HAL
open science

# Matériaux de type LaFe13-xSix à fort pouvoir magnétocalorique - Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertrempés - Caractérisations fondamentales

Mariana Rosca

## To cite this version:

Mariana Rosca. Matériaux de type LaFe13-xSix à fort pouvoir magnétocalorique - Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertrempés - Caractérisations fondamentales. Matériaux. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT : . tel-00663184

**HAL Id: tel-00663184**

**https://theses.hal.science/tel-00663184**

Submitted on 26 Jan 2012

**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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

# THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE**
Spécialité Physique des Matériaux

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

**Mariana ROŞCA**

le 2 septembre 2010

# Matériaux de type $LaFe_{13-x}Si_x$ à fort pouvoir magnétocalorique

## Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertrempés
## Caractérisations fondamentales

Thèse dirigée par **Daniel FRUCHART** et codirigé par **Salvatore MIRAGLIA**

# JURY

| | | |
|---|---|---|
| M. Eric BEAUGNON | Professeur, Université de Grenoble | Président |
| M. Bernard MALAMAN | Professeur, Université Henry Poincaré, Nancy | Rapporteur |
| M. Bazil-Corneliu CIZMAS | Professeur, Transilvania University of Brasov, Roumanie | Rapporteur |
| M. Vitalij PECHARSKY | Professeur, Iowa State University, Etats Unis | Examinateur |
| M. Thierry WAECKERLE | Docteur, ArcelorMittal Imphy Stainless & Nickel Alloys | Examinateur |
| M. Christian MULLER | Directeur, Cooltech Applications | Examinateur |
| M. Daniel FRUCHART | Directeur de Recherche, Institut Néel, Grenoble | Examinateur |
| M. Salvatore MIRAGLIA | Directeur de Recherche, Institut Néel, Grenoble | Examinateur |

Thèse préparée au sein de l'**Institut Néel, Département MCMF, CNRS, Grenoble**
dans l'**Ecole Doctorale de Physique**

Financé par l'ADEME et Cooltech Application

# Merci !!

J’ai apprécié le sujet de ma thèse et je suis heureuse de contribuer à ce travail novateur et passionnant. J’ai appris à travailler en équipe et en collaboration et j’ai profité de nombreux échanges scientifiques dans une ambiance très chaleureuse. Tout n’a pas été toujours rose dans cette aventure et j’ai toujours pu compter sur de nombreuses personnes dans les moments moins faciles. Pour toutes ces raisons, j’ai beaucoup de monde à remercier.

Je remercie l’Institut Néel, le département MCMF, où ce travail a été réalisé pour m’avoir accueilli et avoir mis à ma disposition les appareillages nécessaires à mon étude pendant ces années. Le CRETA, « le laboratoire du bout du couloir » qui m’a toujours accueilli avec de la sympathie. Je remercie également l’ADEME et l’entreprise Cooltech Applications pour avoir financé ce travail au moyen d’une allocation de recherche.

Je remercie monsieur Daniel Fruchart, mon directeur de thèse, qui m'a encadrée depuis mes débuts dans la recherche en master jusqu'à la fin de cette thèse. Cela a été un plaisir de travailler avec vous (et pas « tu »), merci pour la confiance que vous m’avez accordée tout au long de ces années et j'espère avoir appris de vous la capacité à toujours essayer de faire de la recherche originale. Pour les petites disputes surtout en fin de rédaction j’ai une explication : on est tout les deux têtus.

Je remercie également monsieur Salvatore Miraglia mon codirecteur de thèse et tous les membres de l'équipe IICE pour toute leur sympathie et pour les moments passés ensemble pendant ses années. Merci à Laetitia Laversenne pour la patience que tu as eu pour avoir fait la dernière relecture de ma thèse et de t’être prise la tête avec les «par contre » et « faire » ; il n’en reste aucun.

Je tiens à remercier tout le personnel du labo, anciens comme nouveaux, pour ces belles années. Les compétences scientifiques des uns et les encouragements des autres m’ont permis d’arriver au bout. Merci à mes collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires pour les bons moments passés ensemble à la pause de midi, pendant la pause café et les sorties au resto. Je ne

vais pas vous énumérer ici, vous êtes tellement nombreux… Merci à mes anciens collègues de bureau Greg, Cédric et le petit dernier Damien pour les longues discutions ; je vais vous manquer n'est-ce pas ?

