savoir, une décroissance linéaire avec l'augmentation de x. Les moments obtenus par le calcul restent systématiquement inférieurs à ceux des mesures magnétiques. Cependant, l'écart reste faible et inférieur à 8 %. Il faut tenir compte du fait que sous les champs magnétiques appliqués expérimentalement, on ne peut renverser la polarisation des électrons de conduction qui, si elle est généralement faible pour les métaux 3d, se trouve être opposée à celle des moments localisés (manganèse).

Comme beaucoup de composés de caractère métallique à base de manganèse, la densité d'état de la demi bande spin down ( $\downarrow$ ) est minimale au niveau de Fermi, la demi bande spin up ( $\uparrow$ ) étant très largement remplie. Cela assure un fort moment magnétique à l'atome de manganèse et la possibilité de couplages antiferromagnétiques pour de petites modifications de la densité d'état.

Le profil de densité d'état de l'arsenic montre un pic très net aux plus basses énergies (caractère anionique) avec une densité d'état d'électrons de valence non négligeable au dessus du niveau de Fermi.

Les profils du titane en densité d'état up et down sont très semblables, entraînant ainsi une polarisation magnétique quasi nulle.

Pour le vanadium, le "splitting" up-down est plus marqué (plus de polarisation) avec une plus forte contribution à la densité de conduction comparée au manganèse.

Ces observations sont en accord avec les mesures et les calculs de polarisabilité du vanadium, par exemple dans des alliages et des composés riches en fer [66].

En plus du moment magnétique, ces calculs nous permettent de vérifier l'état électronique

du manganèse. Le calcul détermine une charge sur chaque atome. Retranchée à la charge de l'atome neutre, cela donne la charge d'ion de l'atome en question. Pour les composés étudiés ici, la charge calculée est comprise entre 24.90 ( $x = 0$ ) et 24.96 ( $x = 0.20$ ). Par rapport à la charge de l'atome neutre qui est de 25 électrons, on en déduit que Mn est clairement métallique.

### iii Diffraction des neutrons

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées à différentes températures. Tous les échantillons ont été étudiés à 10 K, à 322 K et à une ou deux températures intermédiaires. Ces dernières mesures, à haute et moyenne températures, ont permis de confirmer les paramètres cristallographiques déterminés par diffraction des rayons X et présentés dans la section précédente. Les mesures à basse température nous permettent d'atteindre le moment magnétique des composés et de comparer ces valeurs avec celles obtenues par mesures d'aimantation à saturation. La figure II.18 montre, à titre d'exemple, l'un des diffractogrammes obtenus. Il s'agit de celui du composé  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{As}$  ( $x = 0.10$ ) à 10 K. Les diffractogrammes des autres composés présentent des profils très similaires. Ces diagrammes sont très bien résolus par la structure de MnAs, c'est à dire de type NiAs ferromagnétique avec un moment magnétique sur les sites métalliques orienté dans le plan perpendiculaire à l'axe c. La figure II.19 représente cette structure magnétique. Les com-

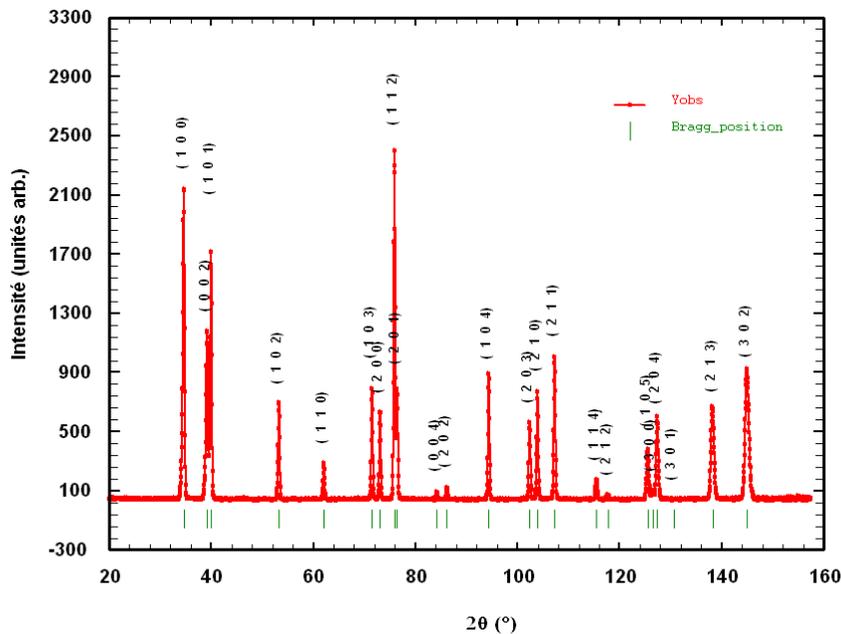


FIGURE II.18 – Diagramme de diffraction des neutrons sur poudre à 10 K avec  $\lambda = 1.911\text{\AA}$  pour l'échantillon  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{As}$  ( $x = 0.10$ ).

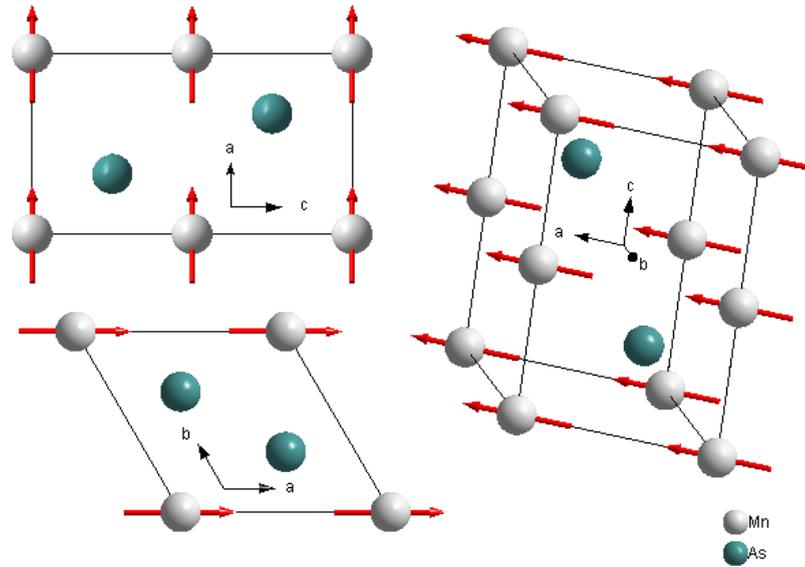


FIGURE II.19 – Structure magnétique de MnAs dans sa phase de type hexagonale. Le moment magnétique porté par les atomes de manganèse est orienté dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$  (ici représenté arbitrairement selon  $a$ ).

posés  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  ont donc un comportement similaire à MnAs et  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{As}$ , c'est à dire ferromagnétique par opposition aux composés  $\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{As}$  qui ont un comportement heli-magnétique [67, 65] résultant d'interactions antiferromagnétiques, comme exprimé plus haut.

Le moment magnétique des composés a été obtenu par le programme MXD comme expliqué dans la partie II.3. L'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons de ces composés comporte quelques difficultés. C'est pourquoi, les taux d'occupation des sites n'ont pu être affinés. Ces taux d'occupation et les moments magnétiques sont des paramètres très corrélés et des problèmes de convergence ou de minimum local peuvent apparaître lorsque la quantité d'information est limitée. Une procédure classique consiste alors à affiner les taux d'occupation sur un diffractogramme de haute température là où il n'y a plus de contribution magnétique. Ces taux d'occupation sont ensuite utilisés comme paramètres fixes sur les mesures à basse température où les moments magnétiques peuvent être affinés. Pour nos composés, les atomes Mn, Ti et V occupent le même site. Mn et Ti ont une longueur de Fermi très proche, respectivement de  $-0.3730$  et  $-0.3438 \cdot 10^{-12}$  cm. Le vanadium est quasiment invisible aux neutrons<sup>3</sup> avec une longueur de diffusion de  $-0.0382 \cdot 10^{-12}$  cm. De son côté, As possède une longueur de diffusion de  $0.6580 \cdot 10^{-12}$  cm. Avec deux atomes peu différenciables et un autre invisible, on ne peut pas affiner à haute température les

3. Pour cette raison, c'est un porte échantillon en vanadium qui est utilisé sur ce diffractomètre (D1A, ILL).

occupations individuelles à partir des contributions nucléaires. On ne peut pas non plus affiner l'occupation d'un atome équivalent, celui-ci serait équivalent à  $Mn_yTi_z$ . Or, le moment éventuel du vanadium serait visible aux neutrons même si l'atome n'apporte pas de contribution nucléaire. Finalement, comme les taux d'occupation n'ont pas pu être obtenus à partir des diffractions des rayons X, les valeurs de  $Z_{Ti}$ ,  $Z_V$  et  $Z_{Mn}$  étant très proches, nous avons procédé comme suit : un atome équivalent M sur le site métallique est défini ( $MAs \equiv Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$ ). Il lui est associé une longueur de diffusion  $B_M$  définie comme :

$$B_M = (1 - x) \cdot B_{Mn} + \frac{x}{2} \cdot B_{Ti} + \frac{x}{2} \cdot B_V \quad (II.3)$$

Le facteur de forme magnétique du manganèse est associé à cet atome équivalent M puisque l'élément Mn reste majoritaire sur le site et le moment magnétique vient principalement de lui. La contribution éventuelle de l'arsenic est trop faible pour être discernable. Les taux d'occupation des éléments As et M sont fixés à leur valeur nominale, c'est à dire 1. Deux facteurs de température sont introduits comme variables, l'un pour As et l'autre pour M. Les paramètres de maille sont introduits comme paramètres fixes. Ils sont déterminés indépendamment par un programme comme Celref [68].

Le facteur de forme du manganèse dans l'état  $Mn^+$ , par opposition aux autres états  $Mn^+$ ,  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$ , est celui qui doit être utilisé en dépit de ce qui a été publié par Zieba et al. [65] qui ont donné leur préférence pour le facteur de forme de  $Mn^{2+}$  dans les composés  $Mn_{1-x}Ti_xAs$  ou de ce qui a été publié par Haneda et al. [69] où le facteur de forme de  $Mn^+$  est présenté comme le plus probable. Ces hypothèses de travail [65, 69] ne reposent sur aucun fait établi en matière de comportement physico-chimique des éléments 3d dans des composés de type intermétallique. Le choix a été opéré comme celui donnant le meilleur résidu d'affinement. Rappelons que la détermination des facteurs de forme magnétiques nécessite le recours à des monocristaux et s'effectue généralement par neutrons polarisés. Une détermination ou une sélection d'un facteur de forme magnétique (ici ionique [65, 69]) n'a pas de sens si elle est réalisée sur poudre qui plus est avec un faible nombre de raies de diffraction. Les calculs de structure électronique présentés plus haut nous ont confirmé que le manganèse est bien sous une forme métallique.

De façon à être au plus proche de la réalité, un facteur de forme déterminé expérimentalement a été utilisé. Il a été mesuré pour le composé  $MnSb$  qui est isotype de  $MnAs$  de la même façon que ce qui est présenté dans la référence [70]. Les résultats de l'affinement avec MXD sont détaillés dans le tableau II.3. Comme on le voit sur la figure II.20, une bonne correspondance est trouvée entre les moments ainsi calculés et ceux obtenus par mesures magnétiques et par calcul de structure électronique. Il est normal que le moment magnétique donné par les neutrons soit légèrement différent de celui mesuré par magné-

Echantillon $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$	Facteurs de température		Moment magnétique $\mu_M (\mu_B)$	$\chi^2$
	$U_{As} (\text{Å}^2)$	$U_M (\text{Å}^2)$		
x = 0	$0.004 \pm 0.002$	$0.003 \pm 0.002$	$3.20 \pm 0.12$	8.7
x = 0.025	$0.002 \pm 0.002$	$0.002 \pm 0.002$	$3.27 \pm 0.13$	12.5
x = 0.05	$0.000 \pm 0.001$	$0.000 \pm 0.002$	$3.22 \pm 0.13$	20.0
x = 0.10	$0.002 \pm 0.001$	$0.001 \pm 0.001$	$2.96 \pm 0.08$	10.8
x = 0.15	$0.004 \pm 0.001$	$0.002 \pm 0.001$	$2.73 \pm 0.08$	9.4
x = 0.20	$0.003 \pm 0.001$	$0.002 \pm 0.002$	$2.56 \pm 0.10$	10.7

TABLEAU II.3 – Résultats de l'analyse des données de diffraction neutronique.

tométrie. En effet, la diffraction des neutrons ne voit pas la polarisation magnétique de la bande de conduction qui est distribuée essentiellement sur tout l'espace direct alors que les mesures d'aimantation donnent l'aimantation totale. Cependant, l'écart est faible et reste autour de 4 %.

Un affinement par la méthode de Rietveld avec le programme FullProf a été essayé. Le facteur de forme de Mn inclus dans le programme a été appliqué et les paramètres suivants ont été affinés : facteur d'échelle, zéro du compteur, 3 termes de fond continu, 3 paramètres de profil des raies, 1 facteur de température commun aux deux atomes, paramètres de maille et moment magnétique. Un important écart entre les moments ainsi obtenus et ceux obtenus par le programme MXD a été observé (en moyenne 13 %). Cela vient du fait que nous avons trop peu de raies de diffraction par rapport au nombre de paramètres à affiner. Dans ce cas, les résultats d'un affinement de profil peuvent être modifiés suivant la forme des raies et leur ajustement. Or, la forme des raies est dépendante de la qualité de cristallisation et des caractéristiques du diffractomètre ce qui peut poser un problème lorsque les raies sont en petit nombre.

La figure II.20 et le tableau II.4 récapitulent les valeurs des moments magnétiques obtenus pour les différents composés par les trois méthodes décrites jusqu'à présent. Toutes

Echantillon $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$	Moment magnétique ( $\mu_B$ )		
	Mesures magnétiques	Calculs de structure électronique	Diffraction des neutrons
x = 0	3.41	$3.14 \pm 0.10$	$3.20 \pm 0.12$
x = 0.025	3.31	-	$3.27 \pm 0.13$
x = 0.05	3.26	-	$3.22 \pm 0.13$
x = 0.10	3.07	$2.83 \pm 0.10$	$2.96 \pm 0.08$
x = 0.15	2.88	$2.68 \pm 0.10$	$2.73 \pm 0.08$
x = 0.20	2.71	$2.54 \pm 0.10$	$2.56 \pm 0.10$

TABLEAU II.4 – Valeurs des moments magnétiques pour  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  obtenues selon les différentes méthodes utilisées : mesures magnétiques à basse température, calculs de structure électronique et diffraction neutronique. Il y a un très bon accord entre les mesures d'aimantation et la diffraction neutronique, ces dernières donnant des moments légèrement plus faibles ( $\sim 0.1 \mu_B$ ).

se confirment entre elles qualitativement et quantitativement. Cependant, le détail des moments obtenus par les calculs de structure électronique (polarisation de V et faible anti-polarisation de As) nécessite d'autres moyens pour être confirmé (ex. neutrons polarisés).

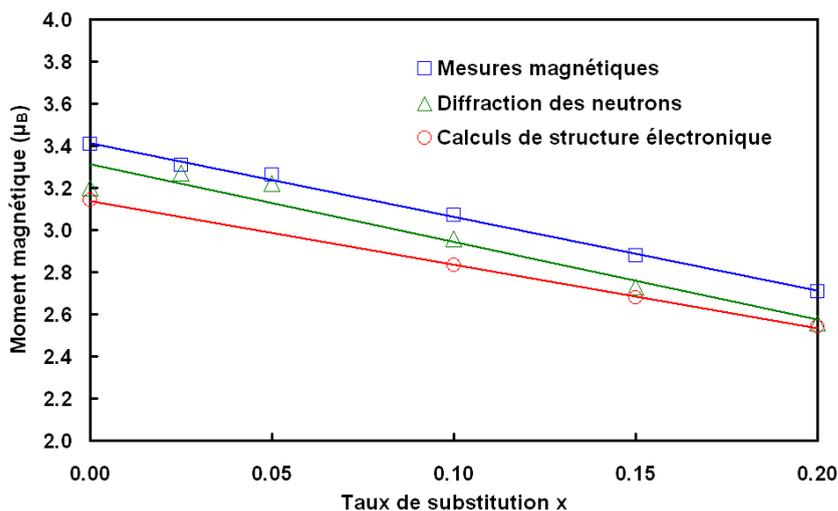


FIGURE II.20 – Moments magnétiques sur le site métallique  $M$  en fonction de la composition obtenus selon les différentes méthodes utilisées, mesures magnétiques à basse température, calculs de structure électronique et diffraction neutronique. Les droites sont des regressions linéaires pour aider à la visualisation.

### II.5.b Comportement magnétique autour de la température ambiante : transition magnétique

La transition proche de la température ambiante a été vue sous l'angle structural dans la section II.4. Elle est ici vue sous l'angle magnétique.

La température de Curie  $T_C$  de la transition ferromagnétique  $\rightarrow$  paramagnétique a été déterminée à partir de mesures d'aimantation à champ faible ( $\mu_0 H_0 = 0.05$  T). La figure II.21 montre ces mesures en température croissante.

Comme on le voit sur ces figures, cette étude n'a pas pu être faite sur le composé  $x = 0.025$ . Celui-ci présente une transition très proche de 300 K. Compte tenu des caractéristiques des magnétomètres disponibles, il n'est pas possible de faire la mesure de façon correcte exactement autour de 300 K. Les limites de fonctionnement des appareils tombent juste au milieu de la transition, l'un monte jusqu'à 300 K et l'autre démarre à 290 K (voir paragraphe II.3).

Pour  $x = 0$ , la transition est très brusque, caractéristique d'une transition de 1<sup>er</sup> ordre. Ce comportement change pour les autres compositions, la transition tend à devenir plus

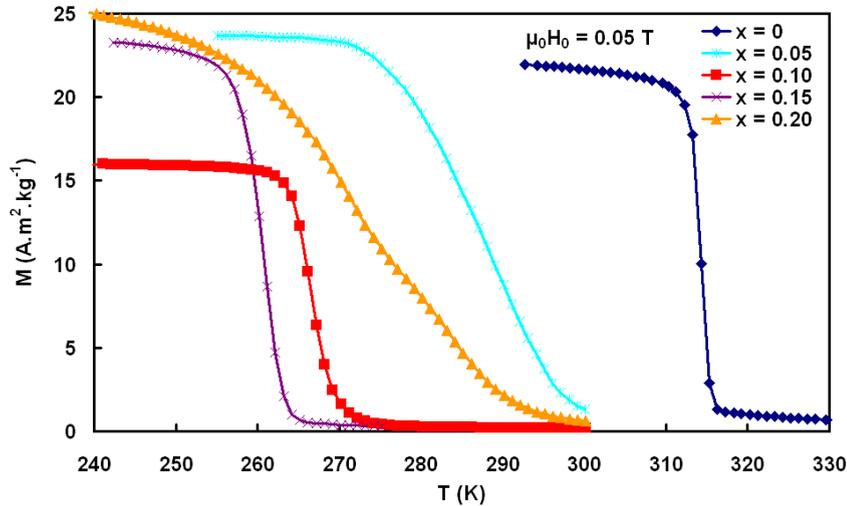


FIGURE II.21 – Courbes d'aimantation en fonction de la température à faible champ ( $\mu_0 H_0 = 0.05$  T) et température croissante pour  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  et  $0.20$ .

progressive.

Sur le composé  $x = 0.05$ , on remarque ce qui avait été prédit à partir de la diffraction des rayons X. Pour cette composition et pour  $x = 0.025$ , la transition cristalline ne s'effectue pas d'une façon si brutale à une température donnée pour l'ensemble de l'échantillon. La coexistence des deux phases cristallographiques sur une plage de température assez grande est observée. Cela conduit à une transition magnétique plus molle par rapport à celle de  $x = 0, 0.10$  et  $0.15$  comme on l'observe sur la figure II.21.

Pour  $x = 0.20$ , la transition est très progressive. Elle s'apparente plus, à première vue, à une transition magnétique du second ordre. Sur cette mesure, deux points d'inflexion sont clairement visibles sur la courbe. Le premier vers 270 K et le second vers 285 K. Ceci est cohérent avec ce qui a été observé par diffraction des rayons X où deux transitions se succèdent à partir de 265 K pour se finir vers 300 K.

La figure II.22 montre l'évolution de la température de Curie avec  $x$ , le taux de substitution du manganèse.  $T_C$  est définie comme le minimum de  $\frac{dM}{dT}$  sur les courbes  $M(T)$  à température croissante. Pour  $x = 0.20$ , la température  $T_C$  indiquée est une valeur moyenne des deux transitions observées.

$T_C$  décroît de 315 K pour  $x = 0$  pour atteindre un minimum à 261 K pour  $x = 0.15$ , puis augmente lentement à 278 K pour  $x = 0.20$ . L'hystérésis thermique reste assez importante pour ces composés. Elle augmente depuis 10 K ( $x = 0$ ) jusqu'à un maximum de 13 K ( $x = 0.10$ ), puis diminue jusqu'à 3.4 K ( $x = 0.20$ ). Ce comportement thermomagnétique et ces valeurs confirment celles obtenues par d'autres méthodes [61, 71].

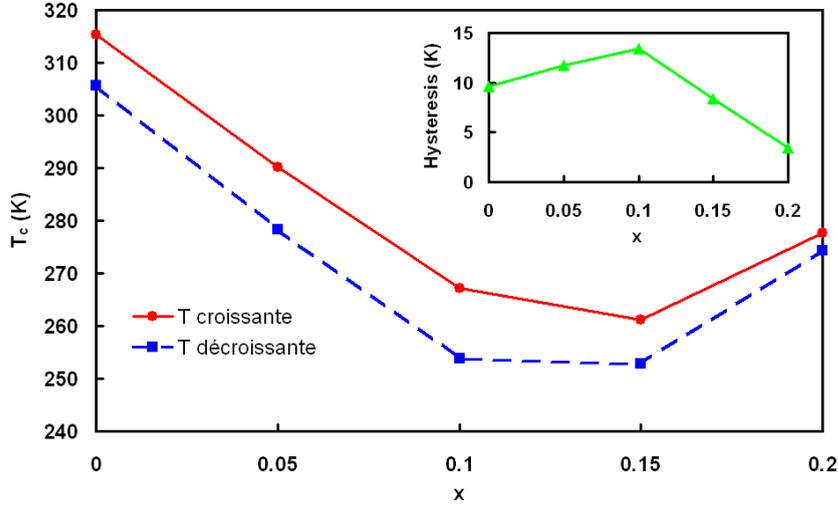


FIGURE II.22 – Température  $T_C$  de la transition magnétique et largeur de l'hystérésis (dans l'encart) en fonction de la composition pour  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  et  $0.20$ .

### II.5.c Aimantation en fonction du champ et de la température

Des mesures d'aimantation isotherme en fonction du champ magnétique ont été faites autour de la température ambiante dans le but d'en déduire la variation d'entropie associée caractérisant l'effet magnéto-calorique (§ II.5.d). Comme pour les autres propriétés vues jusqu'ici, tous nos composés ne présentent pas le même comportement. La figure II.23 montre trois comportements. Ces courbes, pour l'ensemble de nos composés, sont visibles en annexe.

La figure II.23a montre que le composé  $x = 0.20$  passe progressivement, en accord avec les mesures d'aimantation en fonction de la température, de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. L'aimantation spontanée décroît régulièrement et continuellement.

Pour les autres composés (figure II.23b, c et annexe), le même comportement est observé pour des températures loin de  $T_C$ . Mais, un comportement en escalier est visible pour des températures proches de  $T_C$ . Pour des températures supérieures à  $T_C$ , le matériau est initialement paramagnétique donc son aimantation augmente lentement avec le champ appliqué. Puis, brusquement, celle-ci augmente jusqu'à atteindre une saturation. Effectivement, l'état hexagonal-ferromagnétique est stabilisé à plus haute température (que la température de transition à champ nul). La transition métamagnétique de l'état para vers ferromagnétique est donc induite par le champ appliqué autour d'un champ critique  $H_C$ . Ce champ critique augmente à mesure que la température augmente, de même que la température de transition  $T_C$  augmente avec le champ. On peut définir une grandeur  $\delta H$  comme étant la plage de champ nécessaire à l'accomplissement de la transition autour de

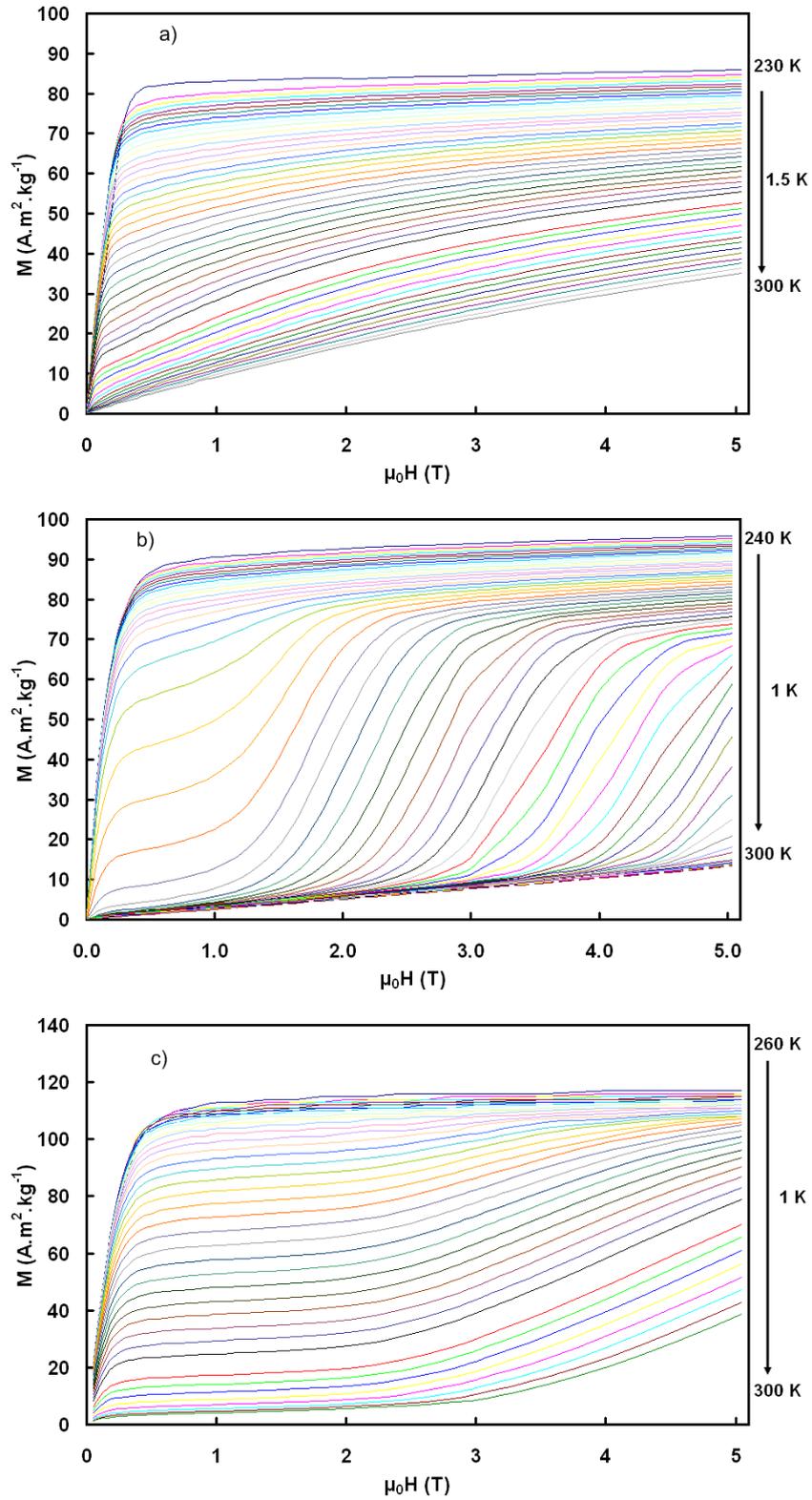


FIGURE II.23 – Aimantation isotherme en fonction du champ magnétique appliqué de a)  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ti}_{0.10}\text{V}_{0.10}\text{As}$  ( $x = 0.20$ ), b)  $\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.075}\text{V}_{0.075}\text{As}$  ( $x = 0.15$ ) et c)  $\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.025}\text{V}_{0.025}\text{As}$  ( $x = 0.05$ ).

$H_C$ . Il est environ de 1 T pour  $x = 0$  et 0.15 et augmente pour les autres composés. On remarque que ces deux composés qui ont la transition métamagnétique la plus brusque vis à vis du champ à température donnée sont aussi ceux qui ont la transition magnétique la plus brusque vis à vis de la température à champ faible (figure II.21).

Pour des températures proches de  $T_C$ , une marche est visible avant la transition métamagnétique. Nos matériaux ne présentent pas une transition de premier ordre idéale à  $T_C$ . C'est à dire que la transition magnéto-structurale ne se fait pas de façon strictement discontinue à cette température mais qu'elle s'étale, plus ou moins selon les composés, autour de cette température. Ainsi, pour une température un peu inférieure à  $T_C$  par exemple, une partie de l'échantillon a déjà passé la transition. La partie qui est toujours ferromagnétique crée alors une augmentation rapide de l'aimantation pour un faible champ appliqué. La partie qui a déjà transité dans l'état paramagnétique doit attendre, elle, que le champ atteigne la valeur  $H_C$  suffisante à cette température pour la refaire transiter dans l'état ferromagnétique créant ainsi une première marche avant celle produite par la transition métamagnétique. Ce comportement en escalier, déjà observé depuis longtemps dans le MnAs, n'est présent qu'à champ croissant. Comme on le voit par exemple sur une figure présentée par Bean et Rodbell en 1962 [46], le retour de l'aimantation à champ décroissant présente une hystérésis qui comble cette marche. Ce comportement en escalier a également été observé dans d'autres matériaux, par exemple  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$  [72, 73],  $La_{1-x}Pr_xFe_{11.5}Si_{1.5}$  [74],  $Mn_{1-x}Fe_xAs$  [75].

La longueur de la marche varie beaucoup selon les échantillons. D'un peu plus de 1 T pour  $x = 0$  et 0.15 à près de 4 T pour  $x = 0.025$ . Sur des mesures d'aimantation en fonction de la température à différents champs, courbes que l'on peut retrouver à partir des mesures présentées ici, on observe un décalage de la température de transition en fonction du champ appliqué. Ce décalage possède un palier pour les faibles champs. Ce palier est lié à la marche que l'on retrouve ici. Meyer et Taglang qui ont reporté ce phénomène dans le MnAs en 1953 [76] attribuent ce palier au champ démagnétisant, sans plus d'explications.

#### II.5.d Propriétés magnétocaloriques

Comme on l'a vu au premier chapitre, l'effet magnétocalorique se caractérise par deux grandeurs : la variation de température adiabatique et la variation d'entropie isotherme. Nous avons ici caractérisé nos échantillons par l'intermédiaire de mesures d'aimantation qui permettent d'accéder à la variation d'entropie.

**Variation d'entropie.** Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué autour de la température ambiante vues au paragraphe précédent ont été réalisées afin de quantifier la variation d'entropie en fonction de la température selon la relation de Max-

well :

$$\Delta S = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_T dH \quad (\text{II.4})$$

Son équivalent numérique s'écrit sous la forme :

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (\text{II.5})$$

Cela revient, pour chaque température, à calculer l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question sur la plage de champ voulue divisée par la différence de température entre ces deux courbes.

Les figures II.24 et II.25 montrent les courbes de variations d'entropie obtenue sur nos échantillons pour une variation de champ appliqué  $\mu_0 \Delta H$  respectivement de 0 à 1 T et 0 à 5 T. A titre de comparaison, pour le gadolinium,  $\Delta S \simeq 3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0 \Delta H = 0 - 1 \text{ T}$  et  $\Delta S \simeq 11 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0 \Delta H = 0 - 5 \text{ T}$ . Comme on pouvait s'y attendre, les composés ayant la transition magnétique la plus brusque ont la variation d'entropie la plus élevée ( $x = 0, 0.10, 0.15$ ). De même, le composé  $x = 0.20$  ayant une transition magnétique très progressive, il possède une variation d'entropie sur une très large plage de température. Il est intéressant de remarquer deux anomalies dans l'évolution de la variation d'entropie surtout visible pour  $\mu_0 \Delta H$  grand (voir figure en annexe). Vue leur position (environ 260 et 281 K), elles sont sans doute reliées aux deux transitions révélées par les rayons X et les mesures  $M(T)$  à champ faible.

Les valeurs maximales diminuent de  $78 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $x = 0$  à  $6 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $x = 0.20$  ( $\mu_0 \Delta H = 0 - 5 \text{ T}$ , figure II.25). La figure II.26 montre la variation correspondante de ce maximum avec la composition. La valeur du maximum de  $\Delta S$  pour MnAs est ici deux fois plus grande que celle, habituellement citée, mesurée par H. Wada [77], mais elle est également un tiers plus petite que celle récemment rapportée par P. J. von Ranke et al. [78]. Cependant, l'épaule observé à côté du pic est du même ordre de grandeur que ceux reportés par ailleurs. Deux comportements de  $\Delta S$  relatifs à la fois à sa forme et à sa dépendance en fonction du champ sont à remarquer. Une première série de composés ( $x = 0, 0.10$  et  $0.15$ ) présente un pic étroit de variation d'entropie suivi par un épaulement du côté des hautes températures. Le maximum de la valeur crête de  $\Delta S$  est rapidement atteint en augmentant  $\mu_0 \Delta H$  ce qui est typique des transitions de premier ordre. Deux compositions ( $x = 0.05$  et  $0.20$ ) présentent une large variation de  $\Delta S$  avec une valeur crête qui augmente de façon continue avec  $\mu_0 \Delta H$  ce qui est typique des transitions de second ordre. Enfin, pour l'échantillon ( $x = 0.025$ ) sa forme n'est pas à regarder dans le détail puisqu'il s'agit de la juxtaposition de deux mesures effectuées sur deux appareils différents à cause de leurs limites en température déjà été évoquées.