Ma thèse a été réalisée en collaboration avec plusieurs partenaires industriels : Arcelor Mittal - centre de recherche d'Imphy, McPhy Energy et Cooltech Application, je tiens à les remercier pour le concours qu'ils m'ont apporté. Au niveau de l'institut, j'ai réalisé mes expériences dans différents pôles : Instrumentation, Magnétométrie, Caractérisation, Epitaxie et couches minces, etc… Je n'oublierai pas Bartosz Zawilski avec ses « blagues éternelles » et surtout les moments de galère à coté de la manip « EMC direct » ; Richard Haettel le monsieur « aimable » et « organisé », j'ai beaucoup appris en travaillant et discutant avec toi. Paul Chometon pour les séances de MEB après le repas de midi et la « lute contre le sommeil », Philippe Plaindoux, Jacques Marcus, Denis Maillard, …

Merci également à tous ceux qui ont animés ma vie au delà du labo : le groupe de dance Les latins des Carpates, l'association Grenoble Isère Roumanie, mes amis… Je remercie tout particulièrement ma meilleure amie Bianca, merci pour tes encouragements et ton soutien. Iţi mulţumesc din suflet.

Merci Valentina, Bianca et ma maman pour la préparation du pot de thèse et bien sûr toutes les personnes qui y ont participé et dégusté les spécialités roumaines.

Enfin, sur un plan plus personnel, je profite de cet espace pour remercier sincèrement mes parents et ma sœur et bien sûr Claudiu mon petit neveu, qui ont toujours été là (même si c'est à une distance de 2000 km) pour me soutenir. Ils m'ont toujours encouragée dans mes choix au cours de ma vie, et je les remercie de m'avoir laissé cette liberté. Le plus difficile est d'être loin de vous. Mami si Tati va mulţumec pentru educaţia si libertatea pe care mi-aţi dat-o de-a lungul anilor. Datorită voua am ajuns sa fiu ceea ce sunt.

Merci également à ma famille française et à Cédric, tes encouragements ont contribués à ma réussite dans ce long projet. Je ne te serai jamais assez reconnaissante pour tout ce que tu as

fait pour moi surtout pendant ma rédaction, tu as fait le travail d'un encadrant ; voilà à quoi ça sert de travailler sur la même thématique.

Je tiens à ce que vous sachiez combien je vous suis reconnaissante pour m'avoir accompagné tout au long de cette magnifique aventure, parfois difficile, mais tellement pleine de satisfaction.

Et je n'oublie pas mon jury ; j'ai eu la chance d'avoir un jury de grande qualité scientifique réunissant plusieurs experts du domaine. Je voudrais remercier M. Bernard Malaman professeur à l'université Henry Poincaré de Nancy et M. Corneliu Bazil Cizmas professeur à l'université Transilvania Brasov en Roumanie, qui m'ont fait l'honneur d'accepter la tâche d'être rapporteurs de ma thèse. Mais aussi tous les autres membres du jury : M. Vitalij Pecharsky professeur à l'Université d'Iowa qui a fait le déplacement des Etats Unis pour assister à ma soutenance, M. Thierry Waeckerle Ingénieur de recherche à Arcelor Mittal et M. Christian Miller de Cooltech Application pour l'intérêt qu'ils ont manifestés pour cette thèse. Je remercie M. Eric Beaugnon, professeur à l'université de Grenoble d'avoir bien voulu présider ce jury et également pour son aide à mon arrivée à Grenoble comme étudiante Erasmus en 2005. Je suis fortement reconnaissante à M. Cizmas, mon professeur en Roumanie qui m'a encouragée à entamer cette aventure scientifique en France et qui n'a jamais cessé de me soutenir. Et à M. Waeckerle qui a travaillé avec beaucoup d'enthousiasme sur la thématique de la réfrigération magnétique, je tiens à vous remercier pour vos qualités humaines.

Merci donc à mon jury qui a pris le temps de juger mon travail afin de me déclarer Docteur en Physique des Matériaux de l'Université de Grenoble.