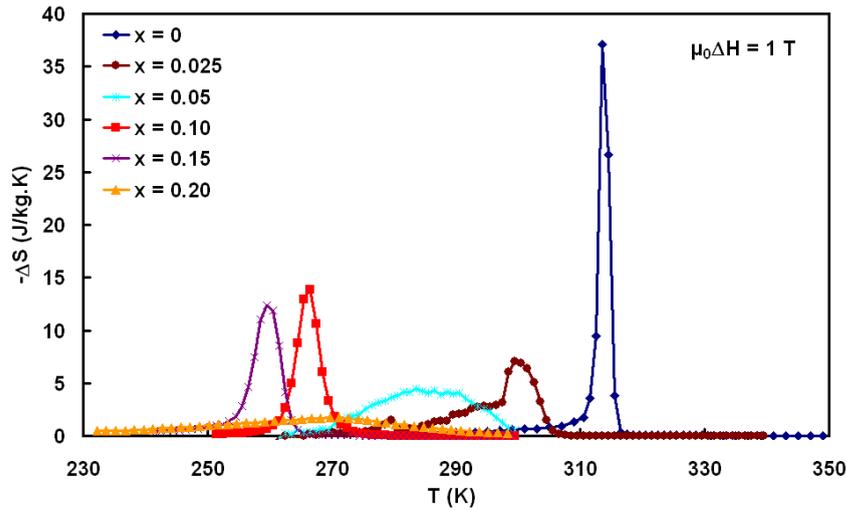


FIGURE II.24 – Variation d'entropie en fonction de la température pour un changement de champ magnétique de 0 à 1 T.

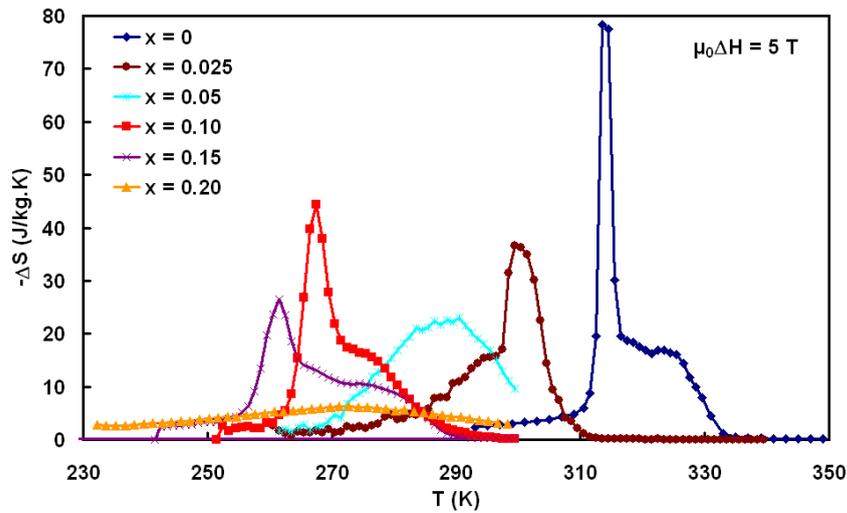


FIGURE II.25 – Variation d'entropie en fonction de la température pour un changement de champ magnétique de 0 à 5 T.

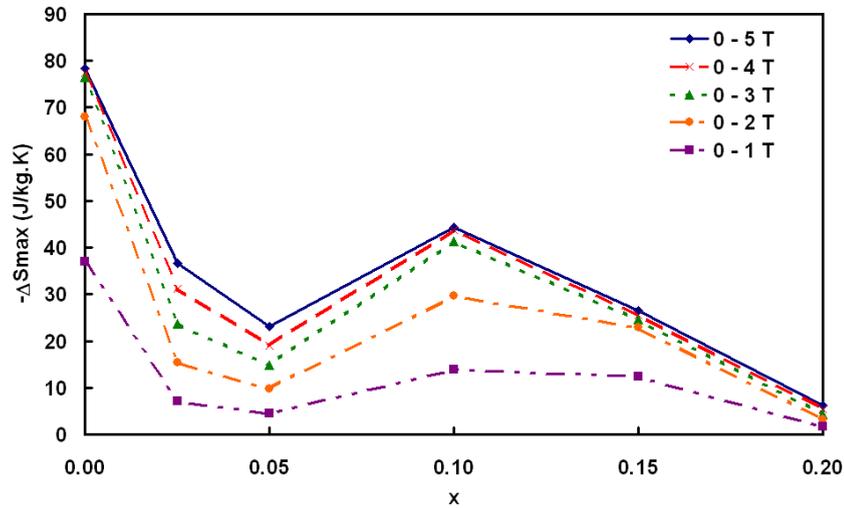


FIGURE II.26 – Dépendance par rapport à la composition du maximum de la variation d'entropie.

**Capacité de réfrigération.** Les points soulignés ci-dessus et visibles sur la figure II.26 montrent que la hauteur maximale des pics n'est pas un critère pertinent pour comparer les différents composés. Les surfaces intégrées des courbes de variation de  $\Delta S$  révèlent un changement plus régulier de la variation d'entropie en fonction du champ appliqué (figure II.27) ou en fonction du taux de substitution (figure II.28). Cela représente la capacité de réfrigération  $q$  du matériau définie au chapitre I par l'équation I.12. Une limite supérieure est donnée par l'expression II.6 où  $M_S$  désigne l'aimantation à saturation à basse température [6].

$$q = \int_a^b \Delta S dT = -M_S \Delta H \quad (\text{II.6})$$

La figure II.27 compare la capacité de réfrigération obtenue à partir de l'intégration numérique des courbes  $\Delta S(T)$  aux valeurs supérieures théoriques obtenues avec l'équation II.6. Toutes ces mesures révèlent une décroissance comparable avec l'augmentation de  $x$ . La puissance de réfrigération reste cependant assez élevée et en bon accord avec les valeurs précédemment rapportées pour MnAs [79].

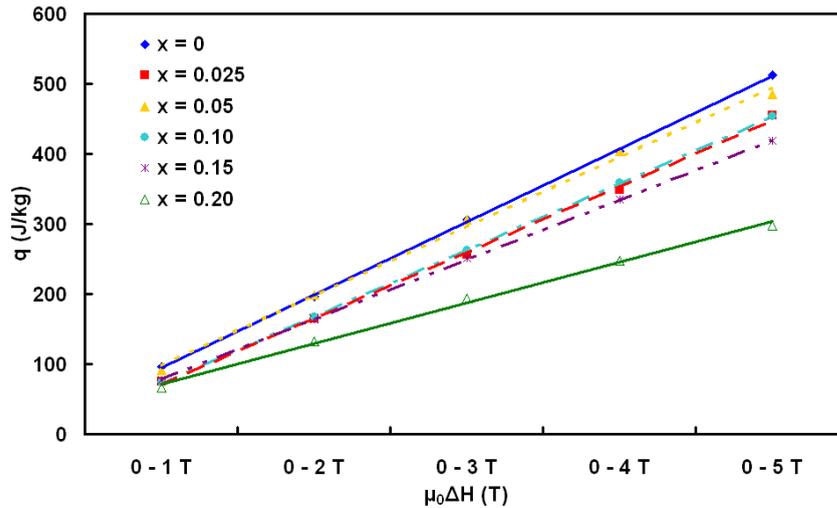


FIGURE II.27 – Capacité de réfrigération des composés. Surface des pics de  $-\Delta S(T)$  en fonction de la variation de champ magnétique  $\mu_0\Delta H$ .

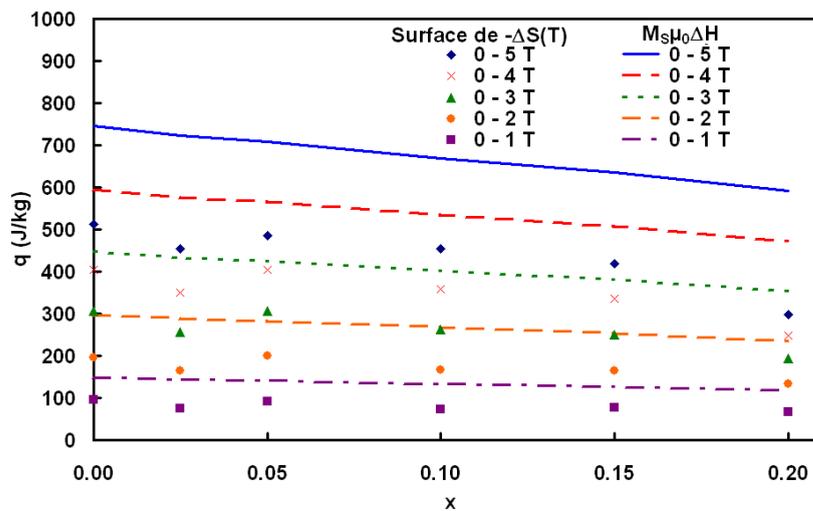


FIGURE II.28 – Capacité de réfrigération des composés. Surface des pics de  $-\Delta S(T)$  (symboles) et limite supérieure calculée (lignes) en fonction de la composition.

**Discussion sur l'EMC de ces matériaux** Les variations d'entropies présentées ici pour ces matériaux peuvent soulever plusieurs questions. L'équation de Maxwell utilise la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. Or, pour une transition de premier ordre idéale, cette transition est discontinue, la dérivée est donc infinie. Peut-on alors utiliser cette équation pour étudier un matériau de premier ordre ? Cette question fait l'objet d'un débat qui n'est pas clos aujourd'hui. Les publications [80, 81, 82, 83] illustrent ce débat à propos du composé  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ .

Plusieurs points sont à souligner. D'une part, il y a une différence entre une transition de premier ordre idéale et la transition observée dans nos matériaux. La transition magnétique visible sur la figure II.21 est certes brutale mais pas discontinue. On n'aura donc pas, en pratique, une dérivée infinie. D'autre part, admettons, que le composé  $\text{MnAs}$  ( $x = 0$ ) ait une transition que l'on considère suffisamment brusque pour nous empêcher d'utiliser la relation de Maxwell. Le composé  $x = 0.20$  a une transition quasi de second ordre qui n'empêche pas de l'utiliser. Alors que faire avec les composés intermédiaires où la transition n'est ni très brusque ni très progressive ?

L'utilisation de l'équation de Maxwell avec nos composés mène à une évolution de la variation d'entropie qui, elle aussi, soulèvent des questions. Ce grand pic suivi d'un plateau est-il correct ? Pour une transition de premier ordre, on considère depuis Pecharsky et al. [84], que la variation d'entropie doit avoir la forme d'un plateau qui, pour une variation de champ de  $H_1$  à  $H_2$ , est compris entre  $T_{tH_1}$  et  $T_{tH_2}$ , les températures de transition respectivement à  $H_1$  et  $H_2$ . La largeur du plateau augmente donc avec  $\Delta H$  alors que la hauteur reste constante. Ce grand pic précédant le plateau n'est donc pas attendu dans cette approche idéalisée de l'EMC dans un matériau de premier ordre. Comme certains matériaux de premier ordre sont bien décrits par cette approche, par exemple  $\text{ErCo}_2$  [85], les opinions sur la pertinence de ce pic divergent. Il est important ici de faire remarquer que ce pic peut facilement passer inaperçu en fonction des paramètres expérimentaux choisis. Comme il s'agit d'une intégration, plus le pas de température sera grand, plus le pic, s'il est présent, sera écrasé. Cela est visible, par exemple, dans le composé  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ . Pecharsky et al. présentent dans cet article [86] la variation d'entropie déterminée à partir de l'équation de Maxwell appliquée aux mesures magnétiques. Le pas de température entre deux isothermes, donc l'écart entre deux points dans la courbe  $\Delta S(T)$ , est de 5 degrés et l'évolution de la variation d'entropie ne semble pas présenter un pic clairement défini. Le plateau n'est simplement pas aussi plat que dans le modèle idéal d'un matériau de premier ordre. Mais, pour ce même composé, un pic devient clairement visible si le pas de température est réduit, par exemple, s'il est de 2.5 degrés comme dans les articles suivants : [80, 87]. Bien sûr, ceci est également vrai dans nos composés. La figure II.29 compare les résultats obtenus à partir des mêmes mesures d'aimantation pour  $x = 0$  en faisant l'intégration de

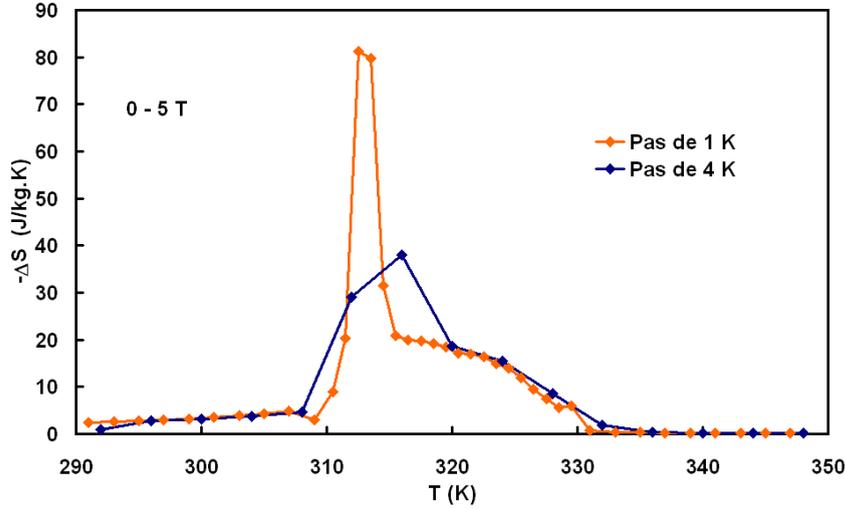


FIGURE II.29 – Effet du choix du pas de température sur les courbes  $\Delta S(T)$ . Si le pas est grand, le pic est écrasé.

Maxwell, d'abord avec toutes les isothermes, celles-ci ayant un pas de 1 degré, puis avec seulement une isotherme sur 4. Le résultat obtenu par l'équation de Maxwell sur les mesures magnétiques peut donc dépendre fortement des paramètres expérimentaux choisis. Et cela est également vrai lorsque la variation d'entropie est déterminée par la méthode calorimétrique. Cette méthode se base sur l'intégration des pics de chaleur spécifique  $C$  par l'équation [6] :

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT \quad (\text{II.7})$$

Ces pics de chaleur spécifique étant idéalement infinis pour une transition de premier ordre, donc grand pour un matériau réel, il faut prendre les mêmes précautions dans le choix des pas de température et de champ pour la mesure.

L'équation de Clausius-Clapeyron est souvent citée comme une alternative à celle de Maxwell dans le cas des matériaux à transition de premier ordre [76] :

$$\frac{dT_t}{dH} = \frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (\text{II.8})$$

où  $T_t$  est la température de transition et  $\Delta M$  le saut d'aimantation à la transition. En pratique, la transition ne se fait pas si brutalement. On peut considérer  $\Delta M$  comme la différence entre les valeurs d'aimantation situées aux deux courbures maximales de la variation  $M(H)$ . Ainsi, par un calcul rapide pour  $x = 0.15$ , une régression linéaire sur l'évolution de  $T_t$  en fonction du champ appliqué donne une pente de  $5.8 \text{ K.T}^{-1}$  et  $\Delta M$  est d'environ

$60 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ . On obtient ainsi une variation d'entropie  $\Delta S \simeq 10 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ce qui est en accord avec la variation d'entropie obtenue par l'équation de Maxwell au niveau du plateau. Mais, cette équation de Clausius-Clapeyron n'est pas applicable pour tous nos échantillons, la transition para - ferromagnétique n'est pas achevée à 5 T pour  $x = 0.10$  au delà de  $T = 273 \text{ K}$ . Plus généralement, elle ne permet pas de déterminer la variation d'entropie lorsque la variation de champ appliqué est faible devant le champ critique  $H_C$  permettant la transition métamagnétique. Or, dans les applications de l'EMC à la réfrigération magnétique, si le champ est produit par des aimants permanents, celui-ci se situera vers 1 - 2 T au maximum, ce qui est en dessous de  $H_C$  pour nos composés. Il est donc important de pouvoir caractériser les matériaux dans ces gammes de champ. De plus, comment appliquer cette équation de Clausius-Clapeyron lorsque les isothermes présentent un escalier comme celui observé ici? Si on considère uniquement la variation d'aimantation due à la transition métamagnétique, c'est à dire la deuxième marche de l'escalier, on ne prend en compte qu'une partie de l'échantillon. On suppose ainsi que la partie ferromagnétique ne contribue pas à l'effet magnétocalorique. C'est en contradiction avec ce que l'on observe sur un matériau avec une transition de second ordre ou avec des matériaux de premier ordre en déterminant la variation d'entropie par différentes méthodes [85]. Or, c'est justement lorsque ce comportement en escalier est présent pour des températures proches de la température de transition  $T_C$  que l'on obtient ce pic de variation d'entropie sujet à caution. L'équation de Clausius-Clapeyron ne nous aide donc pas dans le cas de ces matériaux.

Liu et al. ont récemment proposé une méthode permettant de faire disparaître ces points constituant le pic de variation d'entropie qu'ils considèrent comme étant faux [74]. Sur les courbes d'aimantation isotherme en fonction du champ, l'intégration n'est faite que sur la seconde marche lorsqu'il y a un comportement en escalier. Ceci est justifié par le fait que la transition métamagnétique a lieu dans la phase paramagnétique. Sous-entendant ce qui a été dit ci-dessus que la partie ferromagnétique ne contribue pas à l'effet magnétocalorique. Or, pour les températures en dessous de la température de transition, c'est à dire lorsque le matériau est entièrement ferromagnétique, l'intégration est faite comme habituellement. La contribution de la phase ferromagnétique est donc prise en compte ici dans l'effet magnétocalorique. Nous n'avons donc pas appliqué cette méthode sur nos mesures à cause de cette contradiction.

A l'inverse, ce pic dans les variations d'entropie est considéré comme juste par d'autres auteurs. Il est qualifié d'effet magnétocalorique colossal car il peut, selon les matériaux et/ou les conditions dépasser la limite magnétique théorique<sup>4</sup> qui est de  $R \cdot \ln(2J + 1)$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $J$  le moment angulaire total [88, 6]. Cet effet

4. Cette relation donne l'entropie en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . En divisant par la masse molaire on l'obtient en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Pour le MnAs, on a environ  $88 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  avec le moment angulaire total  $J = 3/2$

magnétocalorique colossal a été introduit par Gama et al. [79]. L'application d'une pression de l'ordre du kbar à MnAs a pour effet de donner un pic de variation d'entropie obtenue à partir de mesures magnétique autour de  $200 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La même chose a été rapportée pour les composés  $Mn_{1-x}Cu_xAs$ ,  $MnAs_{1-x}Sb_x$  sous pression [89] et  $Mn_{1-x}Fe_xAs$  sans pression [75] par la même équipe. On retrouve les mêmes allures pour les isothermes et les variations d'entropie que celles obtenues ici.

Le modèle de Bean et Rodbell [46] décrivant la transition de premier ordre de MnAs en prenant en compte la variation de volume de la maille cristalline a été pris comme base par Von Ranke et al. pour tenter une description théorique de cet effet magnétocalorique colossal dans MnAs sous pression [78]. Ce modèle reste cependant limité car il ne reproduit pas correctement l'évolution de la variation d'entropie (un grand pic suivi d'un épaulement). Dans un article à paraître en mars 2009, Plaza et Campoy proposent un autre modèle qui, lui, semble reproduire correctement l'évolution de la variation d'entropie [90]. Ce modèle semi-phénoménologique utilisant un ajustement en puissance de l'évolution de la température de transition en fonction du champ magnétique est appliqué à  $Gd_5Ge_2Si_2$  et à  $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$  sous 5.2 kbar. Il introduit une contribution de la variation de l'interaction d'échange lors de la transition magnéto-structurale.

La variation d'entropie obtenue ne peut plus, dans ce cas, être considérée comme uniquement une variation d'entropie magnétique. Enfin, selon Pecharsky et al., la variation d'entropie associée à l'effet magnétocalorique géant observé dans les matériaux ayant une transition structurale induite par le champ magnétique est la somme de la variation d'entropie magnétique et de la variation d'entropie entre les deux états cristallographiques [91]. Ainsi, seule une partie de la variation d'entropie observée sert à l'effet magnétocalorique. La question reste donc ouverte sur la pertinence de ce pic de variation d'entropie.

## II.6 Conclusion

Les composés  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$  avec  $0 \leq x \leq 0.20$  étudiés ici présentent un attrait à plusieurs titres. Les propriétés physiques du composé de base de cette famille, à savoir le composé MnAs ( $x = 0$ ) ont intéressé les scientifiques depuis de nombreuses années. Depuis les premiers travaux remontant à environ un siècle, de nombreuses études ont été menées révélant, pour ce qui nous intéresse principalement ici, un comportement magnéto-structural complexe dont héritent les composés  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$ . D'un état ferromagnétique et d'une structure de type hexagonale avec un moment magnétique principalement porté par l'atome de manganèse à basse température, ces composés transitent vers un état paramagnétique (ou antiferromagnétique) et de structure de type orthorhombique à une température proche de l'ambiante. Les caractéristiques de ce comportement, que nous avons

étudiées par diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, magnétométrie et calculs de structure électronique, sont fortement liées au taux de substitution  $x$ . Ainsi, la température à laquelle se produit cette transition est facilement ajustable autour de la température ambiante en contrôlant la composition. De même, la nature de cette transition l'est également en passant d'une transition de premier ordre très abrupte en fonction de la température pour  $x = 0$  à une transition beaucoup plus lente semblable à une transition de second ordre pour  $x = 0.20$ . Cela présente un fort intérêt pour l'effet magnétocalorique associé à cette transition puisqu'il devient lui aussi ajustable. De plus, cet effet magnétocalorique se trouve être qualifié de "géant" grâce à la nature magnéto-élastique de la transition. Une forte contraction de la maille cristalline intervient conduisant à une variation d'entropie élevée sous l'effet de l'application d'un champ magnétique. Cependant, la méthode classique de détermination de la variation d'entropie à partir de mesures magnétiques donne ici des résultats sujets à caution. La pertinence de ces résultats a été discutée ici mais des mesures complémentaires seraient nécessaires pour pouvoir trancher. Par exemple, la détermination de la variation d'entropie par une autre méthode, à partir de mesures de chaleur spécifique, et des mesures directes de l'effet magnétocalorique donneraient sans doute des informations utiles à une compréhension plus exacte du phénomène dans ces composés.

Beaucoup d'expériences intéressantes mériteraient d'être effectuées sur ces composés. Ainsi, dans le but d'appliquer ces matériaux à la réfrigération magnétique, des mesures de perméabilité, de résistivité électrique et de conductivité thermique seront nécessaires. Les résultats rapportés ici démontrent que les composés  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$  constituent d'excellents candidats potentiels pour la réfrigération magnétique autour de la température ambiante avec une capacité de réfrigération élevée ; en particulier, les composés avec  $x = 0.05$  et  $x = 0.025$  dont l'EMC maximal est respectivement à 290 et 300 K.

Quelques points négatifs sont malgré tout présents. L'hystérésis thermique reste importante et surtout, la toxicité de l'élément arsenic va rendre son utilisation délicate, bien qu'il soit dans une phase cristallographique stable. Une voie possible d'utilisation peut alors être celle de l'intégration à l'échelle micrométrique [92]. L'optimisation de ce type de composé est donc à poursuivre et les voies possibles sont multiples (texturation, autres substitutions...).



## Chapitre III

---

# Réalisation d'un prototype de réfrigération magnétique rotatif

### SOMMAIRE

---

III.1 INTRODUCTION . . . . .	66
III.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU PROTOTYPE . . . . .	66
III.3 ETUDE MAGNÉTIQUE PAR ÉLÉMENTS FINIS . . . . .	69
III.4 RÉALISATION PRATIQUE DU PROTOTYPE . . . . .	79
III.4.a La partie centrale : rotor et stator . . . . .	80
III.4.b Le circuit hydraulique . . . . .	84
III.4.c L'actionnement du prototype . . . . .	84
III.5 PREMIERS ESSAIS DU PROTOTYPE . . . . .	87
III.6 CONCLUSION . . . . .	90

---

### III.1 Introduction

Suite au premier démonstrateur de réfrigération magnétique développé au G2Elab [93], le travail sur ces dispositifs s'est poursuivi par un nouveau système dont il est question dans ce chapitre. Celui-ci a été initié par Farid Allab [94] qui s'est chargé de la conception générale et du début de la réalisation. Il a ensuite été poursuivi dans le cadre de cette thèse ; la réalisation a été achevée et les premiers essais effectués.

L'objectif du travail sur ce prototype a été de réaliser un système de réfrigération magnétique complet. Comme on le verra dans ce chapitre, le fonctionnement et les performances d'un tel système sont régis par un grand nombre de facteurs très étroitement imbriqués les uns aux autres. L'ensemble du système n'étant pas facilement modélisable dans son ensemble, il est indispensable de réaliser physiquement le dispositif. Cela, dans le but de révéler les problèmes, de quantifier leurs influences et leurs imbrications, de les comprendre et de les résoudre. S'agissant d'un premier prototype, ce n'est pas un travail d'optimisation et certains aspects ou choix peuvent se révéler discutables. Un des guides pour la conception de ce système, en plus de la simplicité de mise en œuvre, a été d'essayer d'obtenir une induction dans le matériau actif suffisante lors des phases d'aimantation tout en gardant une faible induction lors des phases de désaimantation.

Dans ce chapitre, le principe de fonctionnement est rappelé dans un premier temps. Puis, l'étude magnétique qui a été faite par éléments finis est présentée avant une partie consacrée aux aspects pratiques de la réalisation. Les résultats des premiers essais apparaissent ensuite. Enfin, la conclusion récapitule l'expérience acquise au cours du travail sur ce système de réfrigération magnétique.

### III.2 Principe de fonctionnement du prototype

Ce prototype de réfrigération magnétique s'apparente, géométriquement parlant, à une machine tournante. Il comporte un stator et un rotor. Le rotor est composé d'un aimant permanent en NdFeB (néodyme fer bore) produisant le champ magnétique. Le stator est composé d'une culasse en acier et du matériau magnétocalorique actif. La culasse permet de refermer le flux magnétique et de le concentrer sur le matériau actif. Celui-ci est du gadolinium (Gd), matériau de référence actuellement pour les systèmes de réfrigération magnétique. Il est mis sous forme de plaques empilées.

La culasse comporte 4 pôles au niveau desquels viennent se placer les blocs de matériau actif. Dans le fonctionnement normal du système, les blocs actifs sont associés deux à deux. L'aimant constituant le rotor présente une aimantation suivant la direction indiquée par la flèche sur la figure III.1. Ainsi, lorsque l'aimant est à l'horizontale, les deux blocs placés à la verticale sont désaimantés et les deux blocs placés à l'horizontale sont aimantés. Si

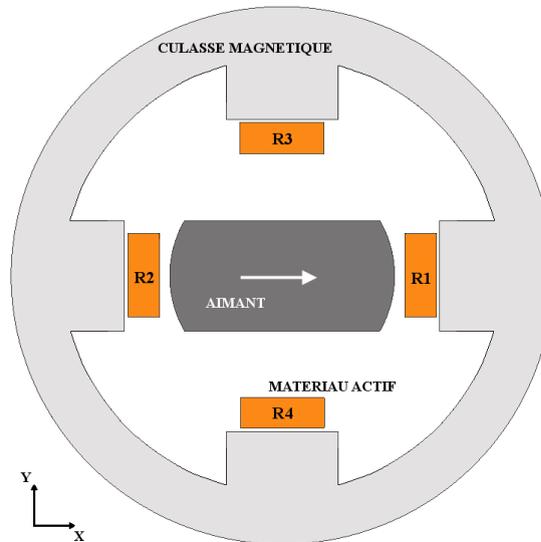


FIGURE III.1 – Schéma de la structure du prototype. La culasse et les blocs de matériau actif composent le stator et l'aimant, le rotor. La flèche placée dans l'aimant représente la direction de son aimantation.

l'aimant tourne de  $90^\circ$ , les deux blocs placés à la verticale seront aimantés et les deux blocs placés à l'horizontale seront désaimantés. On obtient ainsi une alternance aimantation / désaimantation sur le matériau actif nécessaire aux cycles de réfrigération magnétique. Là dessus, vient s'ajouter l'écoulement du fluide caloporteur dont le va-et-vient à travers les blocs actifs permet de créer le cycle à régénération active (cycle AMR) développé au premier chapitre. Le circuit hydraulique est fait de sorte que lors d'une phase (par exemple aimantation verticale), le fluide circule dans un sens pour l'un des groupes de blocs actifs et dans l'autre sens pour l'autre groupe. Pendant la phase suivante (aimantation horizontale), le sens du fluide est inversé (figure III.2). Les deux groupes de blocs actifs se trouvent donc en opposition de phase du point de vue du cycle magnétique et hydraulique.

Il est à noter que la structure avait initialement été pensée avec 6 blocs actifs au lieu de quatre [94]. Augmenter le nombre de blocs actifs a pour effet d'augmenter la puissance froide produite par le système et de réduire les variations de couple. En revanche, au-delà de quatre blocs actifs, la gestion du circuit hydraulique devient beaucoup plus complexe car le déphasage entre les blocs n'est plus une simple opposition de phase.

La figure III.3 présente les 4 phases du fonctionnement du dispositif. En pratique, puisque l'aimant ne passe pas instantanément de la position horizontale à la position verticale, on va considérer des plages d'angle correspondant aux différentes phases :

- Phase 1 ( $-30^\circ$  à  $30^\circ$ ) : Aimantation des régénérateurs (blocs actifs contenant le matériau) R1 et R2 et désaimantation de R3 et R4. Le fluide se trouvant à la température  $T_{c,b}$

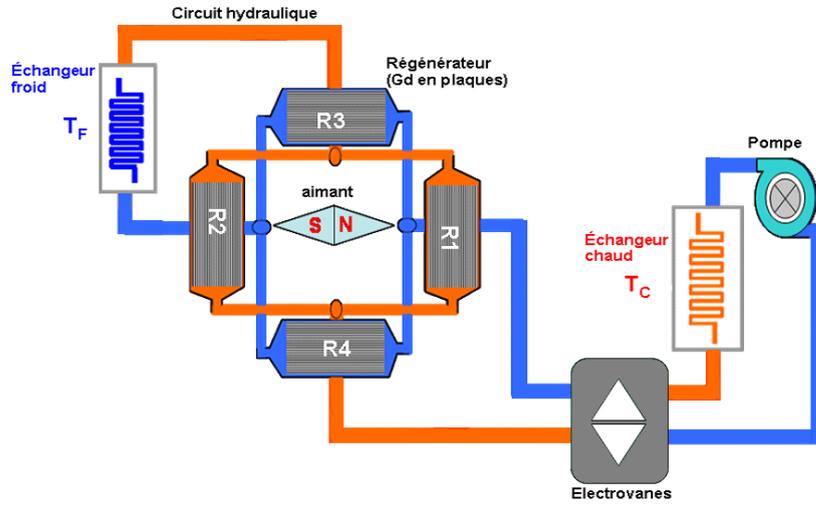


FIGURE III.2 – Schéma du circuit hydraulique du prototype.

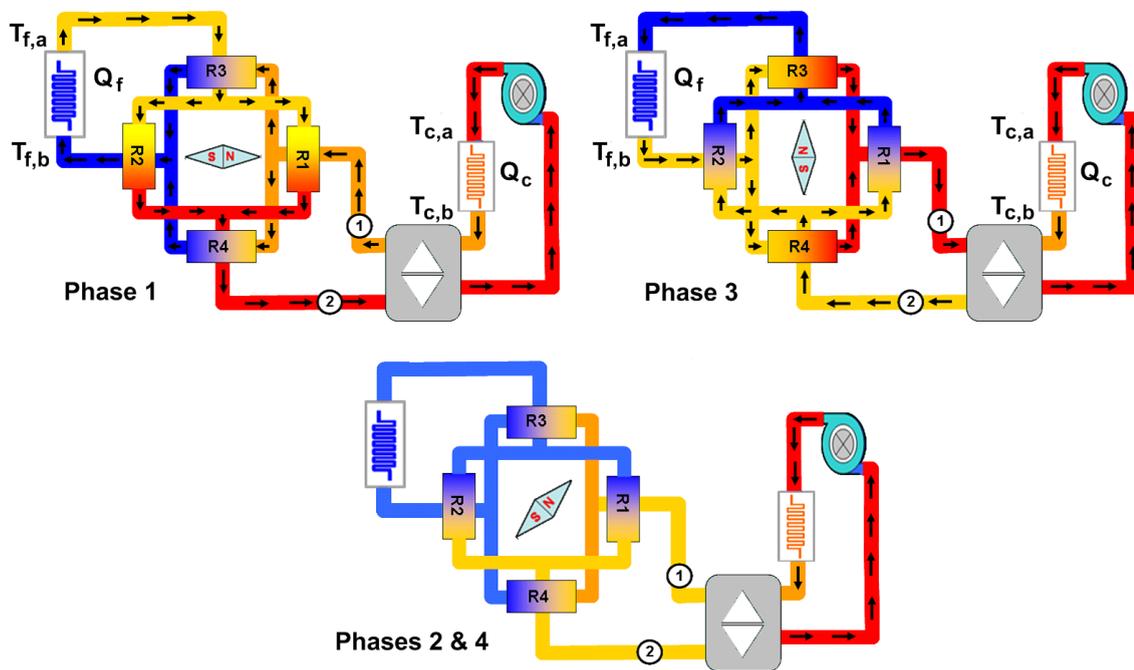


FIGURE III.3 – Principe de fonctionnement du prototype.

circule de la position 1 vers 2. En passant dans les régénérateurs R3 et R4 sa température s'abaisse jusqu'à  $T_{f,b}$  à cause du gradient de température à l'intérieur du bloc actif (échange de chaleur entre le fluide et le matériau). Ensuite, en passant dans l'échangeur de chaleur, il absorbe la quantité de chaleur  $Q_f = d \cdot c_f \cdot (T_{f,b} - T_{f,a})$ , où  $d$  est le débit et  $c_f$  est la chaleur spécifique du fluide caloporteur. Le fluide sort de l'échangeur à la température  $T_{f,a}$  et passe dans les régénérateurs R1 et R2 en augmentant sa température jusqu'à  $T_{c,a}$ . Finalement il passe dans un autre échangeur en donnant la quantité de chaleur  $Q_c = d \cdot c_f \cdot (T_{c,b} - T_{c,a})$ , en recommençant le cycle à la température  $T_{c,b}$ .