# Table des matières

**Introduction** ..... **9**

**Chapitre I. De la réfrigération classique à la réfrigération magnétique** ..... **13**

1. La réfrigération et la climatisation ..... 15
   - *1.1. Impact sur l'environnement* ..... *15*
   - *1.2. Le principe de la réfrigération classique* ..... *17*
2. Alternatives à la production du froid sans fluide frigorigène ..... 18
   - *2.1. Réfrigération thermoélectrique* ..... *19*
   - *2.2. Réfrigération thermoacoustique* ..... *20*
   - *2.3. Réfrigération magnétique* ..... *21*
3. L'effet magnétocalorique (EMC) ..... 21
   - *3.1. Définition et principe* ..... *21*
   - *3.2. Equations thermodynamiques* ..... *23*
   - *3.3. Méthodes d'analyse de l'effet magnétocalorique* ..... *28*
4. Application de l'effet magnétocalorique à la production de froid ..... 30
   - *4.1. Matériaux magnétiques pour la réfrigération* ..... *33*
   - *4.2. Démonstrateurs et prototypes de réfrigération magnétique* ..... *37*
5. Bibliographie ..... 40

**Chapitre II. Techniques expérimentales** ..... **43**

1. Méthodes de synthèse des composés ..... 45
   - *1.1. Fusions des éléments* ..... *45*
   - *1.2. Traitement thermique de recuit* ..... *47*
   - *1.3. Insertion d'éléments interstitiels* ..... *48*
2. Microscopie électronique à balayage ..... 49
   - *3. Méthodes de caractérisation structurale* ..... *51*
   - *3.1. Diffraction des rayons X sur poudre* ..... *51*
   - *3.2. Diffraction des neutrons sur poudre* ..... *53*
   - *3.3. Analyse des données de diffraction* ..... *56*

4. Mesures thermiques différentielles ..... 59

5. Mesures de la cinétique d'absorption d'hydrogène ..... 60

6. Méthodes de caractérisations magnétiques ..... 62

*6.1. Balance thermomagnétique de type Faraday ..... 62*

*6.2. Mesures d'aimantation par extraction ..... 63*

*6.3. Paramètres magnétiques mesurés ..... 64*

7. Bibliographie ..... 69

**Chapitre III. Etude et amélioration de composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ pour la réfrigération à température ambiante ..... 71**

1. Etude et comportement magnétique des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ ..... 73

2. Les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ ..... 77

*2.1. Elaboration par four à arc ..... 77*

*2.2. Caractérisations structurales et microstructurales ..... 78*

*2.3. Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques ..... 82*

3. Substitutions chimiques ..... 89

*3.1. Substitutions du lanthane par d'autres éléments de terres rares ..... 89*

*3.2. Substitutions du fer par d'autres métaux de transition ..... 95*

*3.3. Substitutions du silicium ..... 100*

4. Insertion d'éléments interstitiels ..... 101

*4.1. Carburation ..... 101*

*4.2. Nitruration ..... 104*

*4.3. Hydruration ..... 108*

5. Conclusions ..... 111

6. Bibliographie ..... 113

**Chapitre IV. Optimisation des composés et études par diffraction neutronique.... 119**

1. Optimisation du procédé d'élaboration ..... 121

*1.1. Synthèse des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ par fusion HF ..... 121*

*1.2. Diminution du temps de recuit ..... 130*

*1.3. Recuit « in situ » dans le four HF ..... 132*

*1.4. Méthodes d'élaboration étudiées par d'autres groupes de recherche* ..... *140*

2. Etudes par diffraction de neutrons ..... 143

*2.1. Position de l'atome Si dans les composés $LaFe_{13-x}Si_x$* ..... *145*

*2.2. Position de l'atome H dans les composés $LaFe_{13-x}Si_xH_y$* ..... *148*

*2.3. Evolution des moments magnétiques avec la température* ..... *151*

*2.4. Evolution des distances interatomiques avec la température* ..... *156*

*2.5. Le composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$* ..... *160*