- Phase 2 (30 à 60°) : Phase intermédiaire de transition où l'on a une désaimantation partielle des régénérateurs. Il n'y a pas de circulation de fluide dans la boucle principale (côté échangeur froid et régénérateurs). La pompe qui tourne en continu fait circuler le fluide dans la boucle secondaire (côté échangeur chaud).
- Phase 3 (60 à 120°) : Aimantation des régénérateurs R3 et R4 et désaimantation de R1 et R2. La circulation de fluide est inversée par rapport à la phase 1 pour suivre l'inversion de l'état d'aimantation des régénérateurs. On obtient les mêmes échanges de chaleur que dans la phase 1.
- Phase 4 (120 à 150°) : Phase intermédiaire identique à la phase 2 permettant ensuite de rejoindre la phase 1 de nouveau.

### III.3 Etude magnétique par éléments finis

Pour la conception de ce dispositif, des simulations numériques ont été faites pour modéliser le comportement magnétique. Ce travail de dimensionnement a été fait par Farid Allab et les résultats sont visibles dans son rapport de thèse [94]. Housseem Boucekara a également fait une étude magnétique du système mais axée sur l'optimisation de ce type de structure [95]. Enfin, une troisième étude magnétique a été faite dans le cadre de ce travail. Le but était d'avoir une étude avec les dimensions finales du prototype. Effectivement, les dimensions de quelques éléments ont été modifiées lors de la réalisation pour des raisons techniques et pratiques. Les résultats de cette étude sont détaillés ici. Ce travail a été fait avec le logiciel de simulation électromagnétique par éléments finis Flux<sup>®</sup> (version 10.2).

**Domaine d'étude et géométrie.** Le but étant d'être le plus proche possible de la réalité, la géométrie en 3D a donc été modélisée. Cela conduit très vite, par les dimensions du système, à un travail complexe et long en temps de calcul. Ainsi, ce que l'on fait habituellement, est de chercher à simplifier le système étudié. Nous avons, dans notre cas deux voies de simplification possible. La première est de diminuer le domaine d'étude et la seconde, de simplifier la géométrie du matériau actif.

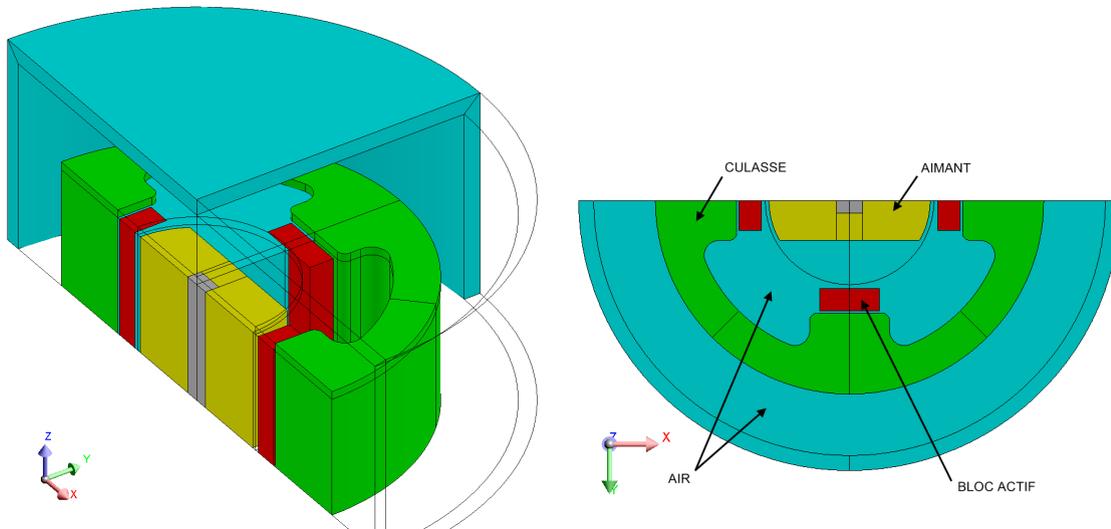


FIGURE III.4 – Vue en 3D et vue de dessous de la géométrie modélisée. Certains volumes ont été enlevés sur la vue 3D pour plus de visibilité. On distingue au stator la culasse en vert et les blocs de matériaux actifs en rouge. Au rotor l'aimant en jaune et l'arbre en gris. Une boîte infinie a été utilisée pour prendre en compte le champ (faible) qui s'échappe de la structure. Compte tenu des symétries et périodicités, seul un quart de la géométrie est suffisante pour modéliser le système.

La diminution du domaine d'étude se fait par les symétries et les périodicités que présente le système. Ici, une symétrie selon un plan XY (voir le repère de la figure III.4) permet de diviser le système par deux. Puis, une périodicité anticyclique avec un angle d'ouverture de  $180^\circ$  sur une rotation autour de l'axe  $\vec{z}$  permet de diviser également le système par deux. Au final, seul 1/4 du système est modélisé (figure III.4).

Pour simplifier, la géométrie du matériau actif, constituée en réalité par un empilement de plaques, a été représentée comme des blocs massifs (voir § III.4.a). Cette simplification est indispensable compte tenu de la faible dimension des plaques (1 mm d'épaisseur) et de l'espace entre les plaques (environ 0.1 mm) par rapport à la plus grande dimension du système (diamètre extérieur de la culasse d'environ 25 cm). Garder la géométrie réelle conduirait à un maillage beaucoup trop complexe, un temps de calcul et une taille mémoire considérable (voir ci-après).

**Le maillage.** Les figures suivantes permettent de justifier les simplifications faites (figures III.5 et III.6). On y voit le maillage effectué sur le système pour le calcul par éléments finis. Les mailles idéales sont, pour un maillage surfacique en 2D, les triangles équilatéraux et les carrés. Dans un maillage volumique, en 3D, les mailles idéales sont les tétraèdres

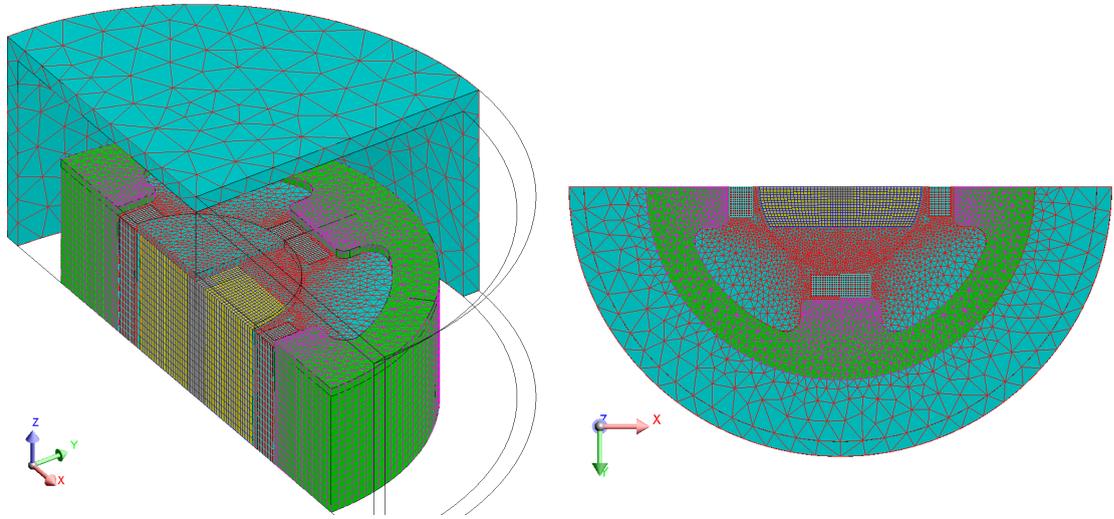


FIGURE III.5 – Vue en 3D et vue de dessous du maillage construit pour la modélisation par éléments finis.

réguliers et les cubes. On comprend donc que c'est la plus petite dimension de la géométrie qui va imposer la taille de la plus petite maille et donc le nombre total de mailles<sup>1</sup>. Avec la géométrie telle qu'elle a été définie, près de 200 000 mailles volumiques sont nécessaires. On comprend donc facilement qu'il est délicat, voir impossible, de ne pas faire de simplification de symétrie et de périodicité et encore moins de représenter l'empilement des plaques de matériaux.

**Description physique.** Pour compenser la simplification de l'empilement des plaques, il est possible d'appliquer une perméabilité anisotrope sur le bloc de matériau. On définit ce que l'on peut appeler le foisonnement  $f$  comme étant le rapport entre le volume de toutes les plaques sur le volume total occupé par les plaques (volume de toutes les plaques + volume de l'espace entre les plaques). En faisant l'égalité des réluctances<sup>2</sup>, on obtient une perméabilité radiale équivalente  $\mu_{radeq} = 1 - f + f \cdot \mu$  et orthoradiale  $\mu_{orthoreq} = \frac{\mu}{f + (1-f) \times \mu}$ . Cependant, nous avons vérifié qu'avec notre foisonnement (environ 0.85) et notre perméabilité (environ 2) les perméabilités obtenues sont très proches l'une de l'autre ( $\mu_{radeq} = 1.74$  et  $\mu_{orthoreq} = 1.85$ ) ce qui a peu d'effet sur les résultats. Cette simplification n'a donc que peu d'influence et on peut se contenter d'une perméabilité isotrope. Par contre, l'autre simplification a beaucoup plus d'influence. Appliquer une symétrie par

1. A noter que la finesse du maillage peut aussi dépendre de la physique du problème étudié. Par exemple l'épaisseur de peau pour les matériaux soumis à des champs variables à des fréquences importantes. Mais ce n'est pas le cas dans notre système.

2. Aptitude d'un circuit magnétique à s'opposer à sa pénétration par un champ magnétique. C'est l'équivalent magnétique de la résistance électrique

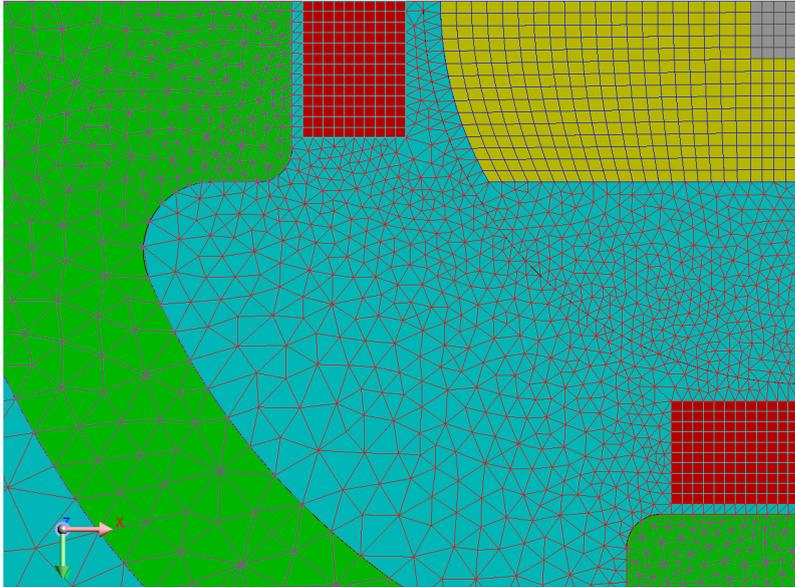


FIGURE III.6 – *Détail du maillage. Un maillage extrusif a été utilisé à partir du maillage d'éléments triangulaires et rectangulaires (ou rectangulaires déformés) défini sur le plan  $XY$ . Pour le volume d'air à l'extérieur du stator, un maillage automatique a été utilisé (éléments tétraédriques)*

rapport à un plan  $XY$  sous entend une hypothèse forte. On considère que la partie du matériau non représentée ( $z$  négatif) est identique à la partie représentée ( $z$  positif). Il est donc impossible de prendre en compte un gradient de température dans le matériau. En effet, les caractéristiques magnétiques des matériaux utilisés dépendent fortement de la température puisque l'on se trouve autour d'un changement d'état magnétique (transition ferro / para). Ceci est visible sur les courbes  $B(H)$  de la figure III.7 tirées des mesures faites sur du gadolinium pour différentes températures autour de la température ambiante. Ainsi, un changement de température du matériau doit se traduire par un changement des caractéristiques du modèle des matériaux. On se retrouve ici devant une des difficultés relatives aux systèmes de réfrigération magnétique. Pour modéliser un tel système, il faut soit définir sur le matériau des caractéristiques magnétiques variables dans l'espace et dans le temps, soit faire une forte simplification en considérant une température uniforme permettant ainsi de faire des réductions géométriques. Se pose alors la question de quelle température prendre. En supposant un gradient ayant une répartition linéaire uniforme le long du matériau, on peut choisir la température médiane puisqu'un côté se réchauffe et l'autre se refroidit. Dans un système adiabatique, le gradient s'établit de part et d'autre de la température ambiante. Pour un système de réfrigération à proprement parler, l'un des côtés est maintenu à la température ambiante par l'échangeur chaud et le gradient s'établit

donc en dessous de la température ambiante. Il faudrait donc connaître la température ambiante où va fonctionner le système (qui peut varier fortement : frigo dans une cuisine à 20 °C, climatisation automobile sous le capot et à proximité du moteur...) mais aussi ses performances et son point de fonctionnement. Choses délicates à connaître a priori.

Nous avons ici choisi de faire cette étude pour différentes températures autour de la

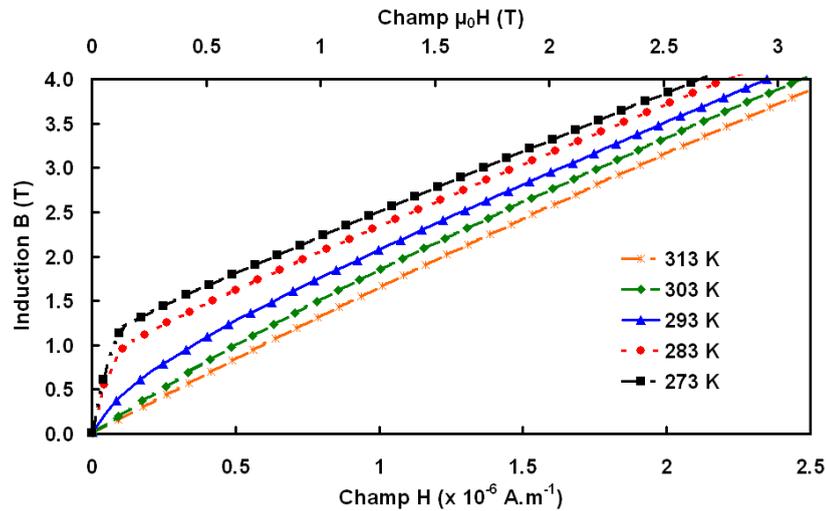


FIGURE III.7 – Caractéristiques  $B(H)$  du gadolinium pour cinq températures autour de la température ambiante : 273, 283, 293, 303 et 313 K. On voit nettement que la perméabilité à faible champ (pente) varie beaucoup pour ces températures.

température ambiante, à savoir 273, 283, 293, 303 et 313 K. Les courbes  $B(H)$  de la figure III.7 ont été utilisées pour la description physique du gadolinium. La culasse en acier a également été décrite par sa courbe  $B(H)$  et l'aimant par une induction rémanente  $B_r = 1.426 T$  et une perméabilité  $\mu_r = 1.06$ .

**Résultats.** Les figures III.8 à III.13 montrent les résultats des calculs. Pour analyser ces derniers, nous avons défini une matrice de points régulièrement répartis dans un volume donné. Sur ces points, le module de l'induction est extrait. Il est alors possible de connaître l'aimantation maximale, minimale et moyenne pour chaque angle de rotation du rotor sur le volume en question. Cette procédure a été automatisée en créant, avec Houssem Bouchekara, un script permettant de commander le logiciel Flux<sup>®</sup>.

La moyenne peut également être obtenue en calculant l'intégrale volumique du module de l'induction rapportée au volume étudié. La comparaison entre les deux méthodes de calcul de l'induction moyenne permet de vérifier rapidement si le nombre de points constituant la matrice est correct.

Cette méthode a été utilisée en premier lieu pour connaître l'induction moyenne créée par

l'aimant dans le volume du bloc actif contenant le matériau en l'absence de ce matériau sur une matrice de 500 points. En pratique, plutôt que de redéfinir une géométrie avec seulement l'aimant et la culasse sans les blocs actifs, nous avons fixé une perméabilité  $\mu_r = 1$  sur le matériau. Il devient ainsi magnétiquement transparent. Il ressort qu'en moyenne, l'induction varie de 0.04 à 0.58 T lorsque l'aimant tourne de  $90^\circ$ . C'est à dire que le matériau actif sera soumis à une variation de champ appliqué de  $\mu_0 \Delta H = 0.54$  T.

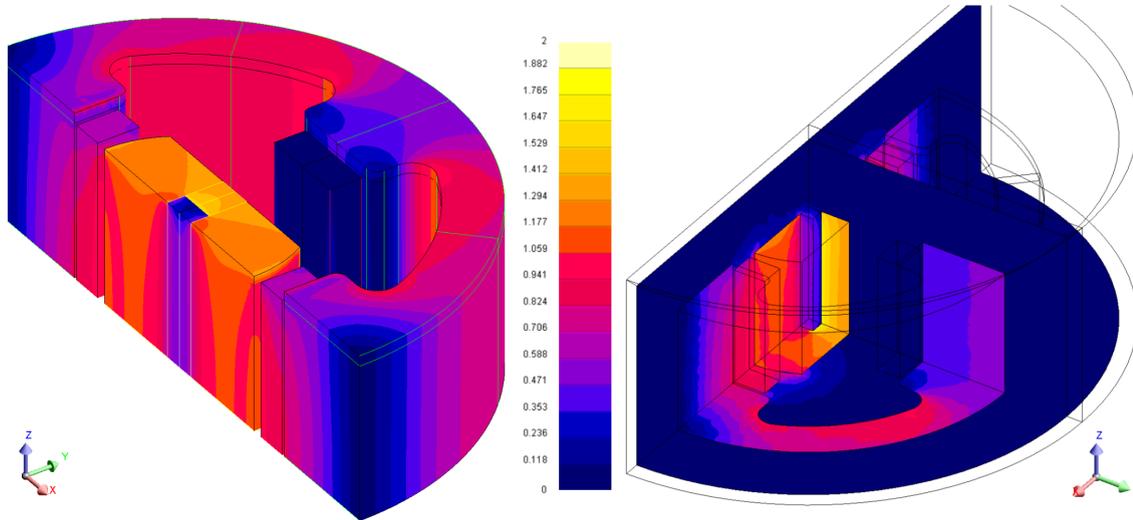


FIGURE III.8 – Dégradés du module de l'induction rapportés à la surface du stator et du rotor (à gauche) et sur des plans de coupe (à droite) avec le matériau défini par sa courbe  $B(H)$  à 293 K. Certaines lignes ont été enlevées pour plus de visibilité. On distingue nettement la différence d'aimantation des blocs situés à  $90^\circ$  l'un de l'autre.

Les figures III.8 et III.9 montrent les résultats du calcul pour le matériau défini maintenant avec la courbe  $B(H)$  à 293 K. Les dégradés du module de l'induction rapportés à la surface du stator et du rotor et sur des plans de coupe illustrent bien le principe de fonctionnement du système. Quand deux blocs actifs face à face sont aimantés, les deux blocs à  $90^\circ$  sont désaimantés. Cependant, on remarque dans les blocs actifs se trouvant en face de l'aimant que l'induction, donc leur aimantation, n'est pas uniforme. D'après les couleurs du dégradé, l'induction est autour de 1 T au cœur du bloc mais diminue de moitié jusqu'à 0.5 T pour les zones d'angle. On voit ainsi que tout le volume du matériau actif ne sera pas utilisé de la même façon. Certaines zones seront moins sollicitées que d'autres. On note ici au passage l'intérêt d'une étude en 3D. Cela n'aurait pas pu être révéllé par une étude en 2D. La figure III.9 détaille l'évolution de l'aimantation dans un bloc lorsqu'il est supposé être dans sa phase d'aimantation (de  $60^\circ$  à  $120^\circ$ ). On observe ici une grande disparité dans l'état d'aimantation entre les différents points de ce bloc. A partir de  $70^\circ$ , certaines zones du bloc actif sont déjà fortement désaimantées alors qu'étant dans la phase d'aimantation (phase

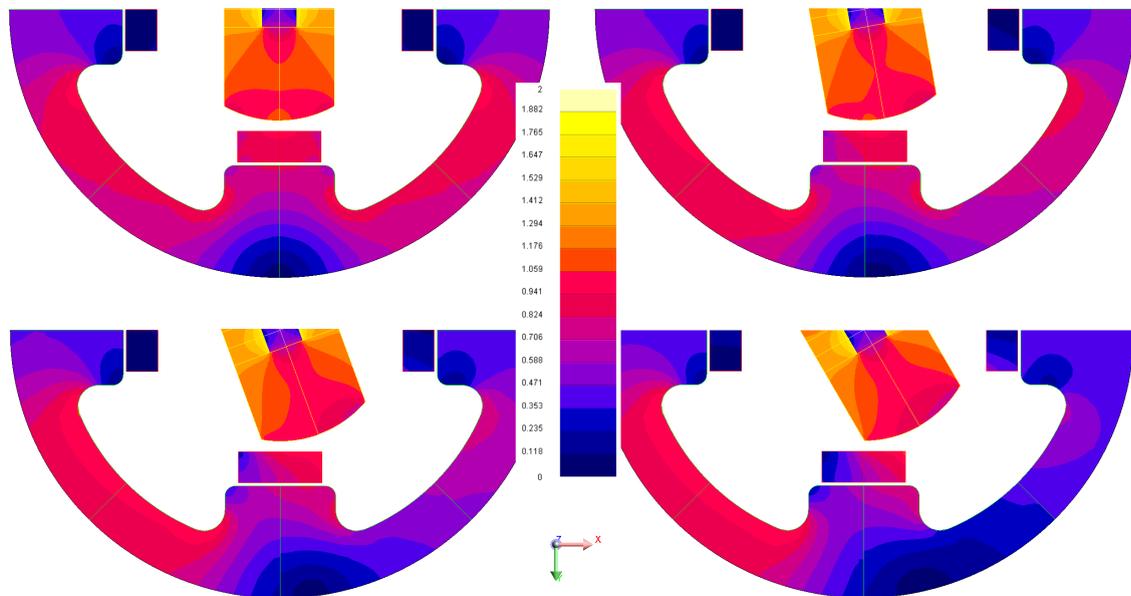


FIGURE III.9 – Dégradés du module de l'induction rapportés à la surface du stator et du rotor vue de dessous avec le matériau défini par sa courbe  $B(H)$  à 293 K. On voit l'évolution de l'aimantation au sein des blocs actifs au cours de la rotation du rotor. Bien qu'il s'agisse de la phase d'aimantation du bloc situé en bas (la moitié de la phase : angles de 90, 80, 70 et 60°), on observe une grande disparité dans l'état d'aimantation entre les différents points de ce bloc.

1 ou 3) le fluide doit normalement se réchauffer au contact du matériau. Si une partie du matériau se désaimante, donc se refroidit, cela va nuire aux performances du système.

Les courbes de la figure III.10 montrent ces problèmes d'une autre manière. Ces courbes ont été obtenues par le script présenté plus haut permettant d'obtenir la moyenne et les valeurs maximales et minimales du module de l'induction dans un volume donné au cours de la rotation de l'aimant. Une matrice de 500 points régulièrement répartis dans le volume du bloc actif a été utilisée sur le calcul fait avec le matériau défini par sa courbe  $B(H)$  à 293 K. Ces courbes de la figure III.10 mettent en évidence un travail d'optimisation de la forme du bloc actif qui reste encore à faire. La courbe représentant  $B_{min}$  montre qu'une partie du matériau reste quasi inactive puisque lors de la phase d'aimantation (60 - 120°) certains endroits ne s'aimantent pas à plus de 0.2 T. C'est ce que l'on a observé sur le premier dégradé (figure III.8). Les zones situées dans les angles restent relativement peu aimantées lorsque l'aimant est en face. De la même façon, la courbe  $B_{max}$  montre que certains points du bloc atteignent leur aimantation maximale alors que l'on a déjà basculé dans la phase intermédiaire (phase 2) après 120°. Puisqu'il n'y a pas de circulation du fluide lors de cette phase, ces points du matériau ne contribuent donc pas pleinement au cycle thermique. Les barres d'erreur sur la courbe  $B_{moy}$  correspondent à l'écart type  $\sigma$

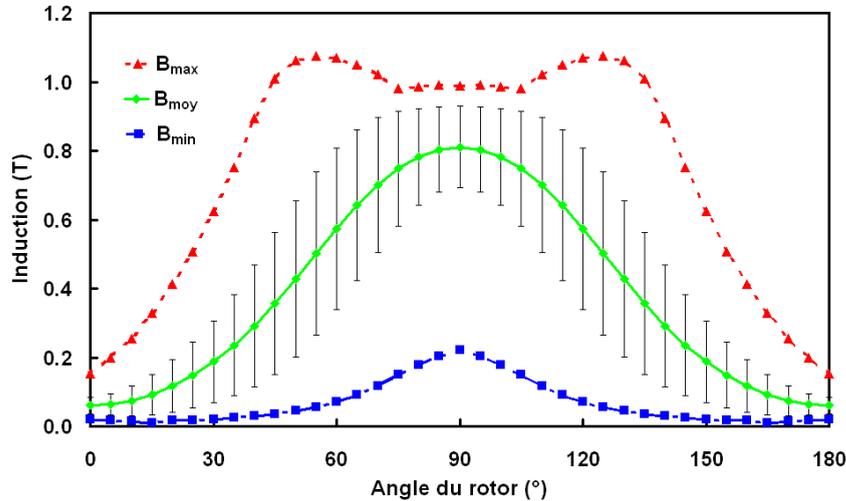


FIGURE III.10 – Module de l'induction minimal, maximal et moyen du matériau actif lors d'une rotation du rotor de  $180^\circ$  avec le matériau défini par sa courbe  $B(H)$  à 293 K.

calculé sur les 500 points. On voit que la dispersion est importante. De plus, il y a en moyenne 30 % des points qui se situent en dehors de l'intervalle  $[B_{moy} - \sigma, B_{moy} + \sigma]$ . Une optimisation de la forme du bloc actif doit permettre de se rapprocher du cas idéal où tous les points le constituant s'aimantent ou se désaimantent de façon uniforme et au même instant.

L'influence de la température a été étudiée en considérant une température uniforme dans les blocs actifs pour différentes températures autour de la température ambiante (273, 283, 293, 303 et 313 K) comme cela a été dit plus haut. Cette influence peut être très importante selon les grandeurs auxquelles on s'intéresse.

On peut regarder dans un premier temps l'induction moyenne dans les blocs actifs en fonction de la rotation du rotor. La figure III.11 montre que l'induction minimale reste en dessous de 0.07 T pour cette gamme de température. Par contre, l'induction maximale varie de 0.67 à 313 K jusqu'à 1.02 T à 273 K. Cela s'explique facilement avec les courbes  $B(H)$  de la figure III.7 où l'on voit que le perméabilité du matériau (pente) augmente lorsque la température diminue. Ainsi, plus le matériau est froid, plus il va s'aimanter.

Supposons un matériau ayant un effet magnétocalorique symétrique de part et d'autre d'une température  $T_{EMCmax}$  où se trouve le maximum de l'EMC. S'il refroidit, la diminution de l'EMC en dessous de  $T_{EMCmax}$  sera compensée par l'augmentation de la perméabilité. Mais s'il se réchauffe, la diminution de la perméabilité viendra s'ajouter à la diminution de l'EMC au dessus de  $T_{EMCmax}$ . Le cycle aimantation / désaimantation sera donc plus efficace lorsque le matériau descend en température que lorsqu'il chauffe. On peut alors se poser la question sur le fonctionnement en pompe à chaleur réversible

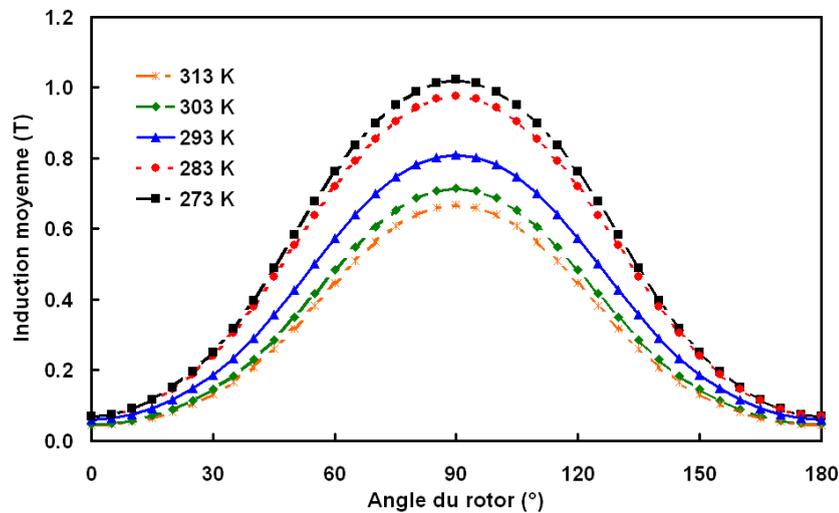


FIGURE III.11 – Moyenne du module de l'induction du matériau actif lors d'une rotation du rotor de  $180^\circ$  selon la température du matériau.

de ces systèmes. Ils seront plus aptes à refroidir qu'à chauffer, donc seront-ils intéressants, en terme d'efficacité par rapport à d'autres technologies, pour un fonctionnement en chauffage ?

Les deux derniers graphes s'intéressent aux aspects mécaniques du prototype avec l'évolution des forces (figure III.12) et du couple (figure III.13) lors de la rotation du rotor pour différentes températures.

On cherche à obtenir une aimantation maximale sur le matériau actif. Les forces magnétiques subies par le matériau sont donc élevées, voir très élevées lorsque la température du matériau baisse c'est à dire lorsque sa perméabilité augmente. Le couple dépend directement de la géométrie de la structure. Cette structure n'est clairement pas faite pour optimiser le couple qui prend une forme alternative dont la valeur crête augmente elle aussi lorsque la température du matériau baisse. La même remarque peut être faite pour ces courbes que pour celles de l'induction moyenne dans le matériau. Aucun gradient n'a été pris en compte donc les valeurs obtenues sont à prendre pour ce qu'elles sont, c'est à dire des tendances. Néanmoins, on devine, vu les ordres de grandeurs obtenus, que les contraintes mécaniques peuvent prendre une importance majeure lorsque l'on passe à la réalisation pratique du système. C'est ce qui fait l'objet de la section suivante.

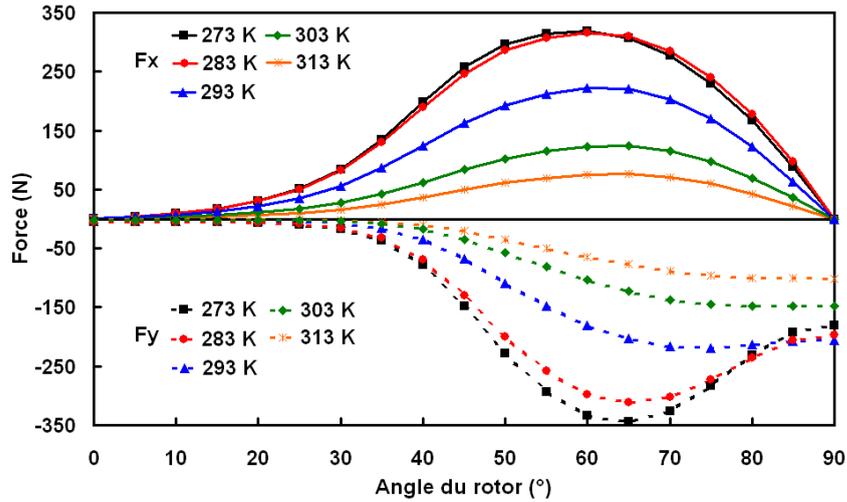


FIGURE III.12 – Forces sur un bloc de matériau actif lors d'une rotation du rotor de  $90^\circ$  selon la température du matériau. Seules les composantes selon les axes  $x$  et  $y$  sont représentées, celle selon  $z$  étant nulle.

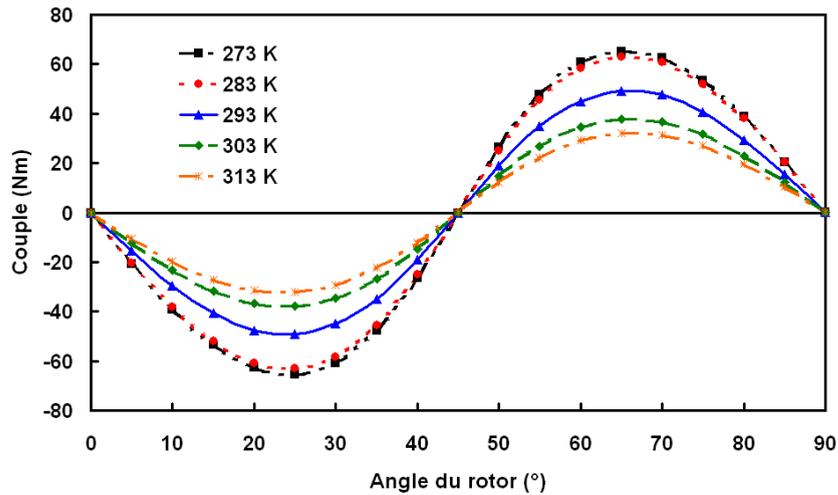


FIGURE III.13 – Couple sur le rotor lors d'une rotation de  $90^\circ$  selon la température du matériau.

### III.4 Réalisation pratique du prototype

Cette partie décrit le travail de réalisation du prototype et tâche de mettre en valeur les points bloquants qui ont pu être révélés en cours de route.

Ce prototype se veut, autant que possible, modulaire de façon à ce que ses différents constituants puissent être modifiés ou remplacés. Ainsi, la priorité a été donnée, pour les périphériques (pompe, moteur, vannes...) à des éléments standards. Les principales parties du système sont détaillées dans la suite. Elles sont visibles, avec les principales étapes du montage, sur la figure III.14. Une vue générale du système est ensuite présentée en figure III.15.



FIGURE III.14 – Principaux éléments constituant le prototype : a) blocs d'aimants brut et usinés, b) rotor complet, c) culasse en acier, d) montage du rotor dans la culasse, e) culasse et rotor assemblés, f) compensateur de couple, g) fourreau contenant le matériau actif, h) capteurs de position du rotor, i) ensemble stator, rotor, compensateur et moteur.

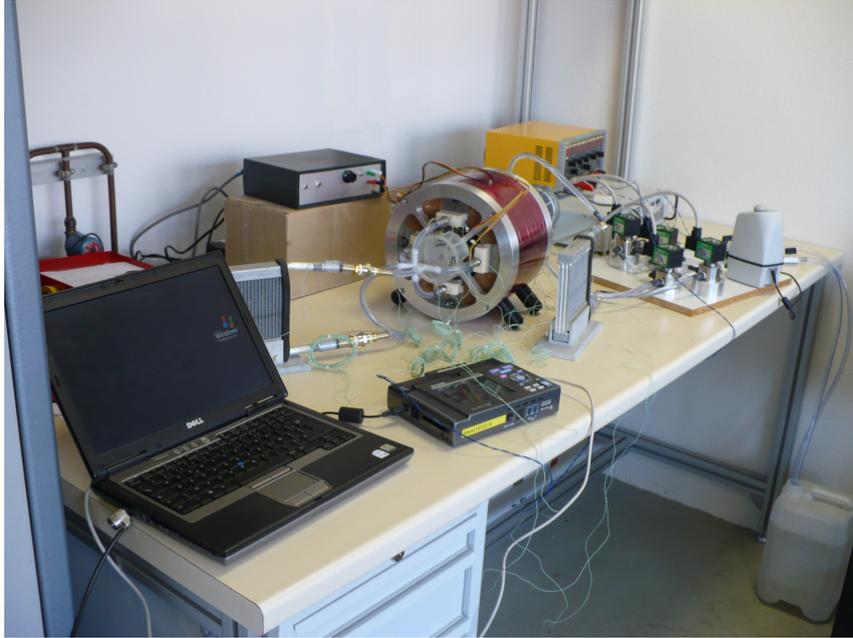


FIGURE III.15 – Vue générale du prototype de réfrigération magnétique rotatif.

### III.4.a La partie centrale : rotor et stator

#### i Le rotor

Le rotor se constitue de 16 blocs d'aimants en NdFeB (néodyme fer bore) collés ensemble sur un arbre en acier inox (figure III.14 a et b). Une colle spécifique pour cette nuance d'aimant a été utilisée et un vernis a été appliqué pour les protéger de la corrosion. Les caractéristiques magnétiques des aimants sont détaillées sur la figure III.16. Le rotor a été assemblé avec les aimants désaimantés pour faciliter le travail. Il a ensuite été aimanté en un seul bloc après le collage dans la bobine à grande ouverture M5 du LCMI (Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses, Grenoble). Il a été soumis à environ 3 T pendant quelques secondes de façon à saturer les aimants<sup>3</sup>.

#### ii Le stator

**La culasse.** Elle est faite en acier XC38. Du fait de la rotation de l'aimant, elle va voir un champ magnétique variable et des courants induits vont se développer. Pour les limiter et éviter tout échauffement dû à l'effet de peau<sup>4</sup>, la culasse n'est pas d'un seul bloc. Elle

3. Ce travail a été réalisé avec l'aide gracieuse de M. François Debray du LCMI

4. L'effet de peau est un phénomène faisant qu'à fréquence élevée, le courant circule en surface des conducteurs. Il en résulte une augmentation de la résistance du conducteur et donc de l'échauffement par effet joule. L'épaisseur de peau, définie comme  $\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot f \cdot \mu}}$  où  $\rho$  est la résistivité,  $f$  la fréquence et  $\mu$  la perméabilité, permet d'estimer la largeur de la zone où se concentre le courant dans un conducteur.

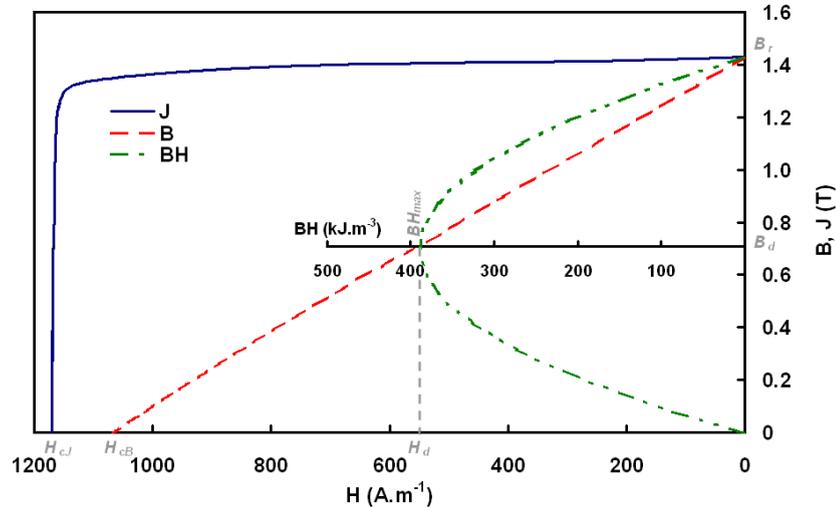


FIGURE III.16 – Caractéristiques  $B(H)$ ,  $J(H)$  et  $BH(B)$  des aimants utilisés. Les grandeurs caractéristiques sont  $B_r = 1.426$  T,  $H_{cB} = 1067$  kA.m<sup>-1</sup>,  $H_{cJ} = 1170$  kA.m<sup>-1</sup> et  $BH_{max} = 389$  kJ.m<sup>-3</sup> à  $B_d = 0.709$  T et  $H_d = 549$  kA.m<sup>-1</sup>.

est composée de plusieurs segments empilés à la manière d'un feuilleteage comme dans les moteurs ou les transformateurs. Cependant, la fréquence de fonctionnement est faible, inférieure à 1 Hz. Il n'est donc pas nécessaire que les segments en question soient très fins. Au total, 8 segments de 20 mm d'épaisseur constituent la culasse. Ils sont visibles sur la figure III.14 c. Une résine a ensuite été coulée à l'intérieur dans le but d'obtenir quatre logements où seront insérés les blocs actifs (figure III.14 e).

A ce stade, le champ produit par l'aimant a été vérifié. Il a été mesuré sur différents chemins dans les emplacements prévus pour les fourreaux contenant le gadolinium puis, comparé aux valeurs obtenues grâce aux calculs par éléments fini en définissant une perméabilité  $\mu_r = 1$  pour les blocs actifs. La figure III.17 montre les chemins en questions ainsi que les résultats. Il y a un très bon accord entre mesures et calculs.

**Les blocs actifs.** Ils se composent du matériau actif et de ce qui est nécessaire pour le maintenir et pour l'instrumentation.

Le matériau actif est du gadolinium qui reste à l'heure actuelle, comme énoncé plus haut, le matériau de référence pour les systèmes de réfrigération magnétique. Il est à 99.5 % de pureté. Pour éviter l'oxydation très rapide du gadolinium, un additif a été ajouté à l'eau servant de fluide caloporteur. Il s'agit d'un produit commercial anti-corrosion destiné aux installations de chauffage. Il est très efficace sur le gadolinium à condition qu'il soit en permanence et totalement immergé. Le gadolinium est sous forme de plaques d'1 mm d'épaisseur pour 150 mm de longueur et 15 mm de hauteur. Cette hauteur a été diminuée

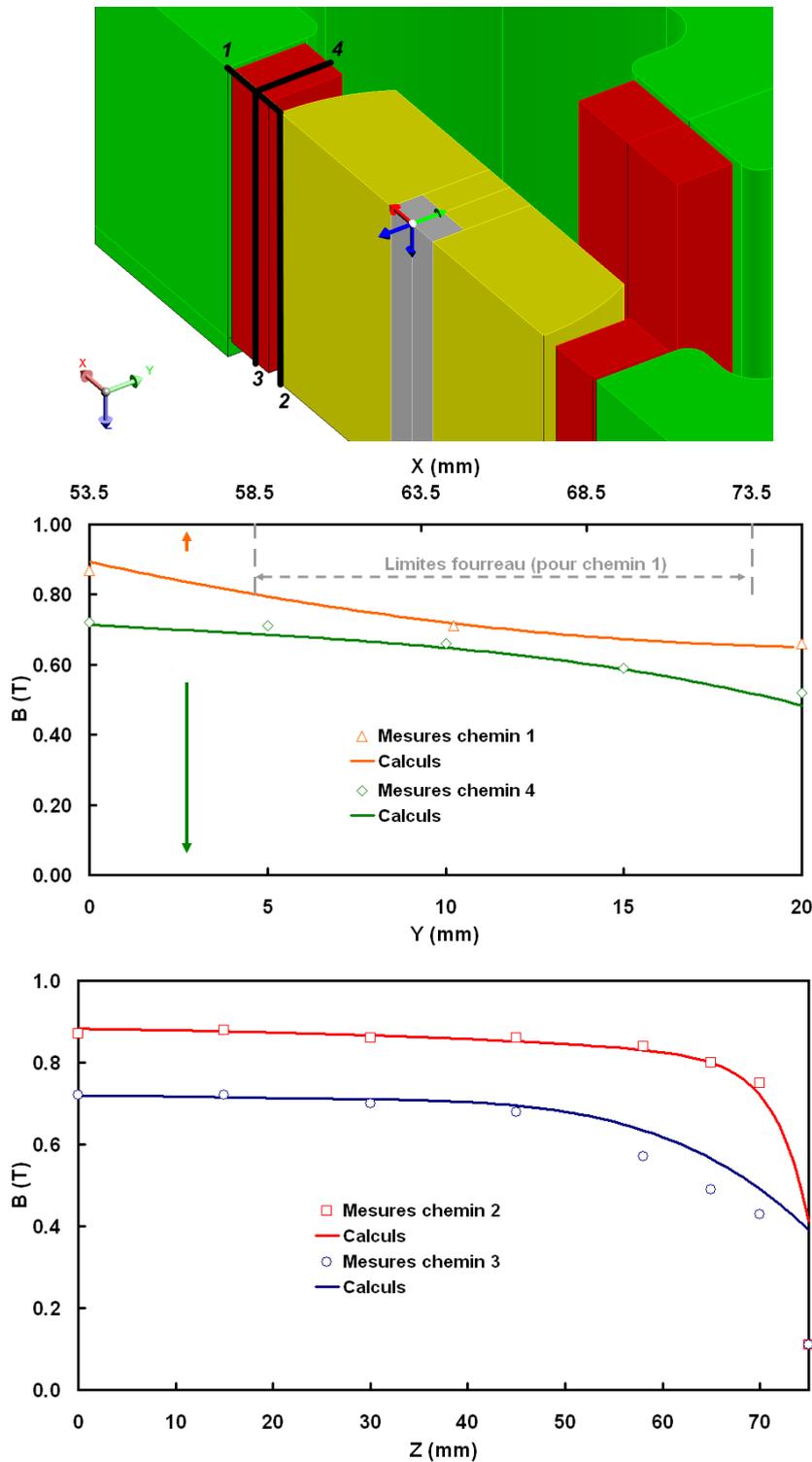


FIGURE III.17 – Vérification du champ produit par l'aimant dans le prototype. Il y a un très bon accord entre les valeurs mesurées sur différents chemins dans les emplacements prévus pour les fourreaux et les valeurs obtenues par calcul.

par rapport aux 17 mm prévus initialement (voir [94]). Cela représente une diminution de 12 % en volume du matériau actif. Les simulations par éléments finis présentés dans le paragraphe III.3 prennent en compte cette modification.

Un peu plus d'une trentaine de plaques sont empilées pour former un bloc actif. Elles sont insérées dans des fourreaux fermés par des bouchons munis de raccords. Le tout est inséré dans la culasse et forme un ensemble étanche dans lequel circule le fluide.

Les fourreaux ont été faits par la technique de dépôt de fil<sup>5</sup>. Cela permet de fabriquer une pièce rapidement sans, par exemple, devoir faire un nouveau moule pour chaque nouvel essai de sa géométrie. En revanche, le matériau utilisé (résine Somos<sup>®</sup> 14120) a des propriétés mécaniques relativement modestes. Cela a mis au jour une nouvelle difficulté relative aux systèmes de réfrigération déjà évoquée par la figure III.12. Comme on l'a dit plus haut, on cherche à obtenir une aimantation maximale sur le matériau actif. Les forces magnétiques subies par le matériau sont donc élevées. Il faut alors que le matériau actif lui-même résiste à ces forces et que ce qui le contient résiste aussi. De plus, on cherche à avoir une alternance aimantation maximale / aimantation nulle. Les forces auront donc également un caractère variable ce qui rajoute à la difficulté par le phénomène de fatigue des matériaux. Ces forces importantes nous ont posé des problèmes ici où l'on a observé un phénomène de fluage des fourreaux en plastique sous l'effet de l'attraction magnétique. L'étanchéité du collage des bouchons refermant les fourreaux a également souffert sous l'action des déformations cycliques dues à ces forces. Plusieurs solutions sont possibles. La meilleure étant évidemment de repenser le système de manière à minimiser les contraintes mécaniques [95] mais cela impose de profondes modifications de la structure. Une autre solution serait de faire les fourreaux dans un matériau plus solide. On pense en premier lieu à un matériau métallique. Deux problèmes apparaissent alors. D'abord l'écrantage du champ magnétique par le fourreau qui peut être résolu en utilisant, par exemple un acier inox non magnétique. Ensuite, le problème de la conductivité thermique du métal qui sera forcément plus élevé que celle d'un matériau plastique. Cela risque donc de court-circuiter le gradient thermique que l'on cherche à établir dans le matériau actif pour le cycle à régénération. Il faudrait donc une isolation thermique entre le fourreau lui-même et le matériau actif. Ce sont ces difficultés qui nous ont conduit à la troisième solution qui est de renforcer le fourreau en plastique en modifiant sa forme et en augmentant l'épaisseur de ses parois. Malheureusement, cela a dû se faire au détriment du volume de matériau actif. Les plaques de Gd ont été diminuées en hauteur comme cela a été dit plus haut. Cette solution n'est évidemment pas une solution à long terme, les problèmes de fluage et

---

5. Le dépôt de fil est une technique de prototypage rapide, qui permet de fabriquer des objets solides à partir d'un modèle numérique. L'objet est obtenu par superposition de tranches fines. Un fil passe au travers de buses chauffées se déplaçant horizontalement sur les sections de la pièce à fabriquer, fusionnant la matière couche par couche.

de fatigue finiront par revenir.

Enfin, pour achever les blocs actifs, des thermocouples miniatures sont utilisés pour faire une mesure de température à chaque extrémité des blocs actifs. Ils sont disposés de façon à perturber le moins possible l'écoulement du fluide à travers les plaques. Une colle thermique permet de les maintenir en place à 1 cm du bord des plaques sur lesquelles ils sont disposés. On obtient ainsi une lecture de l'évolution du gradient thermique dans le bloc actif.

### III.4.b Le circuit hydraulique

Le circuit hydraulique dans lequel circule le fluide caloporteur (eau + additif anti-corrosion) se compose d'une pompe, d'électrovannes, d'échangeurs, d'un débitmètre et de tuyaux permettant le raccordement aux blocs actifs. La pompe tourne en continu, toujours dans le même sens. Ce sont les électrovannes, au nombre de 4, qui forment un aiguillage pour le fluide de façon à le faire tourner alternativement dans un sens puis dans l'autre (figure III.18). Le fonctionnement coordonné avec les cycles aimantation / désaimantation est visible en début de chapitre sur la figure III.3. La coordination se base sur la détection des angles caractéristiques du rotor. Deux capteurs optiques à détection infrarouge sont fixés sur la culasse. Une pièce montée en bout d'arbre du rotor vient périodiquement couper le faisceau des capteurs (figure III.14 h et III.19). Un petit boîtier électronique permet de commander l'ouverture ou la fermeture des électrovannes selon les signaux de ces capteurs.

### III.4.c L'actionnement du prototype

La mise en mouvement mécanique du prototype passe par un moteur électrique qui va faire tourner le rotor afin de créer les cycles aimantation / désaimantation. Il va devoir vaincre le couple dû aux forces magnétiques et c'est là que la nature de ce couple prend son importance. Comme on l'a vu sur la figure III.13, il peut prendre des valeurs maximales importantes avec cette géométrie. Mais, bien qu'un couple de 60 Nm ne soit pas excessif en lui-même du point de vue du dimensionnement mécanique, c'est surtout son évolution au cours de la rotation qui pose ici problème. Au niveau des accouplements mécaniques, le fait d'avoir un couple alternatif est très problématique. Le moindre jeu créera un choc à chaque changement de sens du couple. Ce qui a pour effet d'augmenter le jeu, qui augmentera l'impact des chocs, etc.

Pour minimiser l'effet du couple sans faire de profondes modifications de la structure du prototype, nous avons fait un système de compensation.

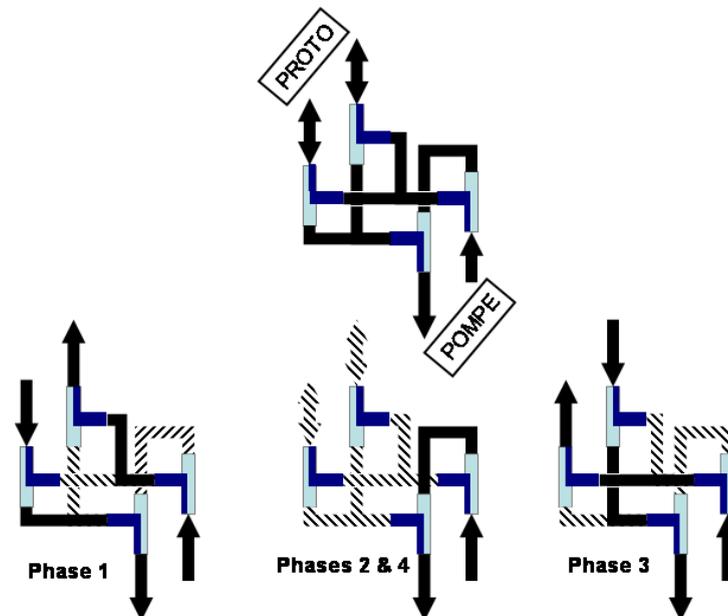


FIGURE III.18 – Schéma de principe du fonctionnement des électrovannes. La pompe tourne toujours dans le même sens mais du côté des blocs actifs du prototype, l'écoulement est dans un sens puis dans l'autre.

### i Le compensateur de couple

Le couple de la partie centrale du prototype étant alternatif et quasiment sinusoïdal, le principe consiste à disposer d'un couple identique que l'on applique en opposition de phase au système. Ainsi, dans un cas idéal où le couple est sinusoïdal, le couple résultant est nul. La conception du compensateur a été faite par Housseem Bouchekara [95, 96]. Il s'agit d'un système comportant des aimants au rotor et au stator. Leur dimensions et dispositions mènent au couple désiré. Il est visible sur la figure III.14 f. On a ainsi obtenu une réduction du couple autour de 75 % en passant d'environ une cinquantaine de Nm à 13 Nm. Cependant, bien qu'efficace, cette solution reste limitée car son couple est fixe alors que celui de la partie centrale peut varier selon le point de fonctionnement, c'est à dire selon la température moyenne des blocs actifs.

### ii Le moteur et son asservissement

Pour alimenter le moteur d'entraînement, le plus simple, notamment pour un système produit à grande échelle est une alimentation à tension constante. Dans ce cas, la vitesse de rotation dépend, pour un moteur à courant continu, du couple vu par le moteur. Il y a donc un double intérêt à réduire le couple. D'une part, pour diminuer les contraintes mécaniques et d'autre part, pour obtenir un fonctionnement à vitesse constante avec une

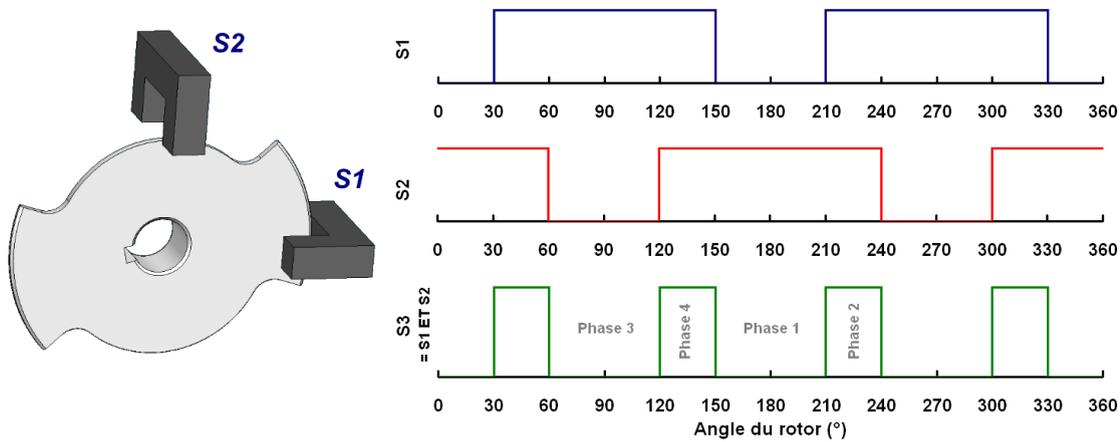


FIGURE III.19 – Signaux générés par les détecteurs optiques pour le pilotage des électrovannes.

simple alimentation à tension constante.

Le moteur utilisé est à courant continu et à aimants permanents. C'est un modèle standard de motoréducteur utilisé dans l'industrie automobile. Malgré les bonnes performances du compensateur, le couple vu par le moteur reste problématique. En alimentant ce moteur à tension constante, des variations de plus de 60 % autour de la vitesse de rotation moyenne sont observées. Les phases du cycle de fonctionnement du système ne sont donc pas correctement réparties et la plage de vitesse de rotation accessible se réduit, notamment à faible vitesse. Un travail sur l'asservissement du moteur a été réalisé avec la collaboration de Davide Ronchetto du Politecnico de Turin, dans le cadre de son projet de fin d'étude. Deux objectifs ont guidé ce travail. Le premier a été de faire un asservissement aussi performant et paramétrable que possible. Pour cela, un contrôle numérique piloté par ordinateur a été réalisé. Le second a été de faire un asservissement le plus simple possible pour avoir une idée de la difficulté de l'intégration d'un tel asservissement dans un système industriel. Pour cela, un contrôle analogique piloté par de l'électronique a été réalisé.

Les deux solutions ont atteint les performances escomptées malgré la difficulté liée aux faibles vitesses de rotation. Toutes deux permettent un asservissement du moteur à vitesse constante. Les variations par rapport à la vitesse moyenne tombent à moins de 10 %. Pour la solution analogique, un simple potentiomètre permet de faire varier cette vitesse. La solution numérique nous a permis de développer un asservissement du moteur en fonctionnement pas à pas (asservissement en position). C'est à dire que le moteur va marquer un temps d'arrêt tous les 90° lorsqu'il se trouve en face d'une paire de blocs actifs. Puis, il tourne rapidement de 90° jusqu'à se retrouver face à la paire de blocs actifs opposés. Et ainsi de suite. Cela permet d'augmenter la durée utile du cycle (phases 1 et 3) par rapport

aux temps morts (phases 2 et 4) du point de vue des échanges thermiques. Cette réduction des phases intermédiaires est visible sur la figure III.20 où est tracée l'aimantation moyenne d'un bloc actif, selon l'étude magnétique faite au paragraphe III.3, en fonction du temps. D'abord pour une vitesse de rotation constante, puis pour un fonctionnement en pas à pas. On voit que pour ce dernier mode de fonctionnement, on se rapproche du cycle idéal carré. Pour l'exemple donné dans cette figure, les deux modes de fonctionnement ont la même période. Dans le premier, les phases intermédiaires représentent 33 % du temps. Dans le second, elles sont réduites à 10 %.

Le prototype a ainsi été entièrement réalisé. Il est maintenant prêt pour ses premiers

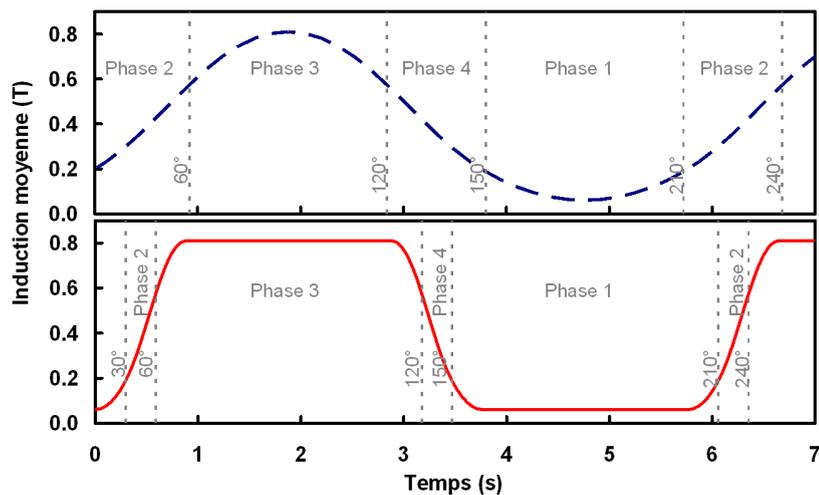


FIGURE III.20 – Induction dans un des blocs actifs en fonction du temps pour deux modes de fonctionnement. En haut, à vitesse constante à 5.2 tours par minute et en bas en fonctionnement pas à pas à 17 tours par minute et 2 s de temps d'attente tous les 90°.

essais. C'est ce qui fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### III.5 Premiers essais du prototype

Dans un premier temps, nous avons fait fonctionner le système avec un seul bloc actif et sans échangeurs. Les figures III.21 et III.22 montrent un exemple de résultat. Il a été obtenu avec un débit de  $2.6 \text{ ml.s}^{-1}$  et un fonctionnement en mode pas à pas comme cela à été présenté plus haut avec cette fois un temps d'attente de 1 seconde tous les 90°. Sur la figure III.21, l'évolution de la température sur les deux extrémités des plaques de gadolinium est présentée. Chaque thermocouple enregistre les sauts de température dus aux variations continues du champ magnétique lors du fonctionnement. Cela donne des allers-retours (très resserrés sur la figure à cause de l'échelle) d'une amplitude égale à l'effet magnétocalorique

du gadolinium ; soit à peu près 1.5 degrés avec les variations de champ d'environ 0.8 T. Par dessus ces allers-retours on voit que la mesure est assez bruitée. Les variations de champ magnétique perturbent le signal reçu par les thermocouple. Cependant, cela n'empêche pas de voir l'évolution du gradient thermique qui s'établit entre les deux points de mesure. Dès la mise en route du système, le gradient de température augmente petit à petit jusqu'à atteindre un équilibre. Cette augmentation est très bien affinée par une exponentielle. Les courbes en noir sur la figure III.21 sont le résultat de l'ajustement, sur les mesures, de la fonction :

$$y = y_0 + A_1 \cdot (1 - \exp(-x/t_1)) \quad (\text{III.1})$$

Les paramètres, respectivement pour le côté chaud et le côté froid sont les suivants :  $A_1 = 1.9$  et  $-1.4$  °C,  $t_1 = 134.4$  et  $64.7$  s. La température initiale est  $y_0 = 18.8$  °C. L'évolution de l'amplitude du gradient de température, obtenue en soustrayant la température côté froid à celle côté chaud, est visible sur la figure III.22. Pour cet essai, le gradient maximum obtenu est de  $3.3$ °.

Cette performance est très modeste. Il y a plusieurs pistes à étudier pour comprendre son origine. Une cause possible peut être la mauvaise circulation de l'eau à travers l'empilement des plaques. Le gadolinium est un matériau très malléable. A cause de cela, il est difficile d'avoir des plaques parfaitement planes. Ainsi, vu le très faible espace qu'il est censé y avoir entre deux plaques, un petit défaut de planéité peut empêcher l'eau de circuler correctement et de manière uniforme à travers le bloc actif. Si les échanges thermiques sont détériorés, ce sont les performances générales du système qui sont réduites.

Une autre piste peut être une mauvaise adéquation entre le volume d'eau contenu dans le circuit hydraulique et la masse de matériau actif. En effet, il y a une longueur minimale de tuyau qu'on ne peut réduire pour former le circuit hydraulique. Toute la partie passant par la pompe et les électrovannes constitue un volume seuil que l'on peut difficilement diminuer. Ainsi, Il est possible qu'en faisant fonctionner le système avec un seul bloc actif, celui-ci n'ait pas la puissance suffisante pour créer un gradient important. La majeure partie de la puissance est consommée dans ce volume d'eau de sorte que seul un faible gradient parvient à être entretenu. Cependant, ajouter les 3 blocs actifs restant n'augmentera pas beaucoup le volume total du circuit hydraulique. On peut ainsi espérer un gradient plus significatif avec cet apport de puissance supplémentaire.

Il peut y avoir d'autres explications possibles qui sont aujourd'hui à l'étude au laboratoire. Malheureusement, la réalisation de ce dispositif a demandé plus de temps que nous le pensions initialement. Ainsi, il ne m'a pas été possible d'aller plus loin. Mais, maintenant que le dispositif est en état de marche, un travail complet sur l'étude de son fonctionnement va pouvoir être effectué.

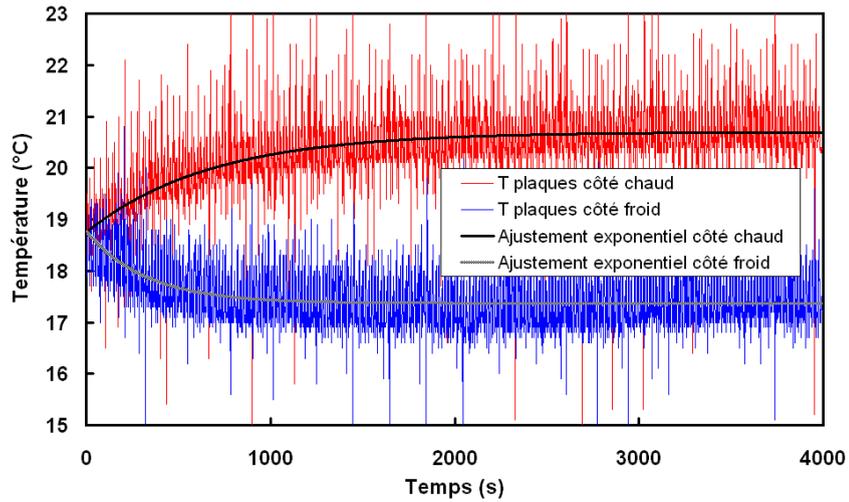


FIGURE III.21 – Exemple d'essai du prototype. Evolution de la température aux extrémités des plaques de gadolinium.

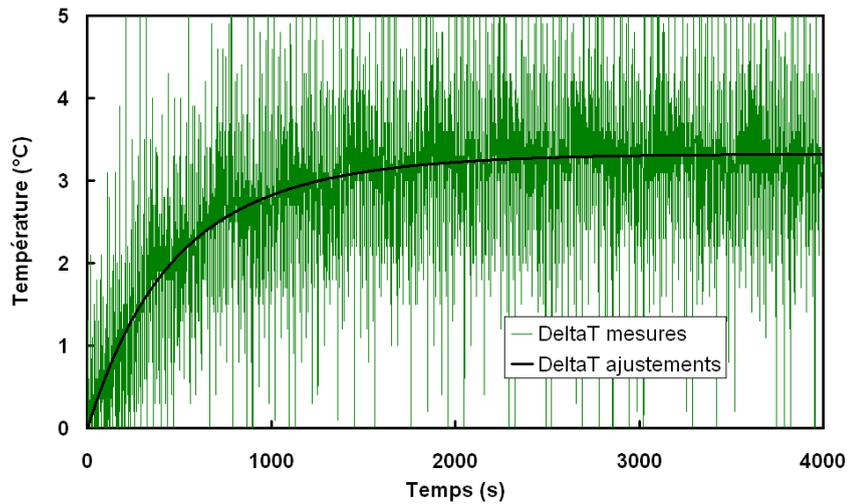


FIGURE III.22 – Exemple d'essai du prototype. Evolution de l'amplitude du gradient de température dans les plaques.

### III.6 Conclusion

Le prototype dont il est question dans ce chapitre, nous a permis de forger une première expérience sur un système complet de réfrigération magnétique. De nombreuses difficultés scientifiques, techniques et pratiques se sont révélées au fil de sa réalisation.

La modélisation de ces systèmes met à rude épreuve les outils informatiques existants. En dehors des problèmes de la taille des données traitées vu les dimensions relatives du système, on a vu le problème lié au couplage des phénomènes magnétiques et thermiques. La température de fonctionnement influe beaucoup sur les grandeurs obtenues par les simulations comme l'induction dans le matériau ou le couple, par la dépendance de la perméabilité magnétique du matériau actif avec la température. Or, représenter le gradient thermique qui s'établit dans le matériau actif lors du fonctionnement du système n'était pas faisable avec la version du logiciel Flux<sup>®</sup> utilisé. En revanche, la prochaine version le permettra en offrant la possibilité de définir une perméabilité qui sera dépendante d'une ou des variables d'espace. L'optimisation de l'agencement des systèmes n'a pas été traitée ici. Cela a été vu en parallèle par la thèse de Housseem Bouchekara. Cependant, les informations tirées des profils de l'induction dans le matériau actif présentés dans ce chapitre ont montré qu'un autre critère d'optimisation, qui est celui de la forme des blocs actifs, sera à prendre en compte pour les prochains dispositifs développés afin d'utiliser au mieux l'ensemble du matériau au cours des cycles.

Le travail sur ce prototype a également montré les difficultés sur le plan du montage mécanique. Le but étant d'avoir une variation de champ la plus forte possible, cela entraîne des variations de forces de grandes amplitudes.

Finalement, les premiers essais du système ont pu être réalisés dernièrement. Bien qu'en dessous des performances prévues, ils ont confirmé un fonctionnement général correct et vont maintenant ouvrir la voie à de nombreux tests pour trouver les paramètres optimaux.