3. Conclusions ..... 163

4. Bibliographie ..... 165

**Chapitre V. Du matériau magnétocalorique à l'élément de démonstration ..... 169**

1. Elaboration de composés $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ à grande échelle ..... 171

*1.1. Contexte du travail* ..... *171*

*1.2. Procédé d'élaboration* ..... *171*

*1.3. Contrôle de la stœchiométrie en lanthane* ..... *190*

2. Ajustement des paramètres du procédé d'insertion d'hydrogène ..... 192

*2.1. Optimisation du procédé d'hydruration en laboratoire* ..... *194*

*2.2. Adaptation du procédé à grande échelle* ..... *203*

3. Test de matériaux dans le dispositif de réfrigération magnétique de Cooltech Applications 208

*3.1. Description de l'appareil* ..... *208*

*3.2. Mise en forme de matériaux* ..... *208*

*3.3. Résultats du test* ..... *208*

4. Conclusions ..... 209

**Chapitre VI. Appareil de mesure directe de l'effet magnétocalorique ..... 211**

1. Principes de la mesure de $\Delta T_{ad}$ ..... 213

2. Description de l'appareil ..... 214

3. Premières mesures ..... 219

*3.1. Mesure de κ et de Cp du porte-échantillon* ..... *219*

*3.2. Mesures sur le gadolinium* ..... *220*

*3.3. Mesure sur un composé $LaFe_{13-x}Si_x$ ..... 222*

4. Conclusions ..... 224

5. Bibliographie ..... 225

**Conclusion générale ..... 227**

**Annexe A ..... 233**

**Annexe B ..... 237**

**Annexe C ..... 239**

**Annexe D ..... 241**

# Introduction

La société moderne utilise de plus en plus des techniques de refroidissement et de climatisation. La demande en moyens de refroidissement augmente notablement, comme pour la conservation de la nourriture, la climatisation des bâtiments et des véhicules. Les technologies de réfrigération utilisées jusque maintenant ont un impact négatif sur l'environnement de plus en plus marqué du fait de la consommation d'énergie qu'elles entraînent et de l'effet indirect mais important des fluides frigorigènes qu'elles emploient.
Une des missions de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est de promouvoir le financement de la recherche sur des alternatives technologiques originales dans l'optique du développement durable. C'est ainsi que s'inscrit le sujet de cette thèse dédiée à la réfrigération magnétique qui apparaît comme une alternative crédible à la réfrigération classique.

Le concept de la réfrigération magnétique est basé sur le phénomène d'effet magnétocalorique (EMC). Il s'agit d'un processus réversible d'échauffement et de refroidissement de certains matériaux magnétiques sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur au voisinage de leur température de transition magnétique. Ainsi, à l'aide des matériaux magnétocaloriques on peut concevoir des systèmes de refroidissement qui permettront de se passer de fluide frigorigène et d'autre part, ces systèmes devraient présenter des rendements meilleurs que celui de la réfrigération classique.
Depuis de nombreuses années, la réfrigération magnétique est utilisée pour l'expérimentation scientifique, mais récemment, les recherches se sont orientées vers des applications domestiques voir industrielles. Actuellement, le gadolinium est le matériau utilisé dans la plupart des prototypes, mais l'utilisation de ce métal comme réfrigérant présente plusieurs inconvénients. En effet, c'est un élément trop cher et les ressources mondiales sont insuffisantes pour entrevoir l'application à grande échelle. Par conséquent, les efforts se concentrent sur la recherche de nouveaux matériaux prenant en considération performance, disponibilité et coût, et sur le développement de systèmes de réfrigération magnétique à hautes performances.

Sur la thématique de réfrigération magnétique, un consortium grenoblois s'est formé autour de l'Institut Néel/CRETA et du G2ELab. Ces laboratoires collaborent sur ce sujet depuis plus de 10 ans en mettant en valeur leur complémentarité respectivement dans la recherche sur les matériaux, la mise en forme et les opérations de génie des matériaux et les dispositifs innovants pour la conversion et le traitement de l'énergie. Ce groupe de travail a pour ambition de couvrir

l'ensemble des questions relatives au développement de la réfrigération magnétique :

- élaborer des composés magnétocaloriques très performants,
- les caractériser sur le plan structural et physique par expérimentation et modélisation,
- les mettre en forme de façon optimale par génie des procédés,
- concevoir des dispositifs de réfrigération magnétique,
- faire fonctionner les matériaux développés dans ces systèmes frigorifiques,
- établir le bilan technique et l'efficacité du système utilisant ces matériaux.

En quelques années, sept thèses ont été initiées par le groupe de travail dont trois sont toujours en cours. De plus, ce consortium s'est renforcé avec la coopération et le soutien d'organismes locaux, des universités UJF et Grenoble INP et du Cluster Energies de la Région, nationaux par l'ADEME d'abord et le PR Froid Magnétique du CNRS et enfin d'entreprises PME comme Cooltech Applications et McPhy Energy et aussi de grands groupes comme Arcelor Mittal et bientôt ERAMET.