## Chapitre IV

---

# Réalisation d'un dispositif de test de matériaux magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique

### SOMMAIRE

---

IV.1 INTRODUCTION . . . . .	92
IV.2 PRINCIPE GÉNÉRAL DU DISPOSITIF . . . . .	92
IV.3 ÉTUDE MAGNÉTIQUE PAR ÉLÉMENTS FINIS . . . . .	98
IV.4 CONCEPTION ET RÉALISATION PRATIQUE DU DISPOSITIF . . . . .	104
IV.4.a Conception et agencement général . . . . .	104
IV.4.b Partie principale : source de champ et cylindre central . . . . .	107
IV.4.c Instrumentation . . . . .	109
IV.5 PREMIERS ESSAIS DU DISPOSITIF . . . . .	111
IV.6 CONCLUSION . . . . .	116

---

## IV.1 Introduction

Fort de l'expérience acquise sur le précédent système développé au chapitre III, nous avons la possibilité de nous lancer dans la réalisation d'un nouveau prototype de réfrigération. Le but aurait cette fois été de chercher à optimiser non plus uniquement les aspects magnétiques mais aussi les autres aspects : forme des blocs actifs, contraintes mécaniques. Le but final étant les performances en terme de réfrigération.

Mais, un autre besoin est ressorti grâce au travail effectué en parallèle sur les matériaux magnétocaloriques. Il nous est paru judicieux de travailler sur un moyen de tester différents matériaux de façon simple et fiable. Pour être performant, un système de réfrigération magnétique nécessite un matériau actif lui-même performant du point de vue de ses propriétés magnétocaloriques et en quantité suffisante pour fournir la puissance adaptée à la charge thermique que l'on applique au système. Le seul matériau réellement utilisable en ce moment reste le gadolinium. Ces performances sont correctes et il est facilement disponible. Par contre, sa disponibilité en grande quantité industrielles est son principal problème. C'est pourquoi, un important travail de recherche est fait pour proposer de nouveaux matériaux actifs. Leurs différentes propriétés physiques sont étudiées mais, il est ensuite nécessaire de tester ces matériaux en situation de réfrigération pour étudier leur comportement selon leur nature, leur qualité, leur forme (plaques, poudre, billes...).

La première partie de ce chapitre explique le principe et la conception de ce nouveau dispositif cherchant à répondre à ce besoin. La modélisation magnétique qui a été faite pour aider à la conception est ensuite exposée. La troisième partie montre la réalisation pratique de ce système jusqu'aux premiers tests présentés dans la dernière partie.

Cette étude a été menée dans le cadre du projet "froid magnétique" du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS, actuellement en cours.

## IV.2 Principe général du dispositif

Le but est de faire un système intermédiaire entre un dispositif de mesure de l'EMC et un système de réfrigération. Une fois les propriétés intrinsèques d'un matériaux connues, comme celles présentées pour la famille des  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$  au chapitre II, l'étape suivante consiste à étudier leur comportement comme matériau actif pour la réfrigération magnétique.

De nombreux facteurs peuvent influencer ce comportement. Parmi les plus importants, il y a leur forme. D'une part, du point de vue magnétique par l'effet du champ démagnétisant qui peut réduire de façon importante l'aimantation du matériau. D'autre part, du point de vue des échanges thermiques qui ne se feront pas aussi facilement sur un bloc épais que sur un milieu poreux présentant une surface d'échange très importante. La mise en œuvre des

matériaux est également un facteur pouvant avoir une forte influence. Certains matériaux s'obtiennent plus facilement sous forme de poudre. Ainsi, pour en faire des plaques, par exemple, plusieurs méthodes sont possibles comme le compactage, le frittage, le mélange avec une résine... Ces méthodes peuvent influencer directement les propriétés physiques intrinsèques ou apparentes du matériau.

Au delà du matériau lui-même, des aspects du cycle sont à étudier : fréquence, débit, synchronisation entre les phases d'aimantation / désaimantation et les phases d'écoulement du fluide...

**Choix de la structure.** Il y a donc de nombreux paramètres à étudier ce qui représente beaucoup de tests. Le dispositif de test doit alors être le plus simple possible. Ainsi, par opposition au prototype présenté au chapitre précédent, un système avec un seul bloc actif est préférable et, de plus, bien que ce prototype ait été fait de façon modulaire, les fourreaux s'enlevant facilement ce qui permettrait d'utiliser d'autres matériaux, le problème de la quantité de matériau se pose. Pour réellement tester plusieurs matériaux de façon simple, il faut que ce soit en petite quantité. En laboratoire, de quelques grammes à quelques dizaines de grammes sont élaborés habituellement pour faire les études et les caractérisations. L'élaboration d'un composé jusqu'à quelques centaines de grammes en une seule fois reste faisable à l'échelle du laboratoire. Au delà, c'est un travail de R&D à part entière que de produire plusieurs kilogrammes d'un matériau. Il apparaît donc indispensable d'utiliser pour cela un dispositif pouvant contenir de l'ordre de la centaine de grammes de matériau actif. Cependant, comme on l'a vu plus haut, on veut pouvoir étudier plusieurs formes de matériaux et que le système permette d'établir un cycle de réfrigération comme le cycle AMR. On ne peut donc pas réduire trop le volume du bloc actif.

La géométrie du premier système développé au G2Elab (LEG à l'époque) que nous allons décrire ici peut correspondre à ces besoins [93]. Nous avons alors décidé de partir de ce premier dispositif et de faire les (profondes) modifications pour gagner en fiabilité, fidélité, praticité et robustesse.

**Principe.** La source de champ est constituée par un cylindre de Halbach. C'est une structure composée d'aimants permanents créant un champ magnétique intense entièrement confiné, dans le cas idéal, à l'intérieur ou à l'extérieur du cylindre. La figure IV.1 montre le principe des cylindres de Halbach. La direction d'aimantation dans l'épaisseur du cylindre est donnée par l'expression :

$$\overrightarrow{M}(\theta) = M(\sin(k \cdot \theta)\overrightarrow{u}_r - \cos(k \cdot \theta)\overrightarrow{u}_\theta) \quad (\text{IV.1})$$

$M$  étant l'amplitude de l'aimantation des aimants constituant le cylindre. Le paramètre  $k$  détermine le champ résultant. Pour  $k = 2$ , le champ est uniforme à l'intérieur du cylindre et peut être donné par la relation :

$$\vec{H} = M \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) \vec{y} \quad (\text{IV.2})$$

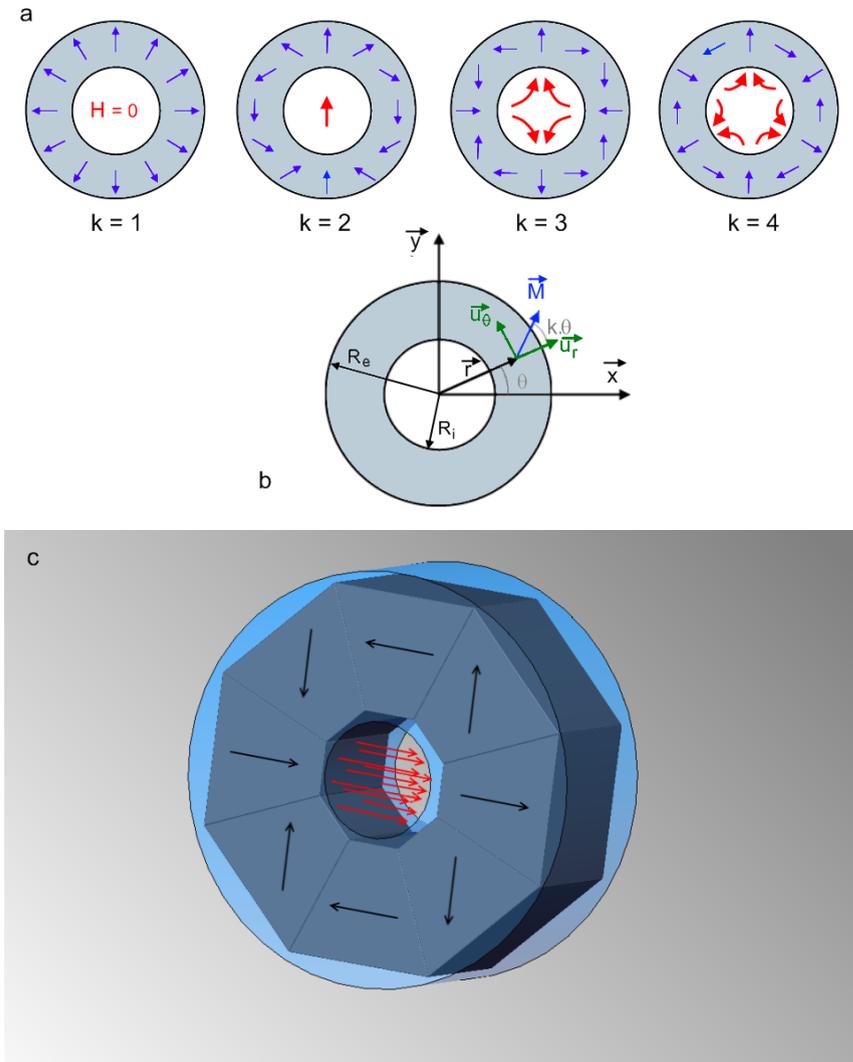


FIGURE IV.1 – Principe des cylindres de Halbach. a) et b) le champ créé à l'intérieur du cylindre dépend du paramètre  $k$  intervenant dans l'équation IV.1. c) exemple d'un cylindre de Halbach à huit secteurs. Il y a  $90^\circ$  entre l'aimantation de deux secteurs successifs (flèches noires). Le champ produit est concentré à l'intérieur du cylindre et est uniforme (flèches rouges).

$R_e$  et  $R_i$  étant les rayons extérieur et intérieur. Selon la valeur de ces dimensions, le

champ créé dans le cylindre peut être supérieur à l'aimantation  $M$  de l'aimant constituant le cylindre. C'est cette configuration que nous utilisons ici. En pratique, le cylindre se constitue en un assemblage de secteurs. La figure IV.1 donne un exemple correspondant à  $k = 2$  pour huit secteurs.

Pour créer des cycles d'aimantation / désaimantation d'un bloc actif à partir de cette structure, il faut un déplacement entre une position où le bloc se trouve dans le cylindre (aimantation) et une position où il se trouve à l'extérieur du cylindre (désaimantation). Plusieurs dispositions sont possibles. Le déplacement peut tout aussi bien être fait par le bloc actif que par l'aimant. Et l'ensemble peut être placé de façon horizontale ou verticale (figure IV.2).

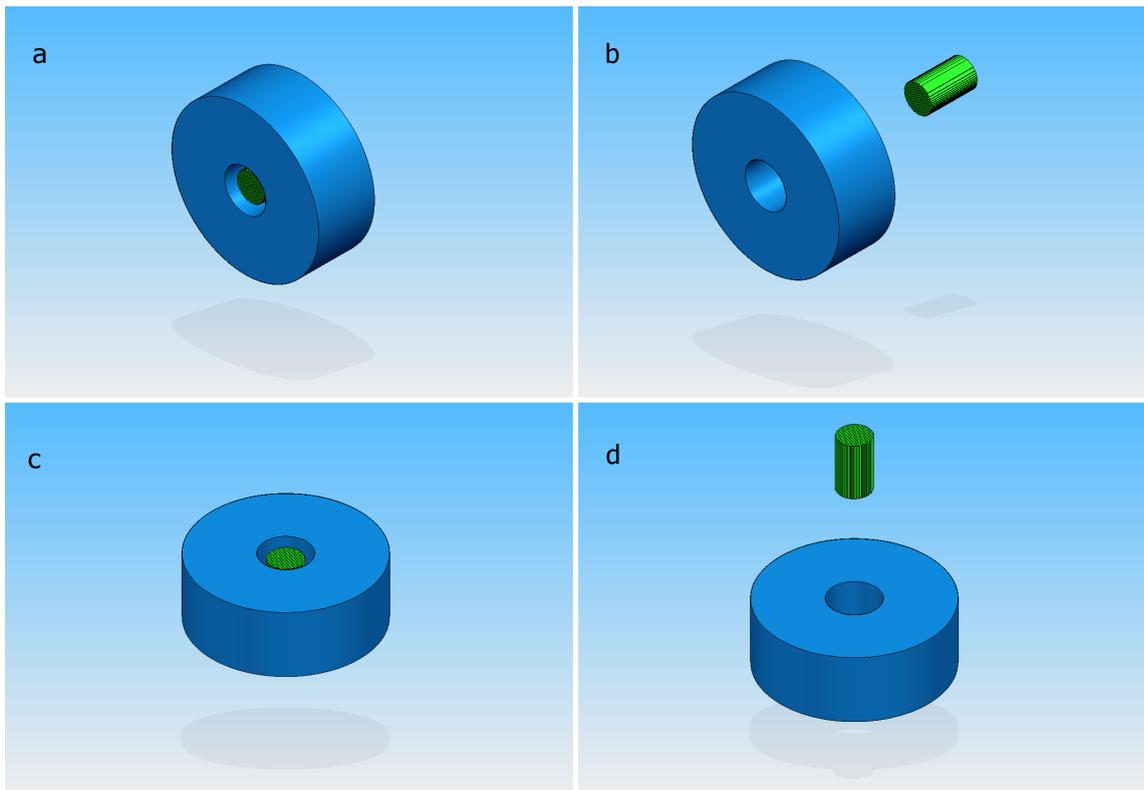


FIGURE IV.2 – Principe des alternances aimantation / désaimantation. a) et c) le bloc actif (petit cylindre vert) est aimanté lorsqu'il se trouve dans l'aimant (cylindre bleu). Ces cycles peuvent se faire à l'horizontale ( $a \rightarrow b$ ) ou à la verticale ( $c \rightarrow d$ ). Le mouvement peut être fait par le bloc actif ou par l'aimant.

La figure IV.3 illustre le principe du cycle complet de fonctionnement du dispositif. En parallèle au cycle magnétique d'aimantation / désaimantation, le cycle hydraulique faisant faire l'aller retour au fluide caloporteur se déroule afin de créer le cycle AMR. Deux pistons déplacent un volume de fluide à travers le bloc actif créant ainsi le gradient thermique.

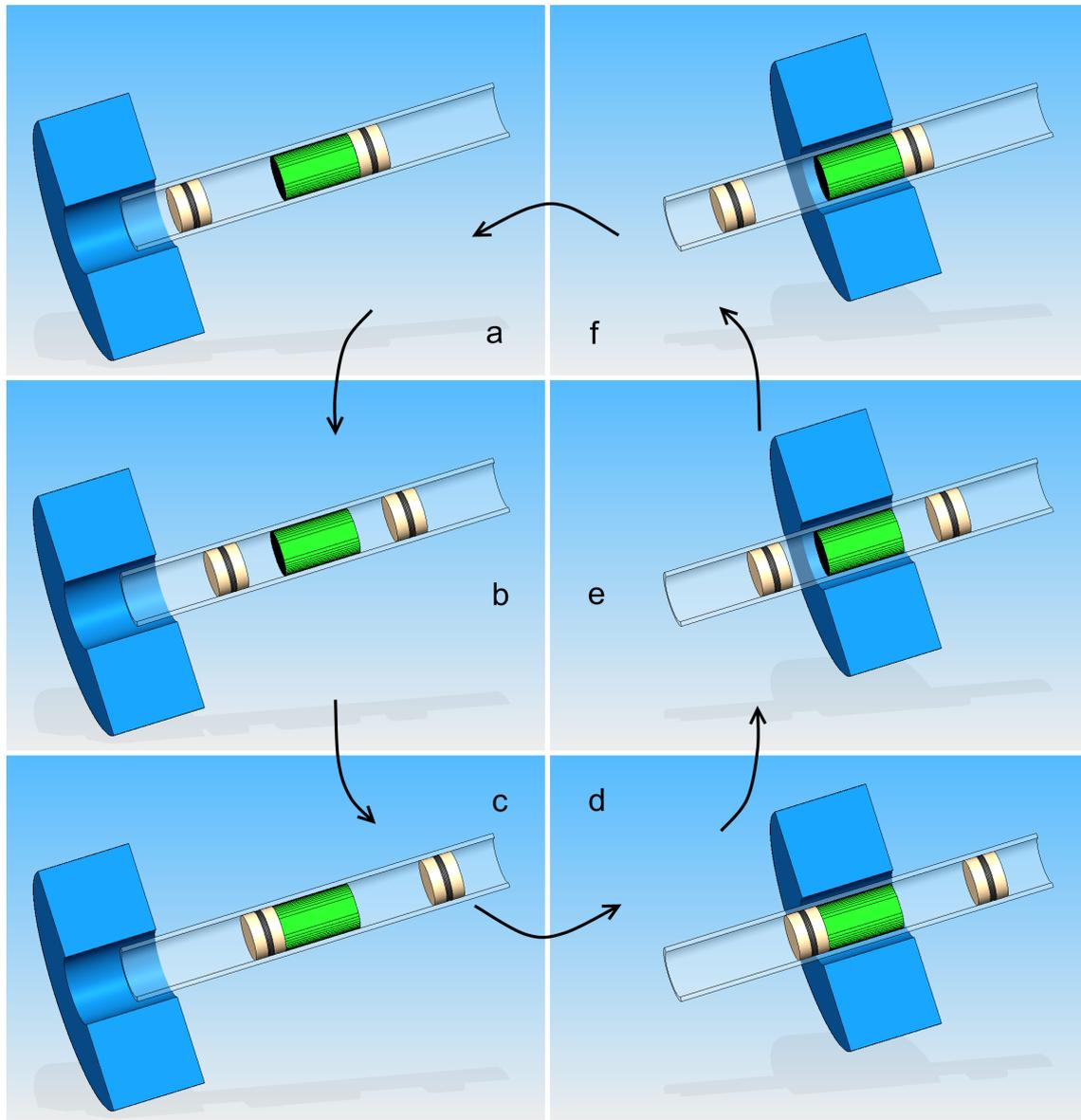


FIGURE IV.3 – Principe du cycle magnétique et hydraulique.

**Le premier dispositif au laboratoire.** Développé en 2003 dans le cadre du DEA de P. Clot, ce dispositif expérimental met en œuvre le cycle AMR avec le principe présenté ci-dessus [93, 97, 27]. La figure IV.4 montre une photo du dispositif où l'on reconnaît le cylindre de Halbach en bleu. Le cylindre passant à travers l'aimant comporte le matériau actif (un empilement de plaques de gadolinium). Il est relié à un vérin pneumatique (sur la gauche de l'image) qui lui permet de faire les allers-retours pour que le matériau actif se retrouve alternativement dans la zone puis hors de la zone de champ magnétique. Le déplacement du fluide à travers les plaques est assuré par deux pistons entraînés par une pompe péristaltique (non visible sur la photo). La synchronisation de la pompe et du vérin, conformément au processus présenté figure IV.3, est assurée par deux automates. Des résultats intéressants ont été obtenus grâce à ce système. Ils ont permis une première validation d'un modèle numérique développé pour étudier le cycle à régénération active. Cependant, la simplicité du système ne permet pas un paramétrage très complet du fonctionnement, limitant les possibilités d'études. D'autre part, la robustesse et la fiabilité ont vite montré leurs limites, ce qui a poussé au développement du nouveau système présenté dans ce chapitre.

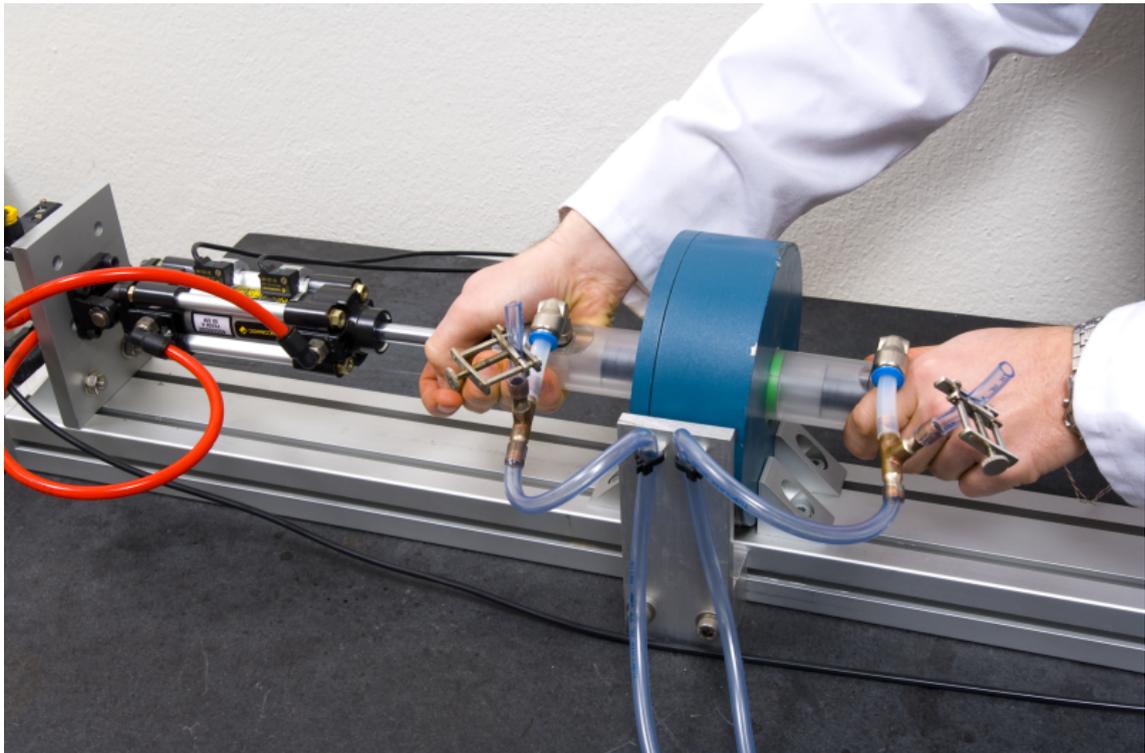


FIGURE IV.4 – Photo du premier démonstrateur développé au G2Elab.

**Besoins.** Le nouveau système étant pensé comme un dispositif de test, l'utilisateur doit pouvoir contrôler un maximum de paramètres du cycle, à savoir la fréquence, la durée et la forme des cycles aimantation /désaimantation, l'amplitude et la forme du débit, la synchronisation des cycles magnétiques et hydrauliques... Le système doit donc comporter des actionneurs facilement paramétrables.

De plus, au vue de l'expérience du premier dispositif, la qualité du fonctionnement est un point essentiel. Elle prime sur les performances. Ainsi, pour que les mesures soient répétables, un bon contrôle des actionneurs est requis de façon à ce que leur fonctionnement soit fidèle aux consignes. La fiabilité du système passe aussi par la robustesse de la structure et de ses composants, notamment des ses actionneurs.

Un autre besoin pour contribuer à la qualité du fonctionnement est la possibilité d'avoir une structure transparente pour voir ce qu'il se passe. Notamment, pendant le remplissage du volume de fluide, cela permettra de contrôler la présence ou non de bulles d'air qui pourraient d'une part, fausser le volume de fluide utilisé et, d'autre part, gêner les échanges thermiques entre le fluide et le matériau actif. Cela permettra aussi de surveiller le bon déplacement du fluide au cours des cycles et éventuellement de pouvoir par la suite étudier l'écoulement du fluide selon sa forme (plaques, billes, poudre...) en utilisant un colorant par exemple.

Ce dispositif a été développé et testé dans un premier temps sur des plaques de gadolinium en tant que matériau de référence.

### IV.3 Etude magnétique par éléments finis

De la même manière que pour le prototype de réfrigération magnétique détaillé au chapitre précédent, une étude magnétique a été faite pour ce nouveau dispositif. La modélisation a été faite par le logiciel Flux<sup>®</sup>. Comme on l'a vu plus haut, nous sommes partis d'une source de champ existante, le cylindre de Halbach. Cela fixe la géométrie du point de vue magnétique. Les dimensions du bloc actif sont limitées par celles de l'aimant et il n'y a pas de culasse à dimensionner. Ce qu'il reste à déterminer est la distance à laquelle le bloc actif va s'éloigner de l'aimant dans la phase de désaimantation. On va, pour cela, évaluer le niveau d'aimantation en fonction de la distance relative entre l'aimant et le bloc actif. L'autre information obtenue de cette étude magnétique sera l'évaluation des contraintes mécaniques.

**Domaine d'étude et géométrie.** Compte tenu de la géométrie du cylindre de Halbach (figure IV.1) et de la direction de déplacement du bloc actif par rapport à celui-ci, il n'est pas possible de faire une étude en 2D. Le système doit donc être modélisé en 3D. La représentation du matériau actif a été simplifiée en la définissant comme un bloc massif,

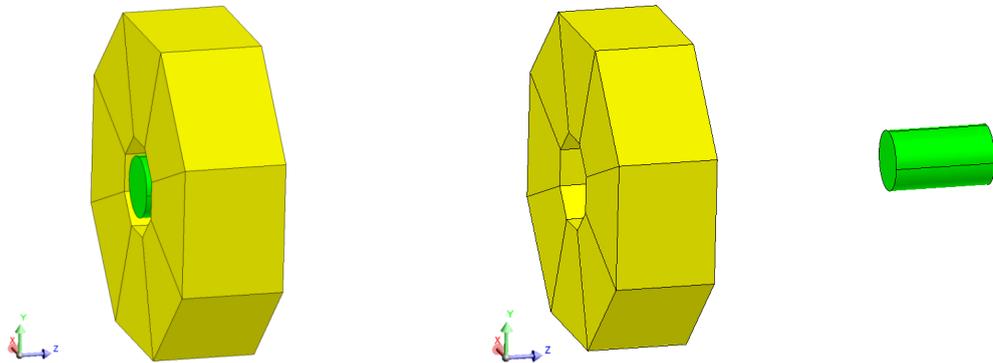


FIGURE IV.5 – Géométrie utilisée pour l'étude magnétique. Elle est représentée ici pour deux positions du bloc actif par rapport à l'aimant :  $z = 0$  mm (à gauche) et  $z = 160$  mm (à droite). La géométrie du cylindre de Halbach correspond à la structure représentée à la figure IV.1 c). Le volume d'air entourant les deux éléments et la boîte infinie ne sont pas représentés.

sans prendre en compte sa géométrie réelle (plaques empilées dans un premier temps). Cette simplification, déjà faite pour la modélisation du chapitre précédent, répond aux mêmes justifications.

La figure IV.5 montre la géométrie représentée. L'étude a été faite en faisant varier la distance relative du matériau et de l'aimant d'une distance  $z = 0$  mm (matériau à l'intérieur de l'aimant) à  $z = 200$  mm. Un volume d'air entoure ces deux éléments. Il est limité par une boîte infinie.

**Le maillage.** La figure IV.6 le montre sur l'aimant et le matériau. Leur géométrie ne se prêtant pas à un maillage avec des éléments parallélépipédiques, un maillage automatique a été fait sur la surface puis extrudé sur le volume. Les dimensions de la géométrie produisent un très grand nombre de mailles. Plus de 850 000 éléments volumiques sont nécessaires pour mailler le domaine à la distance  $z$  maximale<sup>1</sup>.

**Description physique.** Le cylindre de Halbach dont nous disposons produit un champ de 0.8 T. S'agissant d'un aimant commercial, nous n'avons pas accès à la géométrie exacte ni aux propriétés magnétiques des aimants le constituant. Pour reproduire cette induction en son centre d'environ 0.8 T pour des dimensions compatibles avec son encombrement réel, huit blocs d'aimant sont décrits par une induction rémanente  $B_r = 1.05$  T et une

1. Il est à noter que l'application d'un plan de symétrie XZ aurait permis de diviser par deux ce nombre de maille

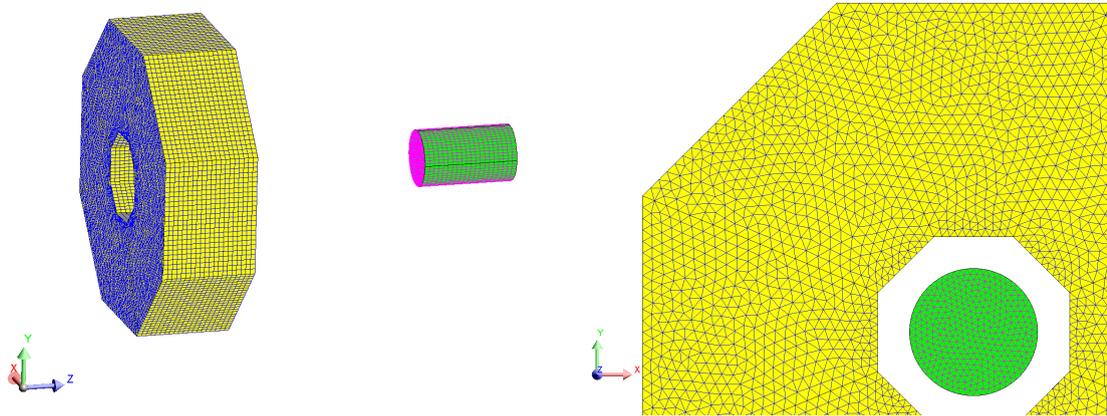


FIGURE IV.6 – Vue du maillage effectué pour la modélisation par éléments finis de l'aimant et du bloc actif (à gauche) et zoom sur ce maillage (à droite). Le maillage sur le volume d'air entourant les deux éléments et la boîte infinie n'est pas représenté.

perméabilité  $\mu_r = 1$ .

Pour le matériau, l'étude est faite avec le gadolinium. Et, de la même manière que pour le système précédent, nous avons choisi de faire cette étude pour différentes températures autour de la température ambiante, à savoir 273, 283, 293, 303 et 313 K. Les mêmes courbes  $B(H)$  que celles de la figure III.7 ont été utilisées pour la description physique du gadolinium.

**Résultats.** La figure IV.7 montre le module de l'induction selon plusieurs points de vue pour 3 positions du matériau actif par rapport à l'aimant. Evidemment, il est aimanté au maximum lorsqu'il se trouve dans l'aimant à  $z = 0$  et son aimantation diminue lorsqu'on l'éloigne. Pour voir l'évolution de l'aimantation du bloc de matériau en fonction de sa distance à l'aimant, la même méthode qu'au chapitre précédent a été utilisée. Par un script, une matrice de 462 points régulièrement répartis a été créée dans le bloc actif. Sur ces points, le module de l'induction est calculé. On peut ainsi obtenir la moyenne, le maximum et le minimum de l'induction à chaque pas de résolution du problème. La moyenne est comparée avec celle obtenue par une autre méthode consistant à intégrer le module de l'induction sur le volume du bloc actif puis de le diviser par ce volume. La figure IV.8 présente la moyenne du module de l'induction en fonction du déplacement pour les différentes températures définies. Son maximum se trouve autour de 1 T lorsque le bloc actif est dans l'aimant à  $z = 0$ . Contrairement à ce qui a été observé pour le prototype décrit précédemment, lorsque le bloc actif se trouve dans sa position d'aimantation maximale, toutes les parties du matériau sont bien aimantées. Les dégradés de la figure IV.7 montrent que dans cette position, le matériau se trouve partout à plus de 0.9 T. La

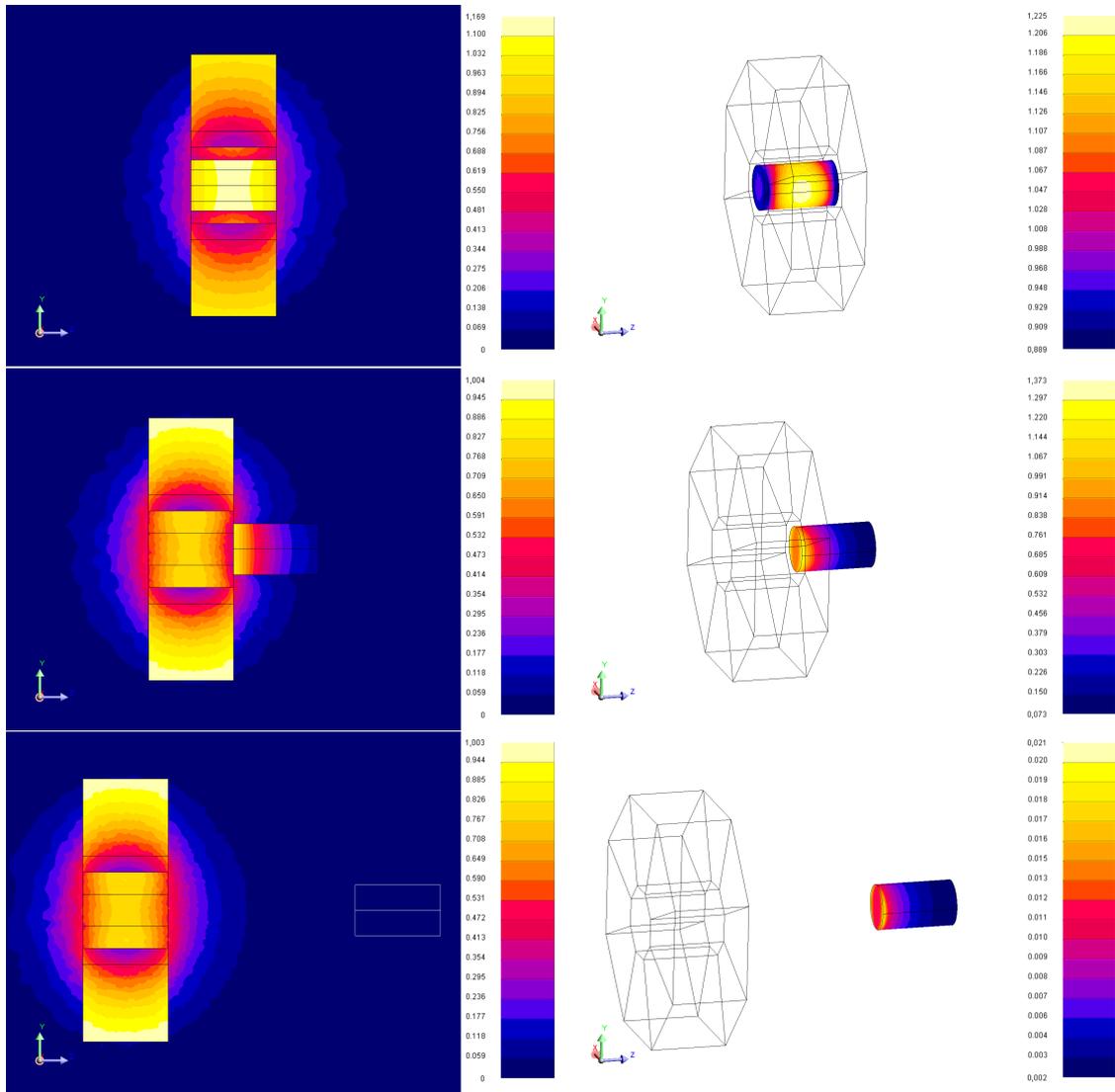


FIGURE IV.7 – Dégradés du module de l'induction rapportés sur un plan de coupe  $yz$  à  $x = 0$  (à gauche) et à la surface du bloc actif (à droite) pour une perméabilité du matériau définie à 293 K et pour trois positions du bloc actif par rapport à l'aimant :  $z = 0$  mm (en haut),  $z = 50$  mm (au milieu) et  $z = 160$  mm (en bas).

figure IV.9 le confirme. Le minimum de l'aimantation à  $z = 0$  déterminé par la matrice de points se trouve à cette même valeur. La figure IV.9 présente également le maximum de l'aimantation en fonction du déplacement. Cela met en évidence le principal point que l'on cherche à déterminer qui est la distance à laquelle le bloc doit être éloigné de l'aimant pour qu'il soit convenablement désaimanté. Sortir simplement le bloc à la lisière de l'aimant ( $z = 50$  mm) n'est pas suffisant. En effet, la structure en cylindre de Halbach concentre le flux magnétique en son sein mais une grande partie est quand même

rayonnée vers l'extérieur. A cette distance, certains points du matériau restent aimantés autour de 1 T. Pour garantir une aimantation inférieure à 0.01 T, ce qui représente 1 % de l'aimantation maximale, une distance de 160 mm est nécessaire.

L'information sur les contraintes mécaniques de ce système est visible sur le dernier graphique (figure IV.10).Elles sont très importantes et, selon la température, peuvent atteindre des valeurs jusqu'à 300 N.

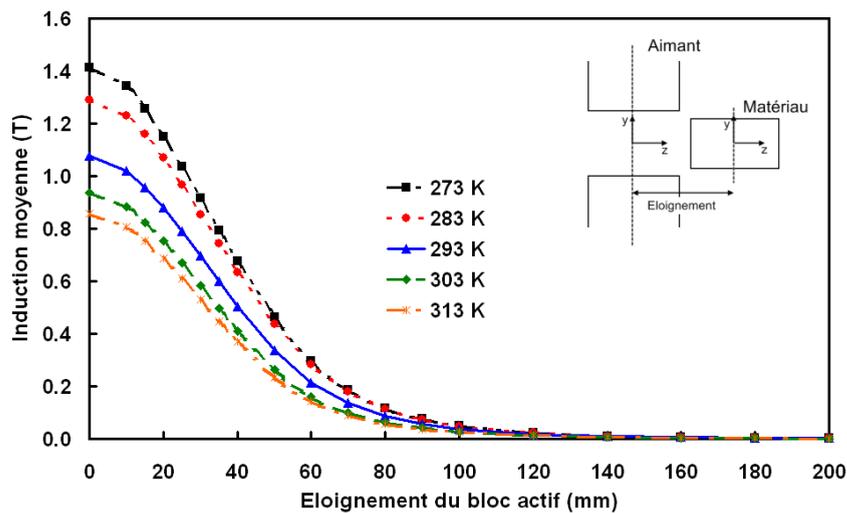


FIGURE IV.8 – Moyenne du module de l'induction du matériau actif lors d'un éloignement jusqu'à 200 mm selon la température du matériau.

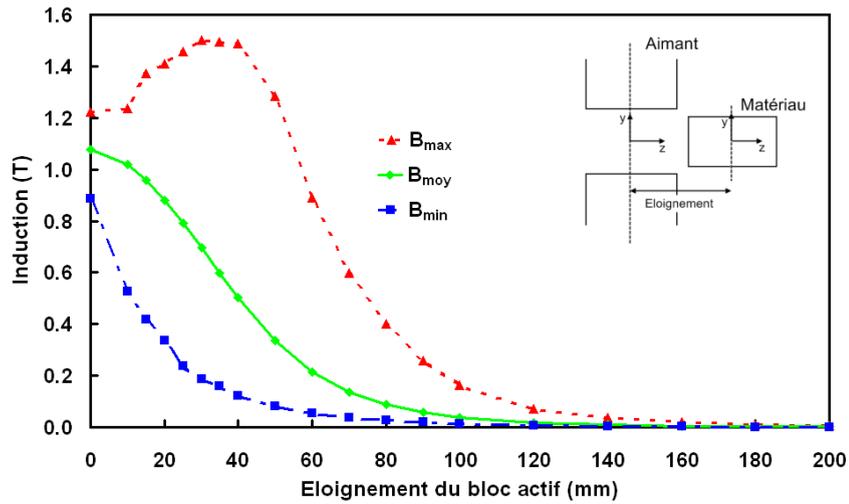


FIGURE IV.9 – Minimum, maximum et moyenne du module de l'induction du matériau actif lors d'un éloignement jusqu'à 200 mm pour une perméabilité du matériau définie à 293 K.

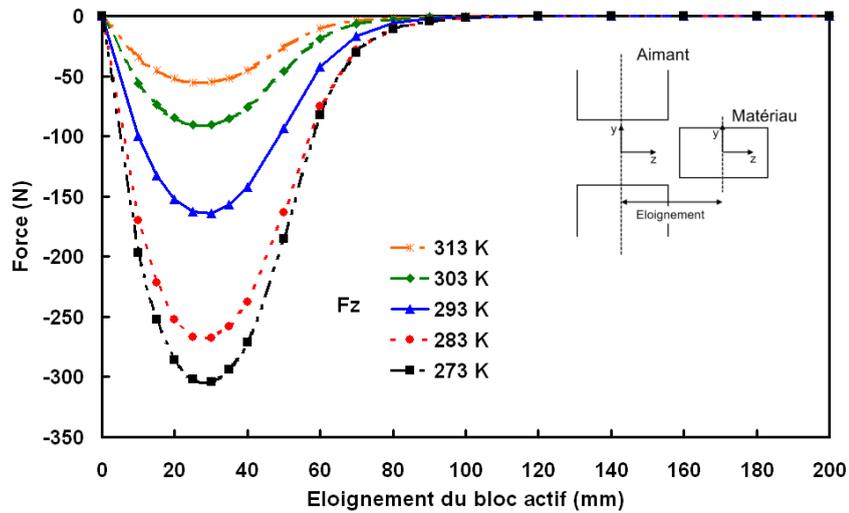


FIGURE IV.10 – Forces sur le bloc de matériau actif lors d'un éloignement jusqu'à 200 mm selon la température du matériau. Seule la composante selon l'axe z est représentée, celles selon x et y étant nulles.

## IV.4 Conception et réalisation pratique du dispositif

L'analyse des besoins et l'étude magnétique développées jusqu'ici ont permis de poursuivre sur la conception puis la réalisation de ce dispositif. Ce travail représente un compromis entre la réponse aux besoins (précision, praticité, fiabilité...) et les autres contraintes inhérentes à la réalisation d'un dispositif, c'est à dire les coûts et les délais principalement. La structure choisie du cylindre de Halbach et du bloc actif en mouvement de translation alternatif ne présente pas du tout un optimum au niveau des contraintes mécaniques (figure IV.10) mais ce n'est pas le but. Le but est d'avoir le système le plus simple possible pour qu'il soit le plus facilement paramétrable. Une solution minimisant ou compensant les forces va dépendre fortement de la nature du matériau et de sa forme au travers de sa perméabilité or, c'est justement ce que l'on veut pouvoir changer. Il est donc difficile, voir impossible, de trouver une structure optimale du point de vue des forces indépendante du bloc actif. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers cette structure très simple.

### IV.4.a Conception et agencement général

L'agencement général a été évoqué à propos de la figure IV.2. Deux questions se posent en premier lieu :

- Qu'est-ce qui se déplace pour créer les alternances aimantation / désaimantation : l'aimant ou le matériau ?
- Dans quel sens se déplacent-ils : à l'horizontale ou à la verticale ?

**Parties en mouvement.** Pour répondre à la première question, nous nous sommes basés sur une observation de notre précédent système. Le cycle magnétique idéal est celui où l'aimantation comme la désaimantation, se font instantanément. Cela se traduit, dans un système réel, par un déplacement assez brutal car aussi rapide que possible. Or, le débit, et donc le déplacement des pistons, est un paramètre important que nous voulons pouvoir maîtriser. Sur notre précédent système, la partie active se déplace. Les chocs produits à chaque fin de course aller et retour se transmettent aux pistons. Sous l'effet de ces chocs, ceux-ci ont tendance à bouger de façon non contrôlée. Le débit est donc lui-même mal contrôlé.

D'autre part, la partie centrale contient le matériau actif, le volume de fluide en mouvement, les pistons et leur actionneur plus le nécessaire pour mesurer l'évolution des températures. Mettre en mouvement tout cet ensemble, qui plus est d'une façon qui peut être brutale, est délicat à réaliser.

Ces deux arguments nous ont amenés à considérer une solution où l'aimant se déplace.

Cela enlève cette fonction à la partie centrale qui est déjà assez complexe et lui évite les chocs qui pourraient être préjudiciables à son fonctionnement ou à ses composants.

Cependant, cela engendre de fait une autre difficulté qui est de déplacer la masse importante que représente l'aimant plus le support dont il aura besoin.

**Orientation du déplacement.** Pour répondre à la deuxième question, nous nous sommes servis de l'expérience acquise sur le prototype détaillé au chapitre précédent et sur les résultats de l'étude magnétique du paragraphe ci-dessus. Sur le prototype, nous avons rencontré de nombreuses difficultés liées aux couples et forces mis en jeu. Leur caractère variable nous a obligé à faire un asservissement pour contrôler la rotation du rotor. Asservissement d'autant plus délicat que la variation est rapide. Pour le dispositif de test, un asservissement est requis d'office. Comme cela a été dit plus haut, nous voulons pouvoir tester sur nos matériaux plusieurs types de cycles magnétiques (quasi-carré, sinusoïdal...). Or, si l'on en croit la figure IV.10, les forces magnétiques peuvent atteindre des valeurs élevées. De plus, leur variation est très rapide et non monotone lorsque l'aimant se rapproche du matériau. L'asservissement sera donc très sollicité en fin de course lors de l'aimantation et en début de course lors de la désaimantation. Dans le cas de cycles quasi-carrés, plus le changement de la charge sur l'actionneur sera brutale, plus il sera dur de stopper la masse à temps.

Le fait de déplacer l'aimant au lieu du matériau joue en notre faveur par l'inertie de sa masse qui aura tendance à atténuer l'effet des variations rapides de force. Et, si ce déplacement se fait à la verticale, l'effet sera encore plus important. Certes, l'actionneur devra être conséquent pour arriver à supporter le poids de l'aimant et de son support mais, la force magnétique étant partiellement compensée par le poids, l'actionneur se trouve être moins sollicité et aura donc plus de réserves dans la zone critique où cette force magnétique agit. Pour justifier ceci, la figure IV.11 compare la force et le travail que devra fournir l'actionneur selon que l'ensemble est orienté à l'horizontale ou à la verticale. La composante dynamique due à l'accélération de la masse de l'aimant et de son support étant identique dans les deux orientations, seule la composante statique est regardée. A l'horizontale, uniquement la force magnétique entre en jeu si on néglige les frottements du déplacement de l'aimant. Les valeurs sont reprises des résultats de l'étude magnétique avec une température du matériau de 293 K. A la verticale, le poids de l'aimant et de son support s'ajoute à la force magnétique. Nous avons ici supposé une masse de 14 kg. Le travail fourni par l'actionneur sur le trajet complet est nettement supérieur pour l'orientation verticale. Mais, jusqu'à  $z = 100$  mm, ce travail est inférieur. Etant moins sollicité, l'actionneur sera plus à même de suivre les consignes malgré les variations importantes de charge. Et, lorsque l'aimant se trouve loin du matériau pour  $z > 100$  mm, il se trouve

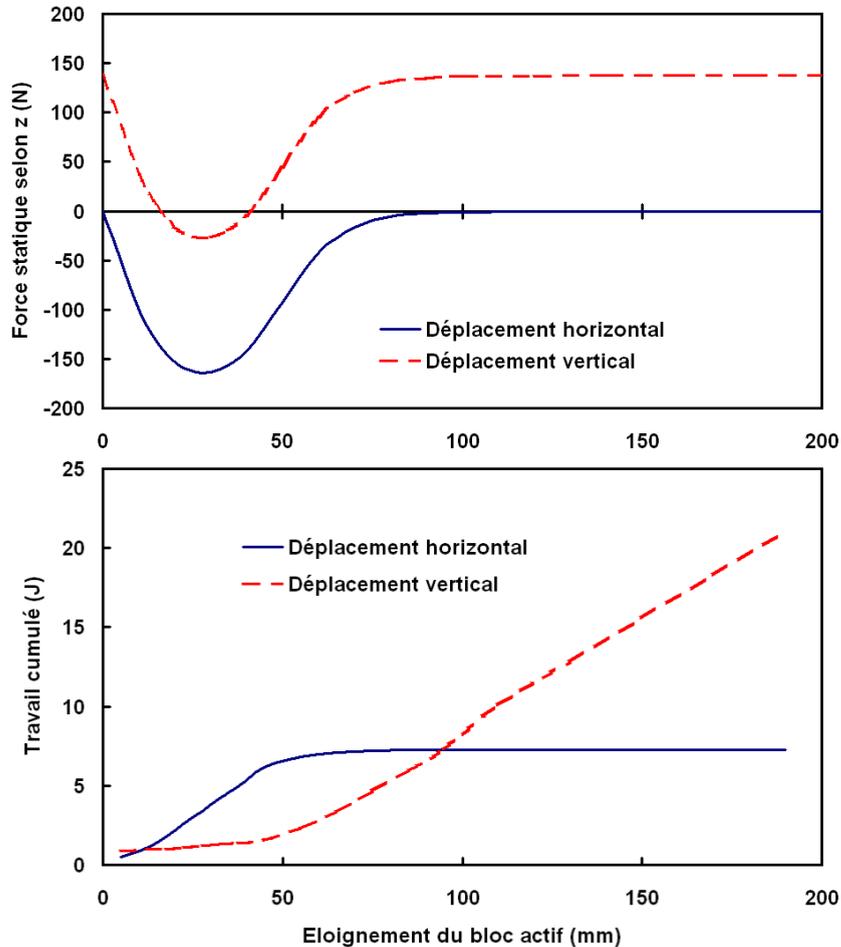
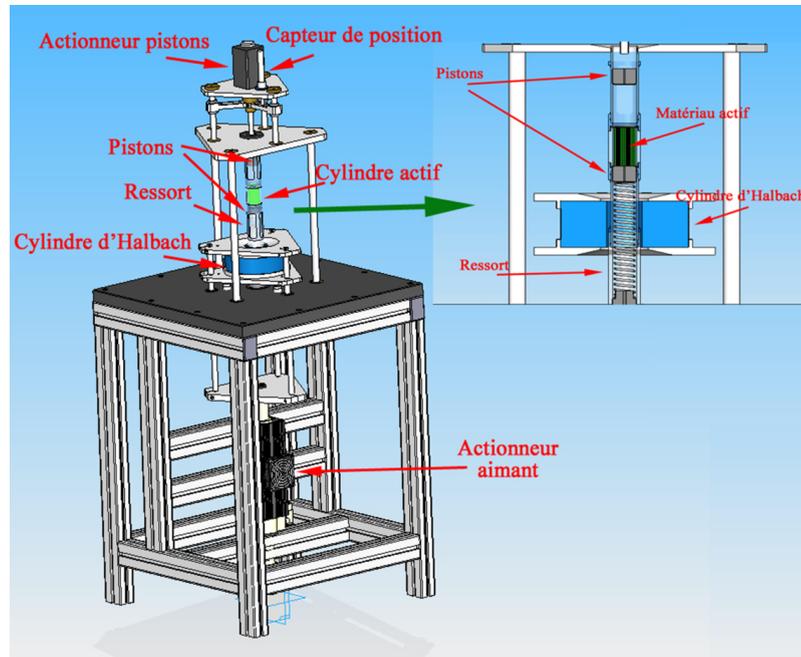


FIGURE IV.11 – Evolution de la force au cours du déplacement selon les calculs à 293 K (en haut) et du travail cumulé à fournir par l'actionneur (en bas).

certes à pleine charge, mais celle-ci reste constante ce qui facilite l'asservissement.

Un autre argument en faveur de la position verticale se situe au niveau du remplissage du volume de fluide caloporteur. Cette étape est toujours délicate pour chasser toutes les bulles d'air emprisonnées dans le bloc actif. Surtout avec des plaques faiblement espacées ou, plus généralement, avec un milieu poreux. Avec une structure verticale, les bulles d'air vont naturellement monter et se trouver au niveau du piston du haut. Elles ne vont donc pas rester coincées dans le bloc actif ce qui perturberait les échanges thermiques.

Ainsi, comme nous ne cherchons pas un optimum du point de vue de la consommation d'énergie en fonctionnement mais que nous privilégions la qualité du fonctionnement, l'orientation verticale du système a été choisie. De plus, cette solution a aussi l'avantage d'avoir un moindre encombrement.

FIGURE IV.12 – *Schema du dispositif complet.*

Il est à noter qu'avec une orientation verticale de la partie active, on peut se poser la question de la convection naturelle dans le fluide. Elle pourrait perturber les échanges thermiques au cours d'un cycle mais, a priori, la durée de ces cycles sera trop courte pour qu'elle pose problème.

Une vue complète du dispositif final est présentée en figure IV.12 (dessin) et IV.13 (photo). Un zoom sur la partie active est présenté en figure IV.14 (dessin) et IV.15 (photo). Les principaux éléments sont détaillés dans les sections suivantes.

#### IV.4.b Partie principale : source de champ et cylindre central

**La source de champ.** Comme cela a été dit plus haut, la source de champ utilisée est un cylindre de Halbach. C'est le même qui était utilisé dans le premier système développé au G2Elab. Il produit un champ de 0.8 T.

Pour le relier à son actionneur, une structure mécanique a été conçue. Les pièces principales ont été faites en aluminium pour ne pas trop alourdir l'ensemble et trois axes en acier de haute précision le guident dans son déplacement vertical. L'ensemble aimant + support pèse environ 14 kg.

**Le cylindre central.** Pour avoir un ensemble transparent, il y a le choix entre le verre et le plexiglass. Les cylindres où les pistons se déplacent, permettant de pousser le volume

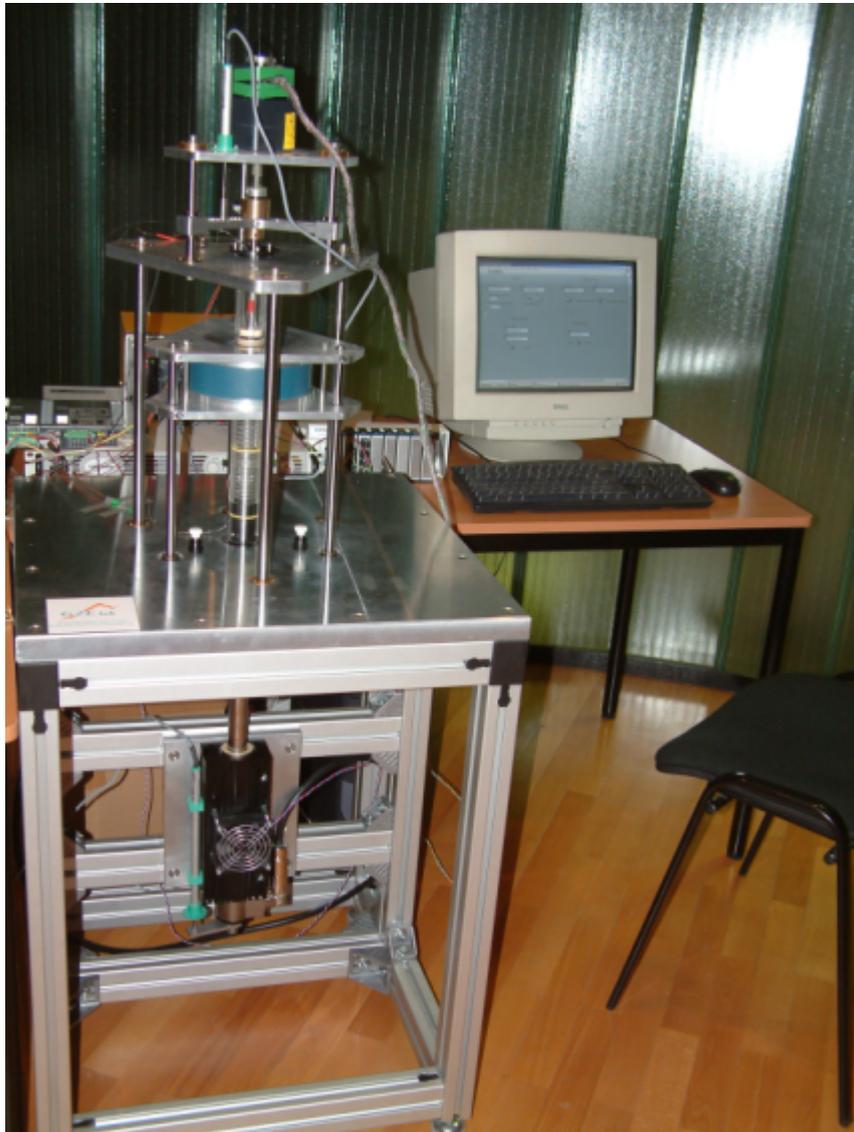


FIGURE IV.13 – Photo du dispositif complet.

de fluide, ont été fait en verre borosilicaté. Cela permet d'avoir un meilleur état de surface que sur une pièce usinée en plexiglass. Ces tubes en verre sont montés sur un support permettant de les relier au cylindre central contenant le matériau actif. Ces pièces là, puisqu'elles n'ont pas à supporter de frottement, sont faites en plexiglass.

Les pistons sont fait en matière plastique pour limiter les fuites thermiques vers l'extérieur. Ils comportent chacun un joint quadrilobes. Ils assurent une bonne étanchéité avec des frottements moindres que les joints torriques.

Le piston du haut est relié à son actionneur par une tige métallique. Le piston du bas, lui, repose sur un ressort de rappel. Lorsque l'actionneur descend, il pousse le piston du

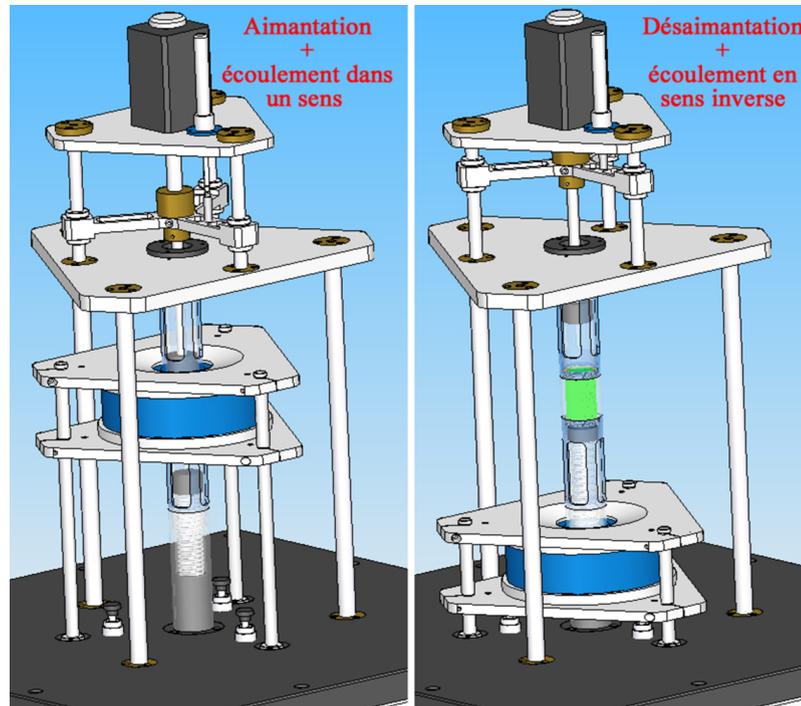


FIGURE IV.14 – Vue de détail du schema du dispositif complet.

haut qui pousse le volume de fluide à travers le bloc actif vers le bas. Ce volume étant incompressible, il pousse lui-même le piston du bas. Lorsque l'actionneur remonte, il tire le piston du haut. Celui du bas est poussé par le ressort de rappel qui pousse en même temps le volume de fluide vers le haut.

Le remplissage se fait à travers les pistons. Un tuyau de faible diamètre (0.8 mm) permet de faire un vide primaire par une pompe manuelle puis d'aspirer le fluide. Par cette méthode, on limite la quantité d'air piégée dans le bloc actif. Après le remplissage, ces tuyaux sont fermés par pincement. le volume d'eau qu'ils contiennent est un volume "mort" puisqu'il ne passera jamais à travers le matériau actif. Mais le faible diamètre des tuyaux permet de négliger ce volume.

#### IV.4.c Instrumentation

L'instrumentation de ce système se compose des deux actionneurs qui ont déjà été évoqués, de mesures de leur position et de mesures de température. La mesure des positions des actionneurs permet de les synchroniser entre eux. Le pilotage est géré par ordinateur.

**Les mesures de température.** Des thermocouples chemisés miniatures de type T sont utilisés pour suivre l'évolution de la température en différents points. Deux thermocouples

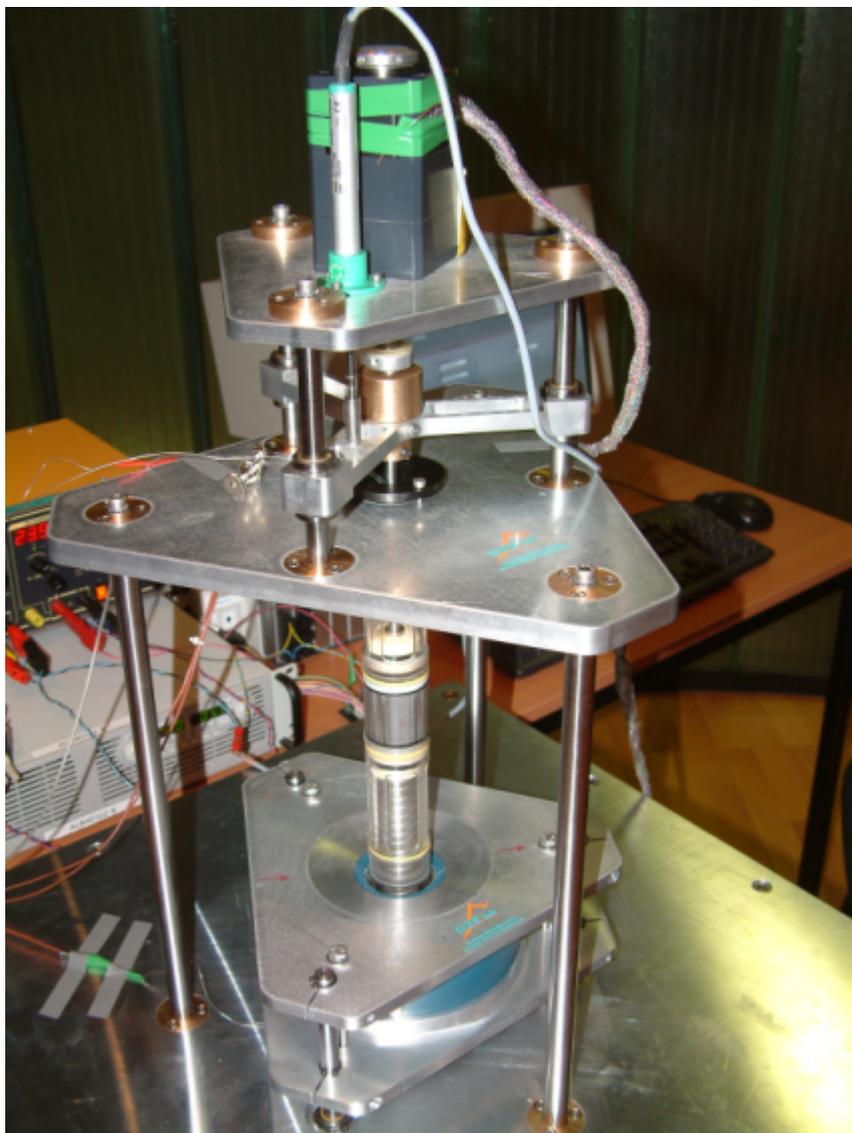


FIGURE IV.15 – Vue de détail de la photo du dispositif complet.

sont positionnés sur les pistons au contact du fluide pour mesurer sa température côté chaud et côté froid. Deux autres thermocouples traversent le cylindre central pour mesurer la température du matériau actif à chacune de ses extrémités. On peut voir ainsi l'évolution du gradient de température dans le matériau et de la quantité de chaleur transmise au fluide.

Les thermocouples sont moins précis que les sondes Pt mais ils sont plus robustes notamment pour l'utilisation dans l'eau. Ils sont également facilement miniaturisables. C'est pourquoi ils ont été préférés.

**Les mesures de position.** Elles sont faites par des capteurs potentiométriques linéaires. Par leur simplicité, ils sont particulièrement robustes. Un capteur est situé sur l'actionneur des pistons et un autre sur l'actionneur de l'aimant. Cette mesure en continu des positions de l'aimant et des pistons permet de synchroniser le fonctionnement des deux actionneurs associés.

**L'actionneur de l'aimant.** C'est un moteur électrique synchrone linéaire qui met en mouvement l'aimant. Il peut développer une force maximale de 572 N et une vitesse maximale de 3 m.s<sup>-1</sup>. Son servo-contrôleur peut être piloté par une interface série sur ordinateur.

**L'actionneur des pistons.** Un moteur pas à pas linéaire à vis est relié aux pistons. Il permet, sur une course maximale de 50 mm, de développer jusqu'à 300 N à 32 mm/s. Son contrôleur nécessite un signal TTL dont la fréquence définit la vitesse du moteur. Ce signal est généré par une carte numérique sur l'ordinateur.

## IV.5 Premiers essais du dispositif

Le dispositif ainsi réalisé a subi ses premiers tests de fonctionnement. La figure IV.16 montre l'exemple d'un essai fait avec un cycle lent pour pouvoir observer le détail du déroulement. On retrouve l'évolution attendue par ce type de système. Dès la mise en fonctionnement, la température entre les deux extrémités des plaques s'écarte. Le gradient s'amplifie peu à peu jusqu'à atteindre sa valeur maximale. Le graphique de droite de la figure IV.16 montre un zoom sur quelques périodes du cycle. On reconnaît bien les étapes du cycles AMR détaillées plus haut :

- Etape 1 : aimantation → brusque augmentation de la température du matériau de  $\Delta T_{ad}$ . Ici environ 1.5 °C.
- Etape 2 : circulation du fluide du côté froid au côté chaud → échanges thermiques.
- Etape 3 : désaimantation → brusque diminution de la température du matériau de  $\Delta T_{ad}$ .
- Etape 4 : circulation du fluide du côté chaud au côté froid → échanges thermiques.

Lors de l'aimantation et de la désaimantation, la brusque variation de champ magnétique crée un pic de bruit dans le signal du thermocouple. Ce bruit sera d'autant plus important que ces variations seront rapides et fréquentes. Mais, comme on l'a vu dans le chapitre précédent à propos des essais sur le prototype de réfrigération où l'on observe le même phénomène, cela ne nous empêche pas de pouvoir analyser les données.

Les figures IV.17 et IV.18 montrent un exemple d'essai effectué avec les paramètres suivants :

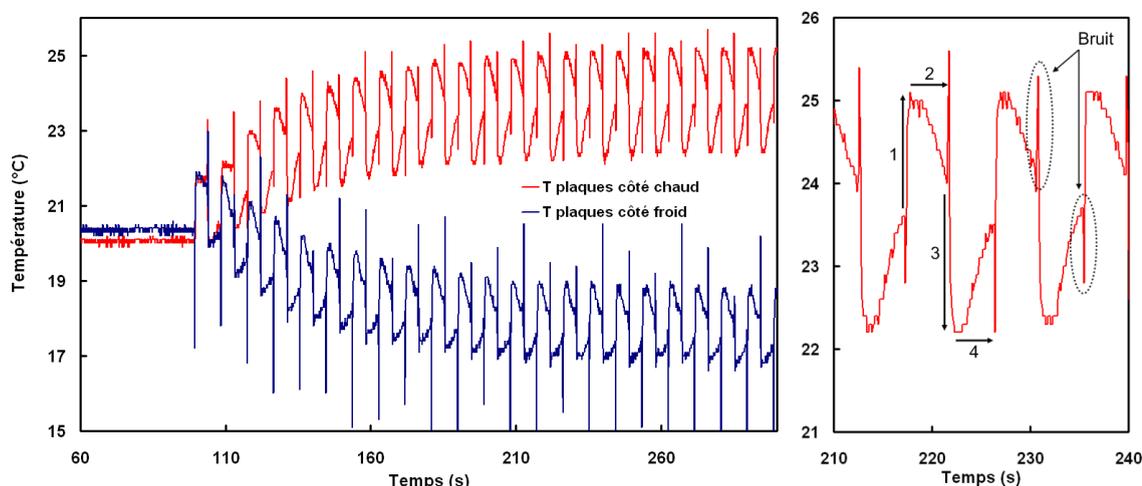


FIGURE IV.16 – Exemple d'évolution de la température aux extrémités des plaques de gadolinium. Un gradient de température se crée rapidement avant d'atteindre une régime permanent. Sur le zoom à droite, on reconnaît les quatre étapes du cycle AMR. 1 : aimantation, 2 : circulation du fluide (échanges de chaleur), 3 : désaimantation, 4 : circulation du fluide.

- volume d'eau déplacé : 1 ml,
- débit :  $3 \text{ ml.s}^{-1}$ ,
- durée de la phase d'écoulement : 500 ms
- temps de montée de l'aimant : 250 ms,
- fréquence : 0.67 Hz,
- course de déplacement de l'aimant : 160 mm (maximale).

La température aux extrémités des plaques (fig. IV.17) et celle de l'eau côté chaud et côté froid (fig. IV.18) évoluent de manière similaire. La température de l'eau met un peu plus de temps que celle des plaques pour atteindre l'équilibre. La mesure de la température de l'eau côté froid est beaucoup moins bruitée que les autres car, celui-ci étant situé en haut du dispositif, le thermocouple correspondant voit une variation de champ beaucoup moins importante que les autres thermocouples qui, eux, traversent l'aimant à chaque cycle.