C'est donc dans ce contexte de montée en puissance que s'est déroulée la présente thèse. Elle a été effectuée à l'Institut Néel dans l'équipe Intermétalliques et Interstitiels – Conversion de l'Energie avec un cofinancement ADEME – Cooltech Aplications et des interactions fortes avec les deux autres partenaires industriels Arcelor Mittal (support matériel et financier) et McPhy Energy (support logistique).
L'objectif de la thèse est l'étude structurelle, magnétique et magnétocalorique de composés de type de $LaFe_{13-x}Si_x$ qui présentent des variations d'entropie importantes. Il s'agit d'élaborer des matériaux, d'étudier leurs différentes propriétés physiques, de contrôler des paramètres comme la température de transition et l'effet magnétocalorique et de valider la faisabilité technique du développement potentiel d'une production à grande échelle de ces composés.

Ce rapport de thèse expose le travail effectué et les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Il est structuré comme suit :

- Le chapitre I introduit la problématique de la production de froid et les alternatives technologiques existantes. Parmi celles-ci, la réfrigération magnétique basée sur l'effet magnétocalorique est détaillée.
- Le chapitre II présente les moyens utilisés au cours de ce travail de thèse. Les

méthodes d'élaboration sont décrites puis les moyens de caractérisation et les méthodes d'analyses des données.

- Le chapitre III porte sur le premier volet de la thèse qui a consisté à mener un travail exploratoire sur la famille de composés magnétocaloriques étudiée, et tout d'abord sur le pseudo-ternaire $LaFe_{13-x}Si_x$. Puis l'effet des substituions chimiques de type $La_zX_{1-z}Fe_{13-x}Si_x$, $LaFe_{13-x-y}X_ySi_x$ et $LaFe_{13-x}Si_{x-y}X_y$ a été analysé, et enfin, l'effet de l'insertion d'éléments interstitiels a été validé.

- Le chapitre IV expose l'approfondissement de l'étude des composés basés sur la formule $LaFe_{13-x}Si_x$ les plus prometteurs en vue d'applications en réfrigération magnétique à température ambiante. Cette démarche a comporté deux aspects que sont l'amélioration du procédé d'élaboration et la compréhension plus fondamentale basée sur des mesures de diffraction de neutrons.

- Le chapitre V porte sur le travail qui a été mené en étroite coopération avec les partenaires industriels pour démontrer la faisabilité d'une production industrielle de ce type de composés magnétocaloriques.

- Enfin, le chapitre VI décrit un appareil qui a été développé spécifiquement pour la mesure directe de l'effet magnétocalorique, c'est-à-dire la variation de température d'un matériau soumis à une variation de champ magnétique dans des conditions adiabatiques. Les premières expériences qui ont pu être menées à bien sont rapportées ici.

A titre de conclusion, nous mettons l'accent sur les résultats obtenus et les perspectives très encourageantes que l'on peut dégager de ce travail.

# Chapitre I.

# De la réfrigération classique à la réfrigération magnétique

Pour mieux comprendre le contexte de travail, dans ce chapitre nous allons développer la thématique du froid en présentant la technologie classique de réfrigération utilisée actuellement et en exposant les enjeux environnementaux qu'elle implique. Des alternatives sont possibles, en particulier avec la réfrigération magnétique basée sur l'effet magnétocalorique. Ceci est introduit ici en décrivant les éléments théoriques et les méthodes d'investigation. Pour exploiter l'effet magnétocalorique, des matériaux performants et des dispositifs de réfrigération sont nécessaires. Nous décrivons enfin les différentes avancées réalisées sur ces deux aspects très complémentaires.

Chapitre I. **De la réfrigération classique à la réfrigération magnétique .....13**

1. La réfrigération et la climatisation ..... 15
   - *1.1. Impact sur l'environnement ..... 15*
   - *1.2. Le principe de la réfrigération classique ..... 17*
2. Alternatives à la production du froid sans fluide frigorigène ..... 18
   - *2.1. Réfrigération thermoélectrique ..... 19*
   - *2.2. Réfrigération thermoacoustique ..... 20*
   - *2.3. Réfrigération magnétique ..... 21*
3. L'effet magnétocalorique (EMC) ..... 21
   - *3.1. Définition et principe ..... 21*
   - *3.2. Equations thermodynamiques ..... 23*
   - *3.3. Méthodes d'analyse de l'effet magnétocalorique ..... 28*
4. Application de l'effet magnétocalorique à la production de froid ..... 30
   - *4.1. Matériaux magnétiques pour la réfrigération ..... 33*
   - *4.2. Démonstrateurs et prototypes de réfrigération magnétique ..... 37*
5. Bibliographie ..... 40

# 1. La réfrigération et la climatisation

Les équipements frigorifiques et de climatisation font partie de notre vie quotidienne. Ils sont devenus des facteurs essentiels de notre qualité de vie. Mais il n'est plus possible de promouvoir une technologie nouvelle sans connaître son impact sur l'environnement.