Comme pour les essais avec le prototype du chapitre précédent, ces données s'ajustent bien sur une fonction exponentielle. Les courbes en noir sur les figures IV.17 et IV.18 sont le résultat de l'ajustement, sur les mesures, de la fonction :

$$y = y_0 + A_1 \cdot (1 - \exp(-x/t_1)) \quad (\text{IV.3})$$

Pour les plaques, les paramètres, respectivement pour le côté chaud et le côté froid sont les suivants :  $A_1 = 3.3$  et  $-3.5$  °C,  $t_1 = 76.5$  et  $63.4$  s. Pour l'eau, les paramètres sont :

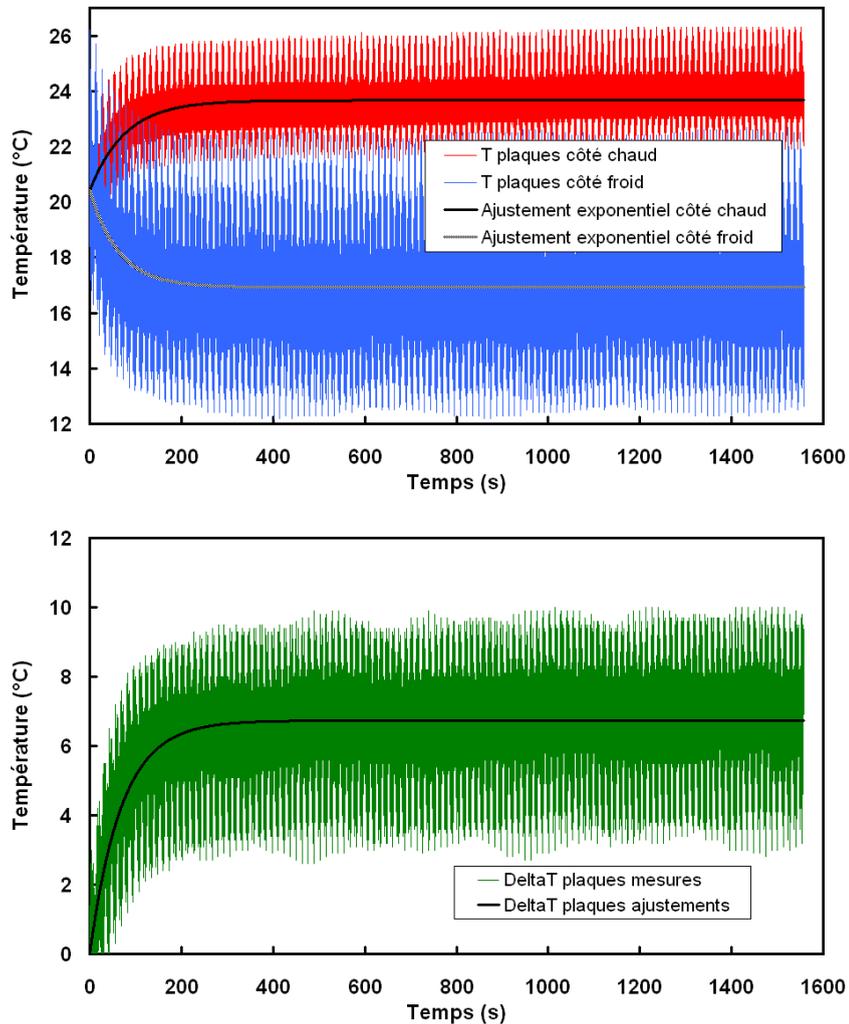


FIGURE IV.17 – Evolution de la température aux extrémités des plaques et de l'amplitude du gradient de température. (voir le texte pour les paramètres de fonctionnement)

$A_1 = 3.7$  et  $-3.9$  °C,  $t_1 = 239.2$  et  $72.0$  s. La température initiale est  $y_0 = 20.4$  °C.

L'amplitude maximale moyenne du gradient de température dans l'eau (7.8 °C) est ici supérieure à celle dans les plaques (7.2 °C). Effectivement, si le cycle AMR est pleinement utilisé, comme il est dit dans le brevet de Barclay et Steyert (voir chapitre 1) le fluide doit sortir à la température  $T_h + \Delta T$  côté chaud et  $T_c$  côté froid, c'est à dire respectivement la température maximale des plaques côté chaud (à la fin de l'étape 1) et la température minimale des plaques côté froid (à la fin de l'étape 4).

Maintenant que le dispositif est réalisé, de nombreux essais vont pouvoir être faits pour étudier les différents paramètres influents. La figure IV.19 donne un exemple de l'influence

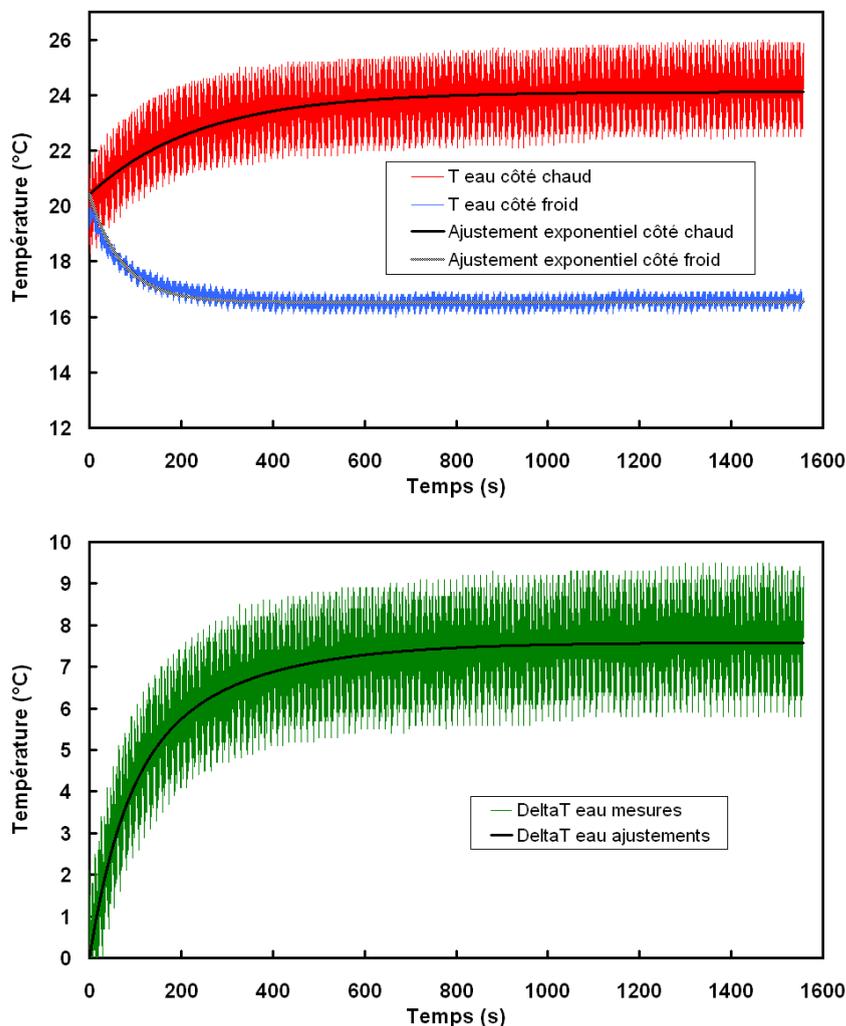


FIGURE IV.18 – Evolution de la température dans les volumes d'eau côté chaud et côté froid et écart de température entre ces deux côtés. (voir le texte pour les paramètres de fonctionnement)

du débit sur l'écart de température obtenu, avec les autres paramètres fixés<sup>2</sup>. L'écart augmente jusqu'à un maximum atteint pour un débit de  $3 \text{ ml.s}^{-1}$ , ce qui correspond à l'exemple précédent, puis diminue autour de  $5 \text{ ml.s}^{-1}$  avant de commencer une légère remontée sur le dernier point à  $6 \text{ ml.s}^{-1}$ . Il y a donc une compétition d'influence entre différents effets qui sont maintenant à déterminer. Ceux-ci peuvent être de deux sortes. Ils peuvent être d'une part relatifs aux paramètres de fonctionnement. Par exemple, lorsque le débit augmente, la fréquence augmente. Il y a alors plus de puissance produite, ce

2. Les autres paramètres sont les mêmes que ceux de l'exemple précédent excepté la fréquence qui change avec le débit puisque le volume est fixé.

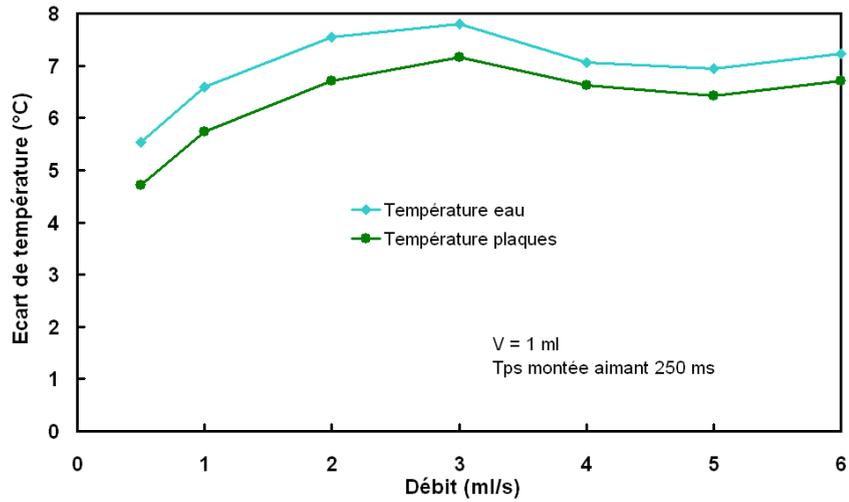


FIGURE IV.19 – Influence du débit sur l'écart de température obtenu pour un jeu de paramètres donnés.

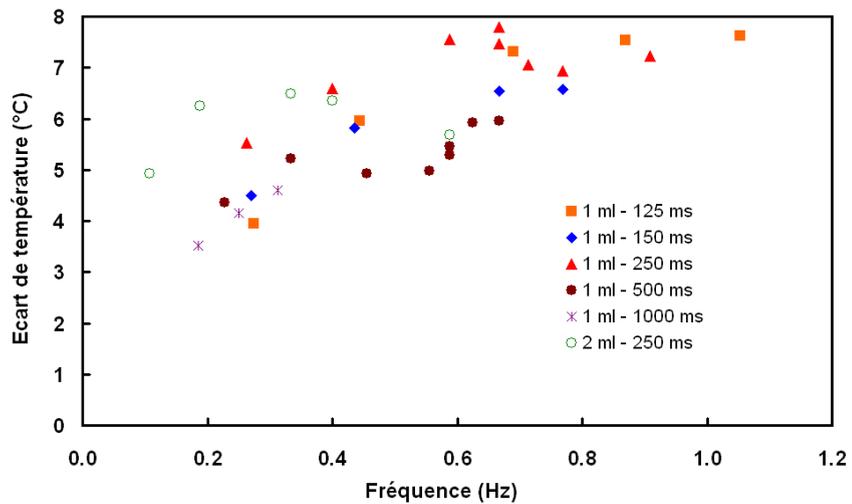


FIGURE IV.20 – Influence de la fréquence, tout autres paramètres confondus.

qui va augmenter le gradient pour un système sans échanges. La figure IV.20 illustre ceci. Tout autre paramètre confondu, lorsque la fréquence augmente on voit globalement une augmentation de l'amplitude du gradient atteint. D'autre part, des facteurs liés au dispositif pratique existent également. Par exemple, à faible débit les périodes du cycle deviennent grandes. Ainsi, les pertes par conduction le long des plaques et celles vers le milieu extérieur deviennent plus importantes.

Beaucoup de paramètres sont maintenant à étudier pour comprendre de manière fine le fonctionnement. De plus, ce dispositif va nous permettre également de travailler sur la modélisation des systèmes de réfrigération magnétique en servant de référence pour la validation de modèles [98, 94, 95].

## IV.6 Conclusion

Le travail mené en parallèle sur les matériaux magnéto-caloriques et sur les systèmes de réfrigération magnétique a débouché sur la réalisation de ce système dédié au test de matériaux dans un cycle de réfrigération magnétique et à l'étude de ce cycle. La structure simple choisie a permis de créer un système robuste et paramétrable. L'expérience acquise par le travail sur le prototype exposé au chapitre précédent nous a aidé dans le développement de ce dispositif. Ainsi, les contraintes de résistance mécanique ou d'étanchéité par exemple ont été intégrées dans la conception.

Les premiers essais réalisés avec du gadolinium ont atteint et dépassé de manière reproductible les performances obtenues avec le premier démonstrateur développé au G2Elab. Malheureusement, le temps a manqué pour boucler la boucle en testant dans ce dispositif les matériaux étudiés et présentés au chapitre I. Le test de nouveaux matériaux devrait pouvoir être fait d'ici peu de temps.

---

## Conclusion générale

Pendant ces trois années de thèse, le travail a été mené en parallèle au sein de deux laboratoires, le G2Elab et l'Institut Néel. L'idée a été de joindre les deux thématiques que sont l'étude de matériaux à effet magnétocalorique et le développement de systèmes de réfrigération magnétique. Pour cela, une famille de composés à effet magnétocalorique géant autour de la température ambiante de formule  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  a été étudiée d'une part et, d'autre part, la réalisation d'un système complet de réfrigération magnétique rotatif à aimants permanents initié par une thèse précédente a été achevée. Enfin, pour relier ces deux thématiques, un dispositif a été réalisé. Il a été pensé dans le but de tester de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique comme matériaux actifs en réfrigération magnétique et pour permettre l'étude des paramètres de fonctionnement influants sur les performances de ces systèmes.

Les composés  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  avec  $0 \leq x \leq 0.20$  étudiés ici présentent un important effet magnétocalorique facilement ajustable autour de la température ambiante en contrôlant la composition. Une transition magnéto-structurale est à l'origine de cet effet magnétocalorique. Pour le composé de départ,  $\text{MnAs}$  ( $x = 0$ ), cela a lieu vers  $40\text{ }^\circ\text{C}$  ( $313\text{ K}$ ). Ses propriétés magnétiques et cristallines ont fait l'objet de nombreuses études depuis sa découverte il y a près d'un siècle. Les substitutions chimiques faites sur le site métallique en remplaçant une partie du manganèse par une portion égale de titane et de vanadium conservent globalement ces propriétés dans la gamme étudiée. Ces composés sont ferromagnétiques en dessous d'une température de Curie  $T_C$  et cristallisent dans une structure hexagonale. A cette température  $T_C$ , une transition intervient ; les composés adoptent alors une structure cristalline orthorhombique paramagnétique. Puis, à une température supérieure, une nouvelle transition intervient ; les composés se trouvent de nouveau dans leur structure hexagonale et restent non magnétiques.

Les caractéristiques de ces matériaux ont été étudiées par différentes méthodes : dif-

fractions des rayons X, diffraction des neutrons, magnétométrie, calculs de structure électronique. Les mesures de diffraction X faites à différentes températures nous ont montré les changements de structures cristallographiques et notamment la contraction importante du volume de la maille à la transition entre les structures de type hexagonal et orthorhombique. La transition d'état magnétique associée à ce changement de structure a été observée par magnétométrie en faisant des mesures de l'évolution de l'aimantation en fonction de la température à faible champ. La température de Curie ainsi déterminée diminue avec l'augmentation du taux de substitution  $x$  depuis environ  $40\text{ }^\circ\text{C}$  pour  $x = 0$  en passant par un minimum autour de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  situé vers  $x = 0.15$ . Les mesures d'aimantation à basse température en fonction du champ ont permis d'obtenir le moment magnétique à saturation pour chacun des échantillons. Un moment magnétique constant à  $3.45\ \mu_B$  en a été déduit sur le manganèse. Cette valeur a été très bien corroborée par les expériences de diffraction de neutrons. Ces dernières ont aussi montré l'orientation de ce moment magnétique (dans un plan perpendiculaire à l'axe cristallographique  $c$ ) et nous ont fourni des valeurs précises de paramètres de maille à basse température. Grâce à ces données, des calculs de structure électronique ont été faits nous montrant une bonne adéquation entre les valeurs des moments magnétiques ainsi déterminés et celles déterminées par mesures magnétiques et diffraction de neutrons. Ils apportent également des informations complémentaires sur la polarisation magnétique du vanadium (dans le même sens que le manganèse) et de l'arsenic (en sens opposé). Enfin, les propriétés magnétocaloriques de ces composés ont été étudiées par mesures magnétiques en appliquant l'équation de Maxwell sur des mesures d'aimantation isothermes en fonction du champ. Les variations d'entropie ainsi obtenues soulèvent des questions sur la pertinence de la méthode et des résultats. En effet, l'interprétation des résultats ainsi obtenus pour certains composés, à savoir de grands pics suivi d'un plateau, ne fait pas l'unanimité dans la communauté scientifique. Comme nous l'avons vu, diverses approches, parfois se contredisant entre elles, sont proposées dans la littérature et la question n'est pas close à l'heure actuelle. Cependant, en plus de l'intérêt sur la compréhension du phénomène, ces composés présentent un potentiel certain pour la réfrigération magnétique avec une capacité de réfrigération importante.

Afin de poursuivre l'étude de ces composés, plusieurs travaux sont envisageables. En plus de la confirmation de l'effet magnétocalorique par d'autres méthodes (mesures directes ou de chaleur spécifique) des caractéristiques comme la perméabilité magnétique, la résistivité électrique ou la conductivité thermique sont des éléments essentiels à connaître pour l'utilisation de ces matériaux en réfrigération magnétique. Plusieurs voies d'optimisation de ces composés sont possibles. Par exemple, induire une texturation permettrait d'atteindre la saturation à un champ plus faible et ainsi d'obtenir un effet

magnétocalorique plus important. D'autres substitutions sur le site du manganèse et/ou de l'arsenic sont également envisageables, notamment dans l'espoir de diminuer l'hystérésis thermique qui demeure élevé ici. Enfin, l'intégration du composé binaire MnAs sur des structures semi-conductrices comme GaAs utilisé en microélectronique étant connue, cela ouvre une voie éventuelle d'utilisation pour les composés qui en dérivent comme  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$ .

Le deuxième volet de ce rapport porte sur les systèmes de réfrigération magnétique.

Un dispositif complet a été réalisé. Sa conception a été effectuée par une thèse précédente. Il présente une structure rotative avec un aimant situé au rotor et le matériau actif situé au stator sous forme de plusieurs blocs. Une culasse en acier permet de refermer le flux magnétique. L'aimant et la disposition des blocs sont faites de manière à ce que le matériau voit une variation d'aimantation au cours de la mise en rotation du système. Un circuit hydraulique est relié aux blocs actifs afin de créer un cycle à régénération active (AMR). La structure a été choisie afin de faciliter la mise en œuvre du système. Ainsi, le stator comporte quatre blocs contenant le matériau actif. De cette manière, ils fonctionnent deux à deux permettant de simplifier la réalisation et la gestion du circuit hydraulique. De même, un système d'électrovannes est utilisé pour faire faire le va-et-vient au fluide à travers le matériau à partir d'une seule pompe unidirectionnelle.

La mise en place d'un système de réfrigération magnétique est complexe car elle demande la prise en considération de multiples paramètres. Ils concernent de nombreux aspects, par exemple : magnétique ( $\mu_0\Delta H$  maximal, champ démagnétisant, courants induits), thermique (échanges de chaleur – durée, amplitude), hydraulique (débit, pertes de charge), mécanique (résistance aux forces et couples, mise en mouvement), pratique (étanchéité, usure). Tout cela impose de trouver des compromis et mène à d'importantes difficultés lorsque certaines contraintes n'ont pas été prises en considération. C'est le premier intérêt de la réalisation de ce prototype. Il nous a permis de révéler un grand nombre de difficultés non soupçonnées auparavant. Afin d'aider à la conception de tels systèmes, leur modélisation est essentielle pour tenter de trouver un optimum parmi tous les paramètres. Les calculs par éléments finis présentés ici montrent la difficulté à représenter fidèlement le dispositif, notamment le gradient thermique, alors que seul l'aspect magnétique est considéré. Ils révèlent également des problèmes d'homogénéité de l'aimantation des blocs actifs au cours des phases des cycles de fonctionnement mettant ainsi le doigt sur un paramètre supplémentaire à prendre en compte.

Bien qu'il soit trop tôt pour discuter des performances du prototype, les premiers essais qui ont pu être faits ont montré un fonctionnement général correct. L'exploitation et la recherche des points de fonctionnement optimaux du système sont en cours et font partie

du cadre d'une nouvelle thèse.

Un second dispositif a été conçu et réalisé durant cette thèse. Contrairement au prototype précédent, celui-ci n'est pas un système de réfrigération magnétique complet mais un dispositif de test. La première idée a été de développer un système permettant l'essai de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique de façon commode et fiable. Ainsi, nous nous sommes basés sur la structure simple du premier démonstrateur développé au G2Elab présentant un mouvement alternatif linéaire avec un champ magnétique produit par des aimants permanents disposés en un cylindre de Halbach. L'agencement général a été profondément modifié et l'estimation des forces mises en jeu, obtenue grâce aux calculs magnétiques par éléments finis, a aidé le dimensionnement de la structure et des actionneurs. Deux pistons poussés par un système moteur + ressort font faire le va-et-vient à un volume de fluide à travers le matériau actif. L'aimant est relié à un moteur linéaire de façon à créer les variations de champ sur le matériau. Le tout est disposé de façon verticale de façon à compenser en partie les forces magnétiques par le poids de l'aimant.

Un important travail de pilotage a été effectué pour permettre une paramétrisation des différentes étapes de fonctionnement. Ainsi, en plus de pouvoir tester différents matériaux, ce système nous permet d'étudier finement les paramètres influents sur les performances obtenues comme le débit, la fréquence, le volume de fluide, etc.

Le temps a manqué pour pouvoir tester les matériaux étudiés durant cette thèse dans ce dispositif mais les premiers essais effectués avec du gadolinium ont atteint les objectifs. Les performances sont plus élevées que dans le démonstrateur initial et cela de façon répétable.

Des améliorations ont d'ores et déjà été envisagées comme l'ajout d'échangeurs. Plusieurs voies d'études sont maintenant programmées. En plus de la nature des matériaux et des jeux de paramètres de fonctionnement, des tests de performances du bloc actif en fonction de sa forme (plaques, poudre...) sont faisables. Enfin, le dispositif permettra de valider la modélisation du cycle et de ses paramètres qui nous aidera à la compréhension des interactions mutuelles de l'ensemble des facteurs.

La thématique fortement multidisciplinaire de l'étude abordée dans cette thèse nécessite une ouverture vers de nombreux domaines et c'est ce qui a guidé le travail effectué.





## **Annexe A**

---

### **Courbes $M(H,T)$ et $-\Delta S(T)$ des composés étudiés**

Cette annexe présente les courbes des mesures d'aimantation isotherme et de variation d'entropie des six composés étudiés.

Les mesures d'aimantation ont été faites sur les magnétomètres présentés au paragraphe II.3.b. La détermination de la variation d'entropie en est déduite par l'équation de Maxwell.

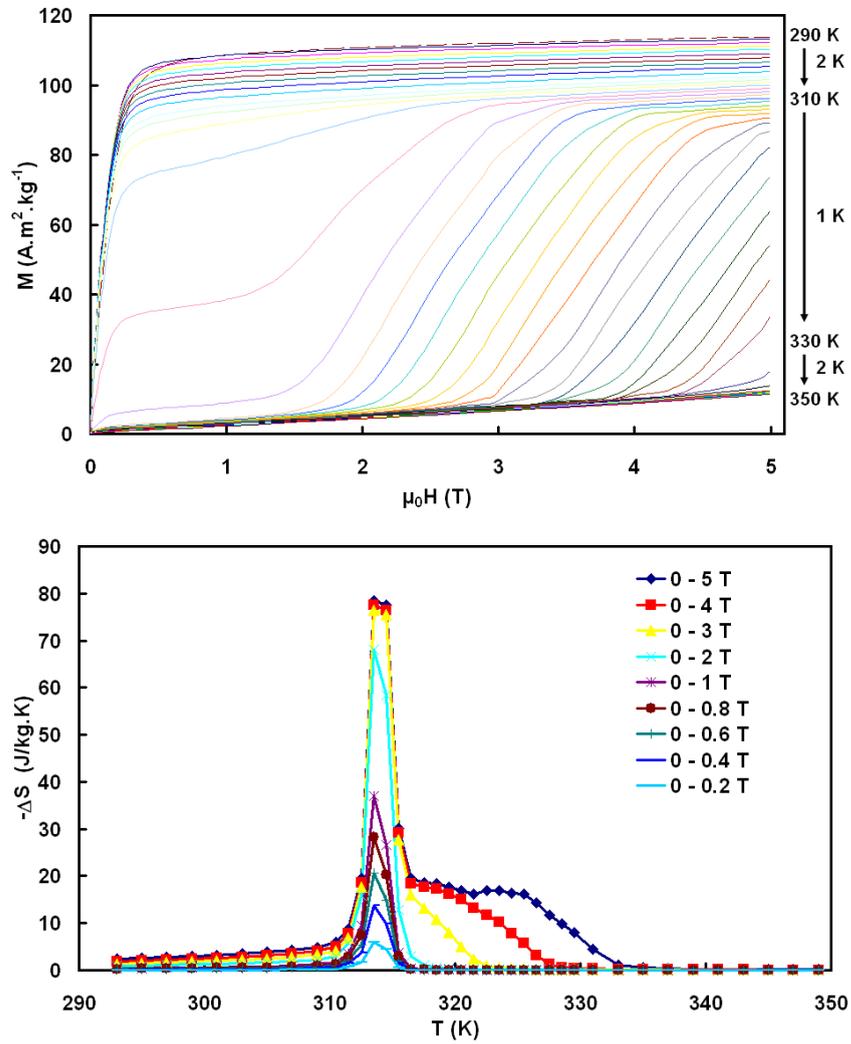


FIGURE A.1 – Aimantation isotherme (en haut) et variation d'entropie (en bas) pour  $\text{MnAs}$  ( $x = 0$ )

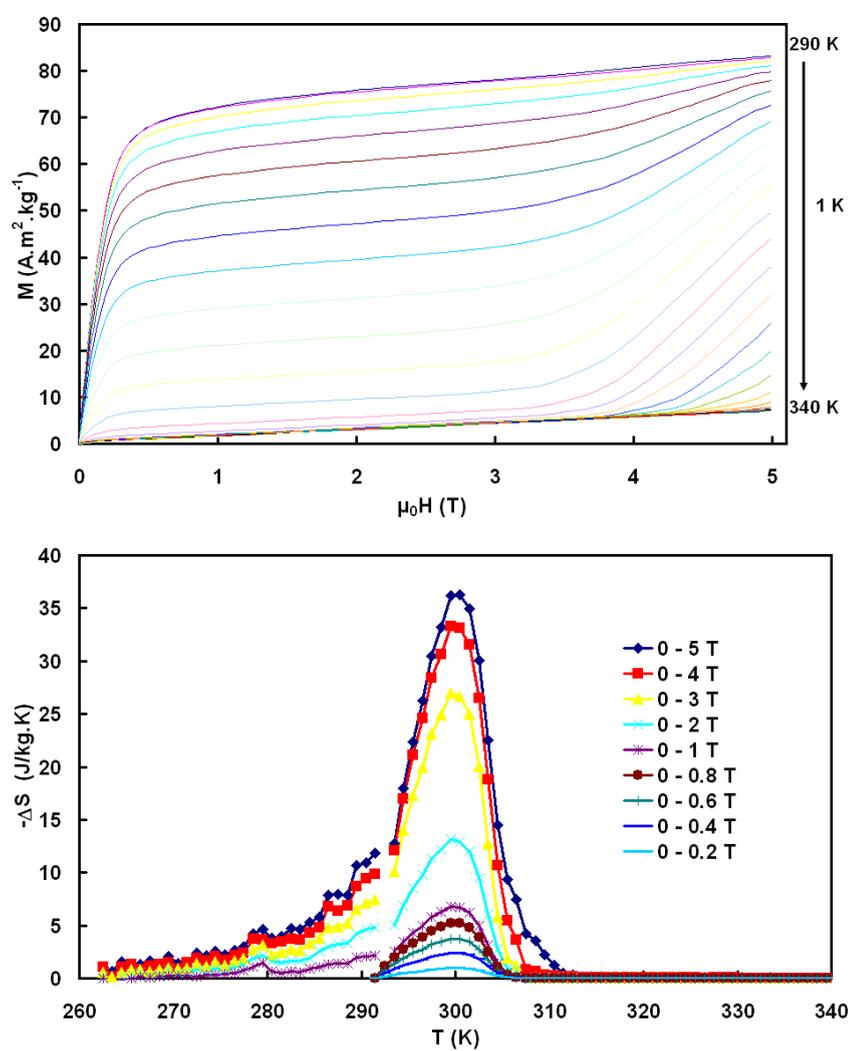


FIGURE A.2 – Aimantation isotherme (en haut) et variation d'entropie (en bas) pour  $\text{Mn}_{0.975}\text{Ti}_{0.0125}\text{V}_{0.0125}\text{As}$  ( $x = 0.025$ )

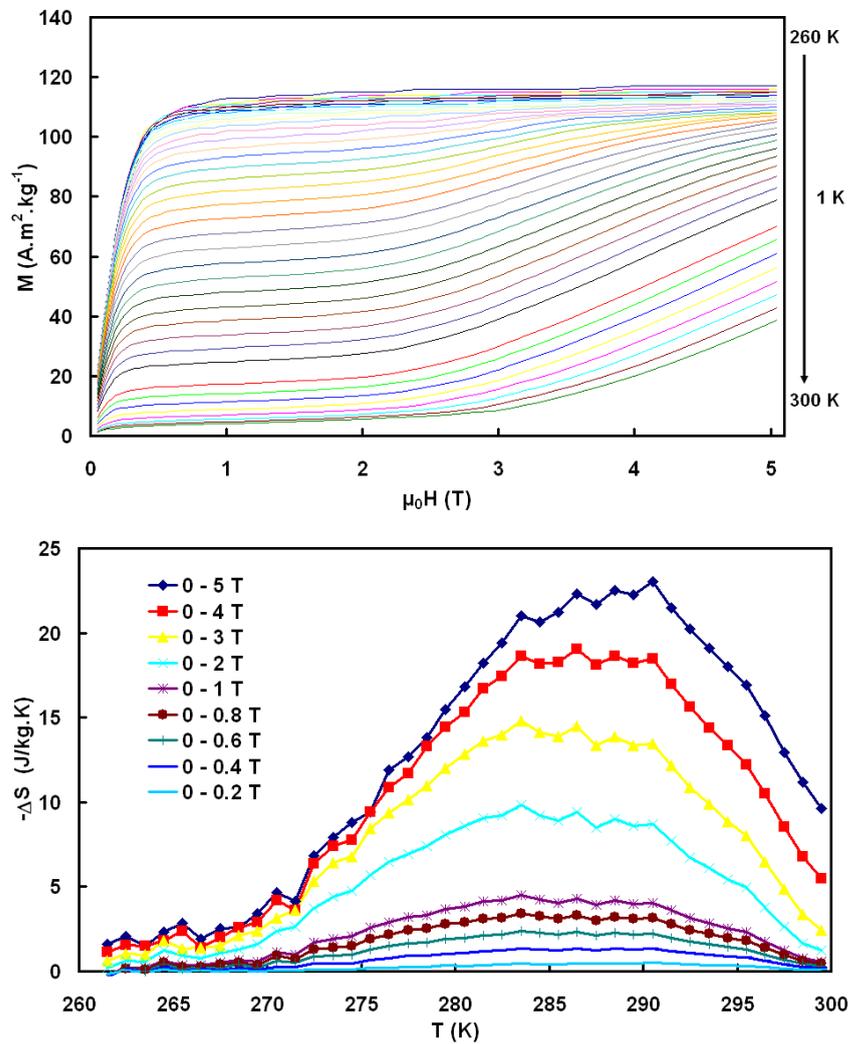


FIGURE A.3 – Aimantation isotherme (en haut) et variation d'entropie (en bas) pour  $\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.025}\text{V}_{0.025}\text{As}$  ( $x = 0.05$ )

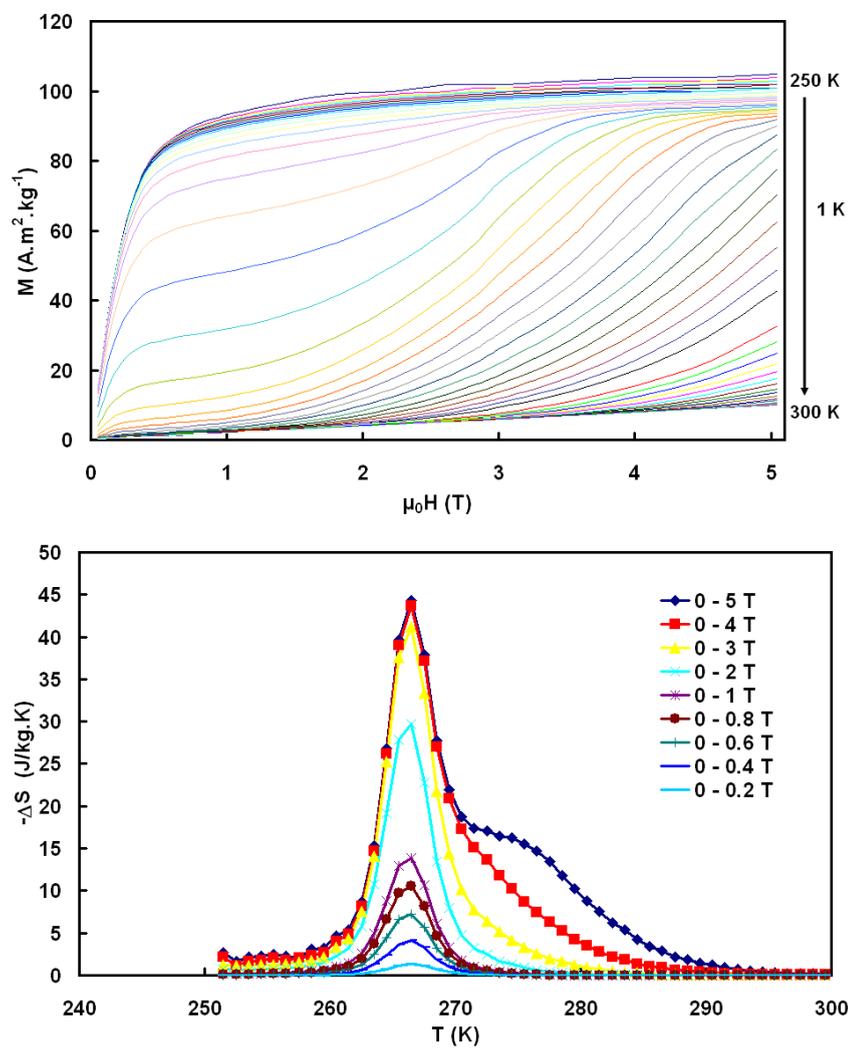


FIGURE A.4 – Aimantation isotherme (en haut) et variation d'entropie (en bas) pour  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{As}$  ( $x = 0.10$ )