## 1.1. Impact sur l'environnement

Lorsqu'il s'agit d'évaluer l'impact réel d'un système de réfrigération ou de climatisation sur l'environnement et notamment sur le climat, il s'impose de prendre en compte l'ensemble de ses effets tout au long de son cycle de vie. L'impact sur le climat des installations frigorifiques ou de climatisations se mesure à la fois par la consommation d'énergie et la dissémination des fluides frigorigènes. Les installations frigorifiques consomment de l'électricité, généralement produite à partir de combustibles fossiles (charbon, fuel, gaz), avec libération de $CO_2$ (dioxyde de carbone) dans l'atmosphère. Le $CO_2$ est considéré comme le plus important des gaz à effet de serre, responsables du réchauffement de la planète et d'éventuels changements climatiques. Du seul fait qu'il consomme de l'énergie pendant toute sa durée de vie, tout système frigorifique ou de climatisation contribue à l'accroissement de l'effet de serre. Cet effet « indirect » provenant des combustibles fossiles peut représenter plus de 80 % de son impact sur l'environnement. Pour diminuer cet impact, une réduction de la consommation d'énergie primaire est nécessaire. De plus, l'émission dans l'atmosphère de fluides frigorigènes résulte d'installations frigorifiques mal conçues, mal entretenues ou abandonnées en fin de vie sans en récupérer le contenu. Ces émissions, qui représentent l'impact « direct » devront être réduites par des progrès dans l'étanchéité des installations et le recyclage plus systématique des fluides frigorigènes. Aussi on doit distinguer deux types de phénomènes liés au fluide frigorigène qui sont la destruction de la couche d'ozone et la contribution à l'effet de serre.

### 1.1.a Destruction de la couche d'ozone

L'ozone, qui est la forme triatomique de l'oxygène ($O_3$), est un constituant gazeux de l'atmosphère. Il résulte, dans la stratosphère, de l'interaction du rayonnement solaire ultraviolet et de l'oxygène moléculaire ($O_2$) (Dumas et al., 2005). L'ozone stratosphérique joue un rôle décisif dans l'équilibre radiatif de la stratosphère. Sa concentration est maximale dans la couche dite « d'ozone ». Cette couche est d'une remarquable efficacité, car elle parvient à filtrer la quasi-

totalité du rayonnement ultraviolet. Dans la troposphère, l'ozone se forme à la fois naturellement et par suite de réactions photochimiques faisant intervenir des gaz résultant de l'activité humaine. L'ozone troposphérique agit comme un gaz à effet de serre. L'équilibre stratosphérique est perturbé entre autre par des composés chlorés. Parvenues dans la stratosphère, les molécules de composés chlorés sont décomposées par le rayonnement solaire, les produits de cette décomposition détruisant les molécules d'ozone par le jeu de réactions catalytiques (Figure I-1).

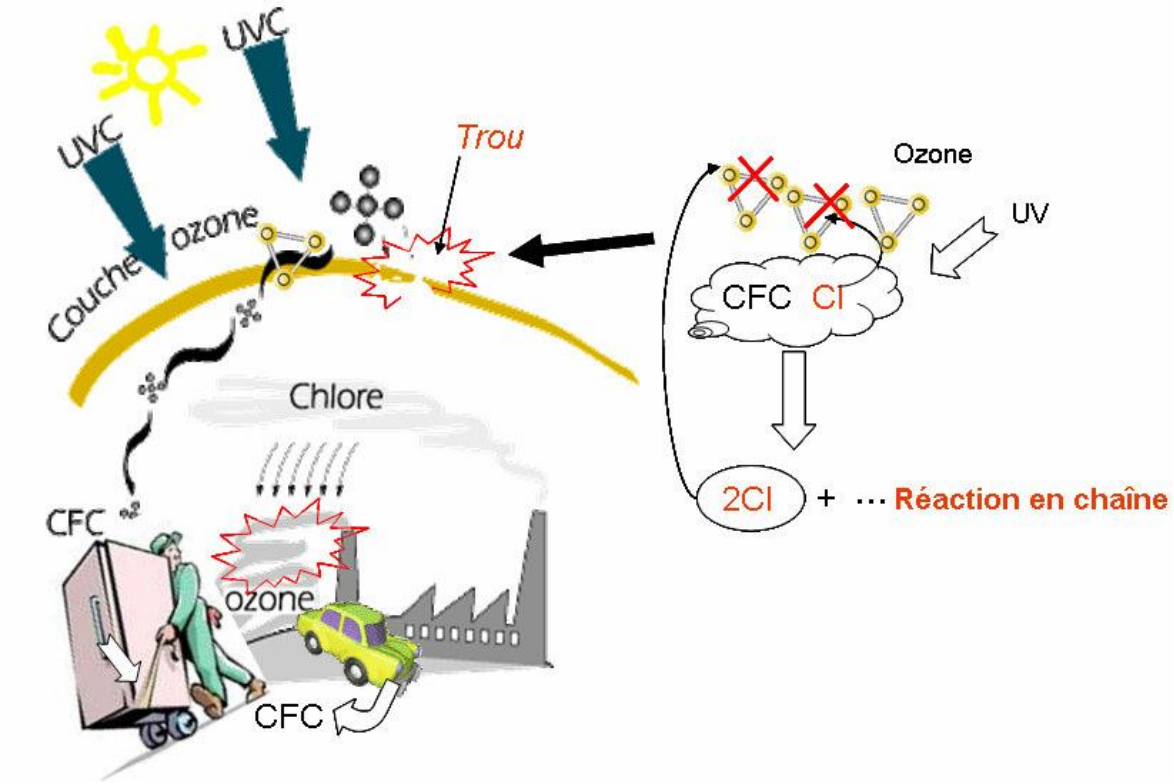



*Figure I-1 Illustration du phénomène de destruction de la couche d'ozone.*

Certains des fluides frigorigènes aujourd'hui encore utilisés ou qui ont été utilisés sont à la source de problèmes environnementaux. Le fréon, qui est le nom commercial d'une famille de gaz hydrochlorofluorocarbones (HCFC) ou chlorofluorocarbones (CFC) est en grande partie responsable de la destruction de la couche d'ozone. Ce gaz a été remplacé mais les successeurs comme les gaz hydrofluorocarnonés (HFC), se révèlent être aussi de puissant gaz à effet de serre.

### 1.1.b Contribution à l'effet de serre

L'effet de serre est au départ un phénomène naturel : il permet de maintenir la température de la planète à environ 15°C de moyenne au lieu de -18°C (Jancovici, 2002).

L'atmosphère terrestre laisse passer la lumière du soleil mais emprisonne la chaleur (infrarouges). Les rayons du soleil arrivent sur le sol terrestre et la terre renvoie une partie de cette énergie. Une couche de vapeur d'eau et de gaz empêche une partie de cette chaleur de repartir dans l'espace, d'où le réchauffement de la planète (Figure I-2). C'est la multiplication des émissions de gaz à effet de serre, générés par les activités humaines (transports, industrie, agriculture, chauffage, etc.), qui intensifie le phénomène : plus il y a de gaz à effet de serre émis dans l'atmosphère, plus les rayons infrarouges sont retenus puis réfléchis sur Terre, ce qui provoque le réchauffement de la planète.