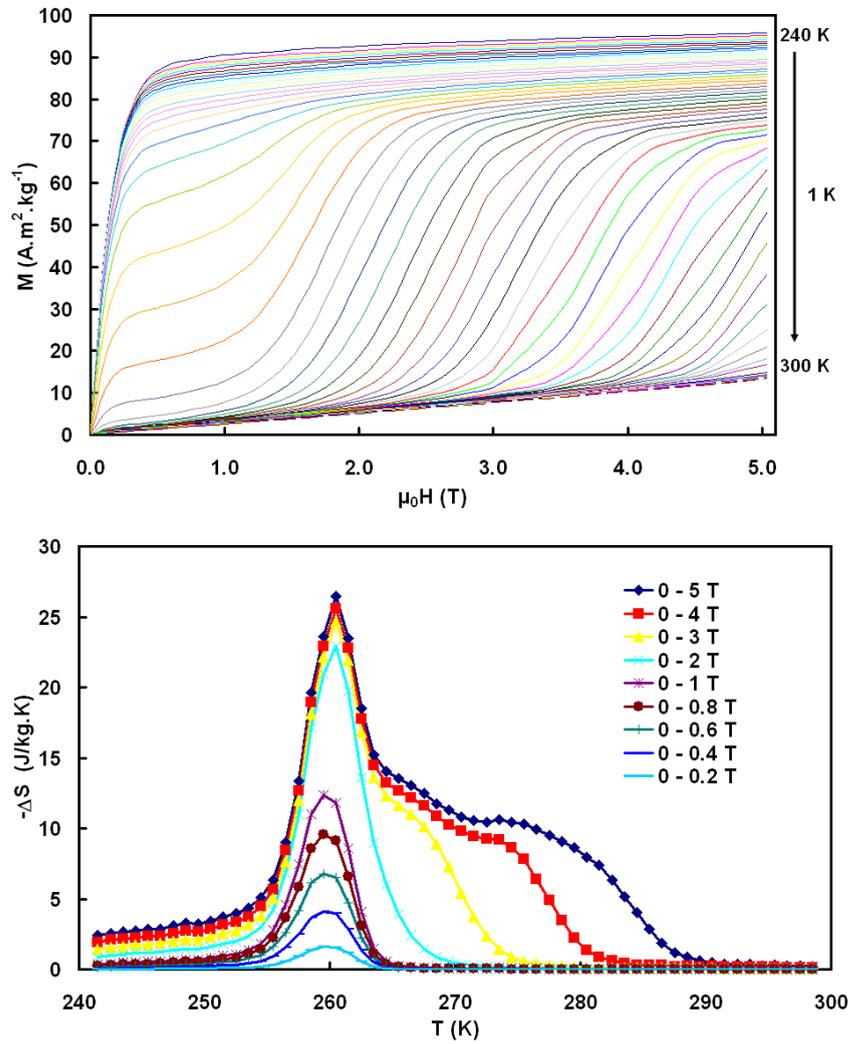


FIGURE A.5 – Aimantation isotherme (en haut) et variation d'entropie (en bas) pour  $\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.075}\text{V}_{0.075}\text{As}$  ( $x = 0.15$ )

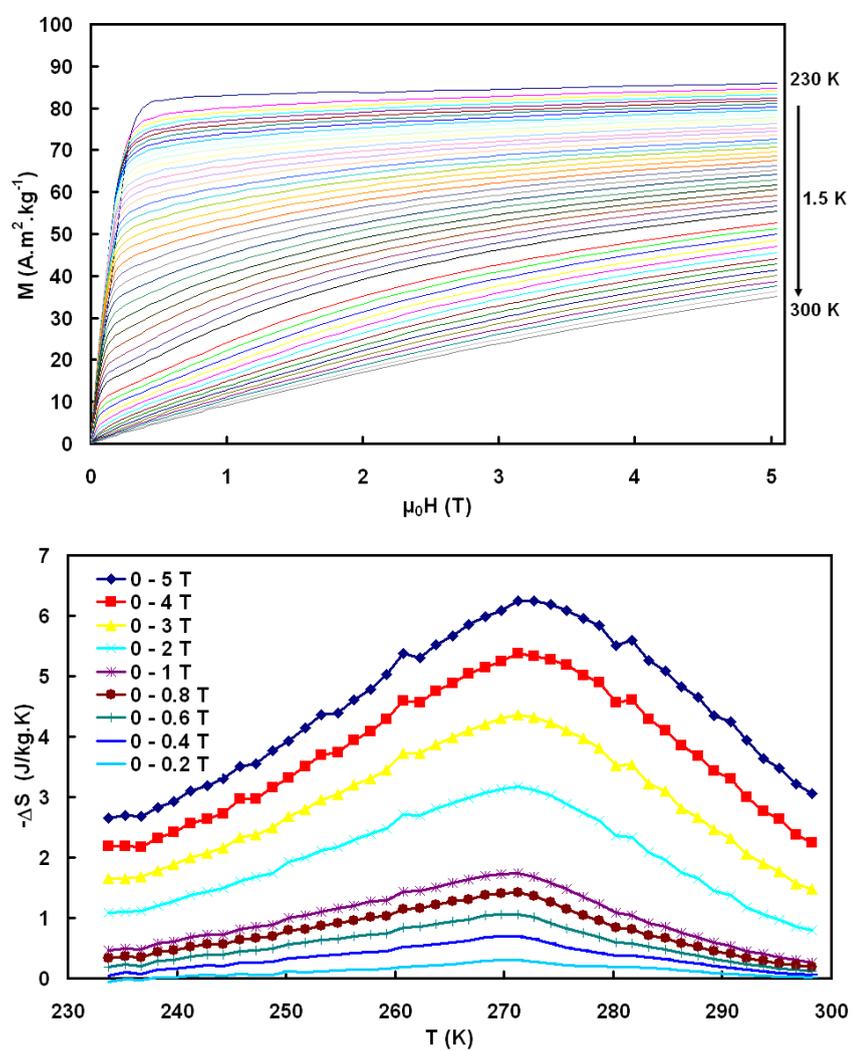


FIGURE A.6 – Aimantation isotherme (en haut) et variation d'entropie (en bas) pour  $\text{Mn}_{0.80}\text{Ti}_{0.10}\text{V}_{0.10}\text{As}$  ( $x = 0.20$ )



---

## Bibliographie

- [1] E. WARBURG : Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249(5):141–164, 1881.
- [2] E. BAUER : Effet magnéto-calorique - introduction historique. *In Les phénomènes cryomagnétiques*, 16 novembre 1948.
- [3] P. LANGEVIN : Magnétisme et théorie des électrons. *Ann. Chim. et Phys.*, 8:5–70, 1905.
- [4] P. WEISS et A. PICCARD : Sur un nouveau phénomène magnéto-calorique. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, 166:352–354, 1918.
- [5] P. WEISS : Le phénomène magnéto-calorique. *Journal de Physique et le Radium*, 2(6):161–182, 1921.
- [6] A. M. TISHIN et Y. I. SPICHKIN : *The magetocaloric effect and its applications*. IOP Publishing, 2003.
- [7] P DEBYE : Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Annalen der Physik*, 81:1154–1160, 1926.
- [8] W. F. GIAUQUE : A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperature considerably below 1° absolute. *Journal of the American Chemical Society*, 49(8):1864–1870, 1927.
- [9] H. R. WOLTJER et H. KAMERLINGH-ONNES : *Leidener Comm.*, 167C.
- [10] W. J. De HAAS, E. C. WIERSMA et H. A. KRAMERS : Experiments on adiabatic cooling of paramagnetic salts in magnetic fields. *Physica*, 1(1-6):1–13, 1934.
- [11] W. F. GIAUQUE et D. P. MACDOUGALL : Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . *Physical Review*, 43(9):768, 1933.
- [12] C. V. HEER, C. B. BARNES et J. G. DAUNT : Magnetic refrigerator for maintaining temperatures below 1° K. *Physical Review*, 91(2):412–413, 1953.

- [13] J. A. BARCLAY et William A. STEYERT : Active magnetic regenerator, 1982. Brevet US4332135.
- [14] J. R. van GEUNS : A study of a new magnetic refrigerating cycle. *Philips Research Reports : supplement*, 6:1–105, 1966.
- [15] J. R. VAN GEUNS : Method and apparatus for producing cold, 1966. Brevet NL6602744A, également publié en tant que : FR1516393, US3413814.
- [16] CEA : Mini-désaimantation adiabatique pour très grand froid spatial. *Clefs CEA - Omniprésent magnétisme*, 56:107–112, 2007-2008.
- [17] Développement des premiers fils supraconducteurs commerciaux par Westinghouse, 1962. Source : <http://superconductors.org/History.htm>.
- [18] W. OSTERTAG et K. L. STRNAT : Rare earth cobalt compounds with the  $A_2B_{17}$  structure. *Acta Crystallographica*, 21(4):560–565, 1966.
- [19] J. J. CROAT : Permanent magnet properties of rapidly quenched rare earth-iron alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 18(6):1442–1447, 1982.
- [20] M. SAGAWA, S. FUJIMURA, N. TOGAWA, H. YAMAMOTO et Y. MATSUURA : New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *Journal of Applied Physics*, 55(6):2083–2087, 1984.
- [21] G. V. BROWN : Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47(8):3673–3680, 1976.
- [22] G. V. BROWN : Magnetic stirling cycles-a new application for magnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 13:1146–1148, 1977.
- [23] W. A. STEYERT : Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 49(3):1216–1226, 1978.
- [24] S. S. ROSENBLUM, W. A. STEYERT et W. P. Jr. PRATT : A continuous magnetic refrigerator operating near room temperature. Rapport technique LA-6581, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
- [25] J. A. BARCLAY : The theory of an active magnetic regenerative refrigerator. *In Proc. 2nd Biennial Confernece on Refrigeration for Cryocooler Sensors and Electronic Systems*, pages 375–387, NASA-CP-2287, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, 1983. Peut aussi se trouver sous la référence : J. A. Barclay. Rapport technique LA-UR-82-1792 Los Alamos National Laboratory, 1983.
- [26] F. C. CHEN, R. W. MURPHY, V. C. MEI et G. L. CHEN : Thermodynamic analysis of four magnetic heat-pump cycles. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 114(4):715–720, 1992.

- [27] A. LÉBOUC, F. ALLAB, J. M. FOURNIER et J. P. YONNET : Réfrigération magnétique. *Techniques de l'Ingénieur*, (RE 28), 2005.
- [28] C. R. CROSS, J. A. BARCLAY, A. J. DEGRIGORIA et J. W. JOHNSON : Optimal temperature-entropy curves for magnetic refrigeration. *Advances In Cryogenic Engineering*, 33:767–775, 1988.
- [29] K. A. GSCHNEIDNER, A. O. PECHARSKY, V. K. PECHARSKY, T. A. LOGRASSO et D. L. SCHLAGEL : Production of the giant magnetocaloric effect  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  magnetic refrigerant materials from commercial gadolinium metal. *Rare Earths And Actinides : Science, Technology And Applications Iv*, pages 63–72, 2000.
- [30] M. KATTER, V. ZELLMANN, G. W. REPPPEL et K. UESTUENER : Magnetocaloric properties of  $La(Fe,Co,Si)_{13}$  bulk material prepared by powder metallurgy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11):3044–3047, Nov. 2008.
- [31] M. ROSCA, D. FRUCHART, D. GIGNOUX, S. MIRAGLIA, T. WAECKERLÉ, S. BOUR, C. MULLER, M. JEHAN et F. CHIEUX :  $La(FeSi)_{13}$  type materials developed for applications. *In Thermag III : The 3rd International Conference of IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, Des Moines, Iowa, U.S.A., May 2009.
- [32] V. K. PECHARSKY et K. A. GSCHNEIDNER JR. : Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3):44–56, 1999.
- [33] K. A. GSCHNEIDNER et V. K. PECHARSKY : Magnetocaloric materials. *Annual Review Of Materials Science*, 30:387–429, 2000.
- [34] B. F. YU, Q. GAO, B. ZHANG, X. Z. MENG et Z. CHEN : Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 26(6):622–636, 2003.
- [35] K. A. GSCHNEIDNER, V. K. PECHARSKY et A. O. TSOKOL : Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports On Progress In Physics*, 68(6):1479–1539, 2005.
- [36] K.A. GSCHNEIDNER JR. et V.K. PECHARSKY : Thirty years of near room temperature magnetic cooling : Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, 31(6):945–961, 2008.
- [37] F HEUSLER et Z ANGEW : Uber Manganbronze und uber die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 17:260, 1904.
- [38] S. HILPERT et Th. DIEKMANN : Uber Arsenide. I. (Eisen- und Manganarsenide.). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 44(3):2378–2385, 1911.
- [39] K. E. FYLKING : Phosphides and arsenides with modified nickel-arsenide structure. *Arkiv for kemi, mineralogi och geologi*, 11B(48):1–6, 1934.

- [40] I. OFTEDAL : Über einige Kristallstrukturen von Typus NiAs. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, pages 135–153, 1927.
- [41] Ch. GUILLAUD : Les points de transformation des composés définis MnAs, MnBi en relation avec un mécanisme probable d'antiferromagnétisme. *Journal de Physique et le Radium*, 12(3):223–227, 1951.
- [42] B. T. M. WILLIS et H. P. ROOKSBY : Magnetic transitions and structural changes in hexagonal manganese compounds. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67(4):290–296, 1954.
- [43] G. E. BACON et R. STREET : Magnetic structure of manganese arsenide. *Nature*, 175(4455):518–518, 1955.
- [44] A. J. P. MEYER et P. TAGLANG : Mesure de l'effet magnétocalorique de MnAs. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, 246(12):1820–1822, 1958.
- [45] A. J. P. MEYER : Expression de l'effet magnétocalorique des antiferromagnétiques. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, 248(2):202–204, 1959.
- [46] C. P. BEAN et D. S. RODBELL : Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Physical Review*, 126(1):104–115, 1962.
- [47] R. H. WILSON et J. S. KASPER : The crystal structure of MnAs above 40° C. *Acta Crystallographica*, 17:95–101, 1964.
- [48] J. B. GOODENOUGH, D. H. RIDGELEY et W. A. NEWMAN : Spin quenching in the system  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  and  $\text{MnAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ . *In Int. Conf. Magnetism*, pages 542–545, 1964. Nottingham 1964.
- [49] J. B. GOODENOUGH et J. A. KAFALAS : High-pressure study of the first-order phase transition in MnAs. *Physical Review*, 157(2):389–395, 1967.
- [50] N. MENYUK, J. A. KAFALAS, K. DWIGHT et J. B. GOODENOUGH : Effects of pressure on the magnetic properties of MnAs. *Physical Review*, 177(2):942–951, 1969.
- [51] K. U. NEUMANN, K. R. A. ZIEBECK, F. JEWISS, L. DAWERITZ, K. H. PLOOG et A. MURANI : Magnetic correlations in the paramagnetic phases of MnAs. *Physica B : Condensed Matter*, 335(1-4):34–36, 2003.
- [52] M. K. NIRANJAN, B. R. SAHU et L. KLEINMAN : Density functional determination of the magnetic state of  $\beta$ -MnAs. *Physical Review B*, 70(18):180406, 2004.
- [53] T. B. MASSALSKI et H. OKAMOTO, éditeurs. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2nd edition édition, 1990.

- [54] H. M. RIETVELD : A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969.
- [55] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL : Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter*, 192(1-2):55–69, 1993.
- [56] T. ROISNEL et J. RODRIGUEZ-CARVAJAL : WinPLOTTR : A Windows tool for powder diffraction patterns analysis materials science forum. *In Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, 2000.
- [57] P. J. BROWN : *International Tables For Crystallography*, volume Volume C - Mathematical, Physical And Chemical Tables, chapitre 4 : Production And Properties Of Radiations, pages 454 – 460. 2006. Part 4 : Production And Properties Of Radiations - 4.4. Neutron Techniques - 4.4.5. Magnetic Form Factors.
- [58] P. WOLFERS : *MXD* : A general least-squares program for non-standard crystallographic refinements. *Journal of Applied Crystallography*, 23(6):554–557, 1990.
- [59] H. EBERT : Fully relativistic band structure calculations for magnetic solids-formalism and application in electronic structure and physical properties of solids. *Lecturer Notes in Physics*, 535:191, 2000.
- [60] H. Ebert et AL. : The Munich SPR-KKR package version 3.6 <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>.
- [61] H. FJELLVAG, A. KJEKSHUS, R. ZACH et A. ZIEBA :  $Mn_{1-t}(Ti_{0.5}V_{0.5})_tAs$  diluted manganese monoarsenide with zero overall chemical pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 50(2):187–195, 1989.
- [62] T. SUZUKI et H. IDO : Relation between structural and magnetic properties of compound  $MnAs_{1-x}P_x$  ( $0 \leq x \leq 0.275$ ). *Journal of the Physical Society of Japan*, 51(10):3149–3156, 1982.
- [63] Etienne DU TREMOLET DE LACHEISSERIE : *Magnétisme*, volume Tome 1, Fondements. 1999.
- [64] H. IDO, T. SUZUKI et I. IGUCHI : Nature of interatomic exchange interaction in  $Mn_{1-x}Ti_xAs$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 31-34(1):159–160, 1983.
- [65] A. ZIEBA, H. FJELLVAG et A. KJEKSHUS : Structural and magnetic properties of  $Mn_{1-t}Ti_tAs$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46:275–286, 1985.
- [66] I. POPA, D. FRUCHART, P. de RANGO, S. RIVOIRARD et P. WOLFERS : Analysis of the magnetic contribution of vanadium in  $RFe_{12-X}V_X$  and  $RFe_{12-X}V_XH_Y$  ( $R=Nd, Y$ ) systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276(1):539–541, 2004. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003).

- [67] K. SELTE, A. KJEKSHUS, G. VALDE et A. F. ANDRESEN : Magnetic structures and properties of  $V_{1-t}Mn_tAs$ . *Acta Chemica Scandinavica*, A30:8–14, 1976.
- [68] CELREF : LMGP-Suite. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>.
- [69] S. HANEDA, N. KAZAMA, Y. YAMAGUCHI et H. WATANABE : Electronic state of high spin MnAs. *Journal of the Physical Society of Japan*, 42(4):1201–1211, 1977.
- [70] W. J. TAKEI, D. E. COX et G. SHIRANE : Magnetic structures in the MnSb-CrSb system. *Physical Review*, 129(5):2008–2018, 1963.
- [71] R. ZACH, J. TOBOLA, W. CHAJEC, D. FRUCHART, M. BALLI, S. KAPRZYK, A. ZIEBA et D. GIGNOUX : Giant magnetocaloric effect in  $Mn_{1-t}Ti_tAs$  and  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$ . In *SCTE2006 Conference*, Cracow, Poland, 2006.
- [72] E. M. LEVIN, V. K. PECHARSKY et K. A. GSCHNEIDNER : Unusual magnetic behavior in  $Gd_5(Si_{1.5}Ge_{2.5})$  and  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . *Physical Review B*, 62(22):R14625, 2000.
- [73] G. J. LIU, J. R. SUN, J. LIN, Y. W. XIE, T. Y. ZHAO, H. W. ZHANG et B. G. SHEN : Entropy changes due to the first-order phase transition in the  $Gd_5(Si_xGe_{4-x})$  system. *Applied Physics Letters*, 88(21):212505, 2006.
- [74] G. J. LIU, J. R. SUN, J. SHEN, B. GAO, H. W. ZHANG, F. X. HU et B. G. SHEN : Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition. *Applied Physics Letters*, 90(3):032507–3, 2007.
- [75] A. DE CAMPOS, D. L. ROCCO, A. M. G. CARVALHO, L. CARON, A. A. COELHO, S. GAMA, L. M. DA SILVA, F. C. G. GANDRA, A. O. DOS SANTOS, L. P. CARDOSO, P. J. VON RANKE et N. A. DE OLIVEIRA : Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in  $Mn_{1-x}Fe_xAs$ . *Nature Materials*, 5:802–804, 2006.
- [76] A. J. P. MEYER et P. TAGLANG : Influence du champ magnétique sur une transformation polymorphique d'un ferromagnétique. *Journal de Physique et le Radium*, 14(2):82–84, 1953.
- [77] H. WADA et Y. TANABE : Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ . *Applied Physics Letters*, 79(20):3302–3304, 2001.
- [78] P. J. VON RANKE, Sergio GAMA, A. A. COELHO, A de CAMPOS, A. Magnus G. CARVALHO, F. C. G. GANDRA et N. A. de OLIVEIRA : Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect : Application to MnAs. *Physical Review B*, 73(1):014415–5, 2006.
- [79] S. GAMA, A. A. COELHO, A. de CAMPOS, A. M. G. CARVALHO, F. C. G. GANDRA, P. J. von RANKE et N. A. de OLIVEIRA : Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. *Physical Review Letters*, 93(23):237202, 2004.

- [80] A. GIGUERE, M. FOLDEAKI, B. R. GOPAL, R. CHAHINE, T. K. BOSE, A. FRYDMAN et J. A. BARCLAY : Direct measurement of the "giant" adiabatic temperature change in  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ . *Physical Review Letters*, 83(11):2262–2265, 1999.
- [81] J. R. SUN, F. X. HU et B. G. SHEN : Comment on "direct measurement of the "giant" adiabatic temperature change in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ ". *Physical Review Letters*, 85(19):4191, 2000.
- [82] K. A. GSCHNEIDNER, V. K. PECHARSKY, E. BRUCK, H. G. M. DUIJN et E. M. LEVIN : Comment on "direct measurement of the "giant" adiabatic temperature change in  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ". *Physical Review Letters*, 85(19):4190, 2000.
- [83] M. FOLDEAKI, R. CHAHINE, T. K. BOSE et J. A. BARCLAY : Foldeaki et al. reply. *Physical Review Letters*, 85(19):4192, 2000.
- [84] V. K. PECHARSKY, K. A. GSCHNEIDER, A. O. PECHARSKY et A. M. TISHIN : Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Physical Review B*, 64(14), 2001.
- [85] H. WADA, Y. TANABE, M. SHIGA, H. SUGAWARA et H. SATO : Magnetocaloric effects of laves phase  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 316(1-2):245–249, 2001.
- [86] A. O. PECHARSKY, K. A. GSCHNEIDNER et V. K. PECHARSKY : The giant magnetocaloric effect of optimally prepared  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . *Journal of Applied Physics*, 93(8):4722–4728, 2003.
- [87] A. MAGNUS, G. CARVALHO, C. S. ALVES, A. de CAMPOS, A. A. COELHO, S. GAMA, F. C. G. GANDRA, P. J. von RANKE et N. A. OLIVEIRA : The magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  compound under hydrostatic pressure. *49th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, 97(10):10M320, 2005.
- [88] A. M. TISHIN : Magnetocaloric effect in lanthanide materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 250(1-2):635–641, 1997.
- [89] D. L. ROCCO, A. de CAMPOS, A. M. G. CARVALHO, L. CARON, A. A. COELHO, S. GAMA, F. C. G. GANDRA, A. O. dos SANTOS, L. P. CARDOSO, P. J. von RANKE et N. A. de OLIVEIRA : Ambient pressure colossal magnetocaloric effect in  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$  compounds. *Applied Physics Letters*, 90(24), 2007.
- [90] E. J. R. PLAZA et J. C. P. CAMPOY : Magnetocaloric effect : Overcoming the magnetic limit. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(5):446–449, 2009.
- [91] V. K. PECHARSKY, A. P. HOLM, K. A. GSCHNEIDNER et R. RINK : Massive magnetic-field-induced structural transformation in  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  and the nature of the giant magnetocaloric effect. *Phys. Rev. Lett.*, 91(19), 2003.
- [92] D. H. MOSCA, F. VIDAL et V. H. ETGENS : Strain engineering of the magnetocaloric effect in MnAs epilayers. *Physical Review Letters*, 101(12):125503–4, 2008.

- [93] P. CLOT, D. VIALLET, F. ALLAB, A. KEDOUS-LEBOUC, J. M. FOURNIER et J. P. YONNET : A magnet-based device for active magnetic regenerative refrigeration. *IEEE Transactions on Magnetics*, 39(5):3349–3351, 2003.
- [94] F. ALLAB : *Etude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique basé sur l'effet magnétocalorique géant*. Thèse de doctorat, Grenoble INP, G2ELab - Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble, 2008.
- [95] H. R. E. BOUCHEKARA : *Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation*. Thèse de doctorat, Grenoble INP, G2ELab - Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble, 2008.
- [96] H. R.E. BOUCHEKARA, J. P. YONNET, A. KEDOUS-LEBOUC, C. DUPUIS et J. L. COULOMB : Numerical optimization of the torque of a permanent synchronous coaxial couple. *In IEEE Conference on Electromagnetic Field Computation CEFC 2008*, Athènes, Grèce, 2008.
- [97] F. ALLAB, P. CLOT, D. VIALLET, A. LEBOUC, J. M. FOURNIER et J. P. YONNET : Dispositif à aimants permanents pour l'étude de la réfrigération magnétique active. *REE : Revue de l'Electricité et de l'Electronique*, 9, 2003.
- [98] F. ALLAB, A. KEDOUS-LEBOUC, J. M. FOURNIER et J. P. YONNET : Numerical modeling for active magnetic regenerative refrigeration. *IEEE T. Magn.*, 41(10):3757–3759, 2005.





---

## Publications et présentations

### Articles de revues internationales

Journal of Applied Physics *Giant magnetocaloric effect in  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  : Experiments and calculations*

M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, C. Dupuis, A. Kedous-Lebouc, R. Zach - Volume 103, Issue 10, 2008

*Abstract : In this paper, we present the giant magnetocaloric effect exhibited by the  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  compound with  $x = 0.1$ . The ordering temperature decreases from 318 K in the case of MnAs ( $x = 0$ ) to 266 K in the case of  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{As}$  ( $x = 0.1$ ). A large magnetic entropy change  $-\Delta S_m$  attributed to a first order magnetic transition has been observed. For  $\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{As}$ , the maximum of  $-\Delta S_m$  occurs near  $T_C = 266$  K and is about 30 J/kg.K for an applied field change of 2 T, a value very close to that (31 J/kg.K) measured in MnAs. For materials with a first order transition at  $T_C$ , the observed magnetocaloric effect enhancement can be explained by magnetoelastic effects which are due to structural changes. A model based on the phenomenological approach of Bean and Rodbell [Phys. Rev. 126, 104 (1962)] has been developed in order to describe such a behavior. In this paper we apply this model to describe the giant magnetocaloric effect exhibited  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$  ( $x = 0, 0.1$ ) materials.*

International Journal of Refrigeration  
*Prediction and optimisation of geometrical properties of the refrigerant bed in an AMRR cycle*

H. Bouchekara, A. Kedous-Lebouca, C. Dupuis, F. Allab -  
 Volume 31, Issue 7, 2008

Abstract : *Active magnetic regenerative refrigeration cycle is nowadays investigated in magnetic refrigeration prototypes in order to increase the temperature span between the Hot source and the Cold one. The AMRR model can give the magnetothermal behaviour of the regenerative refrigerant bed and the system cooling power considering the geometrical and the physical properties of the fluid and the material. In this paper an inverse approach is considered. Starting from the system performance required (cooling power, temperature profile, etc.); we go up by optimisation processes to the dimensions of the system. Let's consider for example, a desired temperature profile. These curves are called the characteristics of the system. The dimensions of the system can be found out by using temperature characteristics for different geometrical configurations of the bed. In addition, the optimisation can be performed under external constraints, i.e. limited variation band of the parameters. When obtained, the results can be used to optimise the whole shape of the system.*

## Conférences internationales

1& 2DM - Cardif. ROYAUME UNI  
*Recent development in magnetic refrigeration in Grenoble : from materials to applications*

A. Lebouc, C. Dupuis, H. Bouchekara, U. Legait, J. P. Yonnet, D. Fruchart, D. Gignoux, P. de Rango *Septembre 2008.*

SCTE2008 - Dresde. ALLEMAGNE  
*Crystal and magnetic structure study of the magnetocaloric system  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$*

C. Dupuis, D. Fruchart, E. K. Hlil, M. Rosca, R. Zach, M. Artigas, B. Ouladdiaf, J. Tobola *Juillet 2008.*

- CEFC - Athènes. GRÈCE *Numerical optimization of the torque of a permanent synchronous coaxial couple*  
H. Bouchekara, J. P. Yonnet, A. Lebouc, C. Dupuis, J. L. Coulomb *Mai 2008*.
- Thermag07 - Portoroz. SLOVENIE *Giant magnetocaloric effect in  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$  compounds near room temperature*  
C. Dupuis, M. Artigas, M. Balli, W. Chajek, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. Tobola, B. Wiendlocha, R. Zach, A. Zieba *Avril 2007*.
- Thermag07 - Portoroz. SLOVENIE *Analysis and modeling of magnetocaloric effect near magnetic phase transition temperature*  
M. Balli, F. Allab, C. Dupuis, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. M. Fournier, J. P. Yonnet *Avril 2007*.
- Thermag07 - Portoroz. SLOVENIE *Prediction and optimisation of geometrical properties of the refrigerant bed in an AMRR cycle*  
H. Bouchekara, A. Kedous-Lebouca, C. Dupuis, F. Allab *Avril 2007*.
- CGE05 - Alger. ALGÉRIE *Réfrigération magnétique à température ambiante : des matériaux aux applications*  
A. Kedous-Lebouc, F. Allab, H. Bouchekara, C. Dupuis, J. M. Fournier, D. Fruchart, D. Gignoux, J. P. Yonnet *Avril 2007*.
- JEMS - Donostia. ESPAGNE *A rotating permanent magnet field source for magnetic refrigeration*  
F. Allab, A. Kedous-Lebouc, J. P. Yonnet, C. Dupuis, J. M. Fournier, *Juin 2006*.

**A venir**

- ThermagIII - Des Moines. U.S.A. *Crystal and magnetic structure study of the magnetocaloric system  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$*   
C. Dupuis, D. Fruchart, E. K. Hlil, M. Rosca, R. Zach, M. Artigas, B. Ouladdiaf, J. Tobola *Mai 2009.*
- ThermagIII - Des Moines. U.S.A. *New investigations in magnetic refrigeration device, AMRR cycle and refrigerant bed performance evaluation*  
C. Dupuis, A. J. Vialle, U. Legait, A. Lebouc, D. Ronchetto *Mai 2009.*
- ThermagIII - Des Moines. U.S.A. *Electromagnetic analysis of a multipole field source for a magnetic refrigeration system*  
H. Bouchekara, J. Roudaut, C. Dupuis, A. Lebouc, U. Legait, J. P. Yonnet *Mai 2009.*

**Conférences nationales**

- MGE - FRANCE - Toulouse. *Effet magnéto-calorique géant à l'ambiante dans le système  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$*   
C. Dupuis, M. Artigas, M. Balli, W. Chajek, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. Tobola, B. Wiendlocha, R. Zach, A. Zieba *Juin 2006.*
- MGE - FRANCE - Toulouse. *Approches Elements Finis et Analytique pour le Calcul Electromagnétique d'un Système de Réfrigération Magnétique à aimants permanents*  
F. Allab, H. Bouchekara, C. Dupuis, A. Lebouc, J. P. Yonnet *Juin 2006.*
- MGE - FRANCE - Toulouse. *Le froid magnétique : modélisation et optimisation thermique de la réfrigération magnétique à régénération active*  
H. Bouchekara, A. Lebouc, C. Dupuis, J. L. Coulomb, J. P. Yonnet *Juin 2006.*





# MATÉRIAUX À EFFET MAGNÉTOCALORIQUE GÉANT ET SYSTÈMES DE RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE

**Résumé :** La réfrigération magnétique est une technologie émergente de production de froid. Elle constitue une alternative à la technique classique utilisant des fluides frigorigènes polluants. L'effet magnéto-calorique qui en est à la base se traduit par le refroidissement ou l'échauffement de certains matériaux sous l'action d'un champ magnétique. Ce travail de thèse se situe dans le domaine de l'étude de ces matériaux et des dispositifs de réfrigération magnétique à aimants permanents autour de la température ambiante. Ainsi, des composés à effet magnéto-calorique géant à l'ambiante de formule  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$  ont été étudiés. D'autre part, un système complet de réfrigération magnétique à aimants permanents initié par une thèse précédente a été réalisé et testé. Enfin, pour relier ces deux thématiques, un dispositif de test a été réalisé. Il permet d'évaluer et de comparer les performances de ces nouveaux matériaux dans les conditions réelles de fonctionnement dans un bloc réfrigérant.

**Mots clés :** *réfrigération magnétique, matériaux à effet magnéto-calorique géant, source de champ à aimants permanents, réfrigération magnétique à régénération active (AMRR)*

---

## GIANT MAGNETOCALORIC MATERIALS AND MAGNETIC REFRIGERATION SYSTEMS

**Abstract:** Magnetic refrigeration is an emerging cooling technology. It is an environmentally friendly technique when compared to the classical fluid-compression approach. The magnetocaloric effect (MCE) on which it is based exploits the cooling and/or heating of specific materials when subjected to a magnetic field. This PhD thesis deals with the study of both room-temperature MCE materials and magnetic refrigeration devices based on permanent magnets. Compounds with giant magnetocaloric effect of formula  $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$  were studied; in parallel, a complete system of magnetic refrigeration based on permanent magnets was built and tested. These two complementary themes were then merged into a new experimental setup. This setup was specifically designed to test and compare new materials in practical working conditions in a refrigerant bed, and to study the influence of main-cycle parameters on the system's performance.

**Keywords:** *Magnetic Refrigeration, Giant Magnetocaloric Materials, permanent magnets field source, Active Magnetic Regenerative Refrigeration (AMRR)*