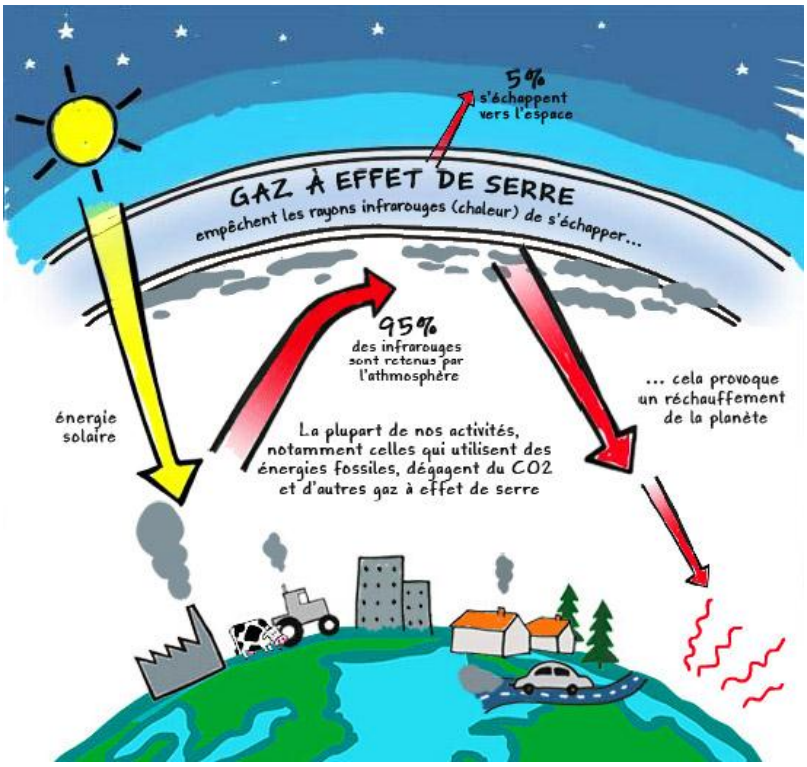



*Figure I-2 Illustration du phénomène d'effet de serre.*

## 1.2. Le principe de la réfrigération classique

A l'heure actuelle la production de froid est principalement assurée par la technique de compression-détente d'un fluide frigorigène (Figure I-3). Ce fluide est comprimé par le compresseur (qui est à l'origine du bruit des réfrigérateurs). Lors de la compression, la température va augmenter et le fluide se trouvera à l'état gazeux. Ce dernier va ensuite circuler dans un condenseur afin de se refroidir en chauffant le milieu extérieur et passer de l'état gazeux à l'état liquide. Après sa course dans le condenseur, le fluide va passer dans le détendeur où la

pression diminue ainsi que la température puis passe par l'évaporateur où sa température étant plus basse que le milieu extérieur, il se remet en ébullition en prenant la chaleur du milieu avant d'arriver de nouveau au compresseur.

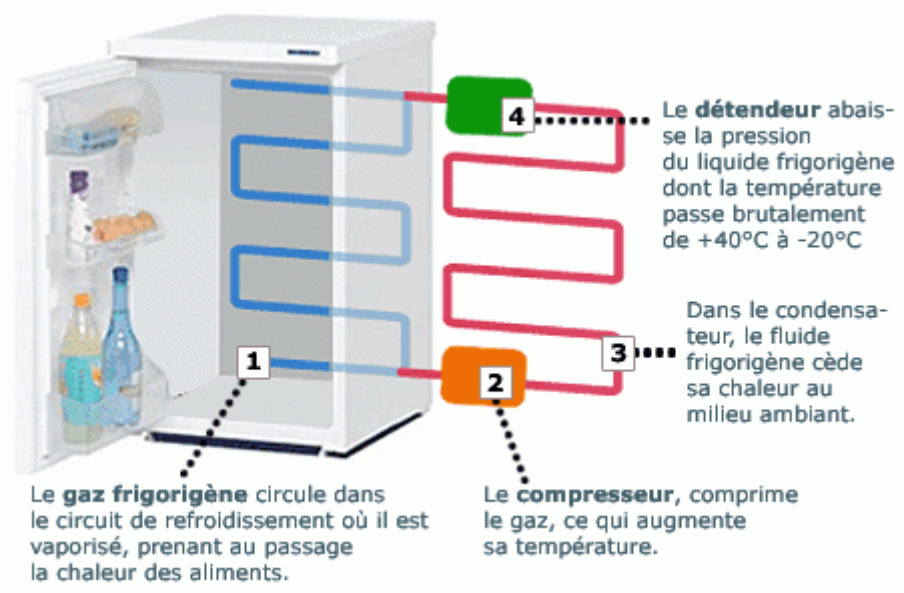



*Figure I-3 Illustration du principe de la réfrigération classique.*

Le double problème que posent les fluides frigorigènes et la consommation d'énergie (jusqu'à 15 % de l'énergie consommée pour la production du froid dans les pays industrialisés) se heurte à une perspective de développement durable et de rationalisation de l'utilisation d'énergie. Cela crée un enjeu fort pour la recherche de technologies innovantes conciliant les exigences d'efficacité et de minimisation des impacts sur l'environnement des chaînes de froid.

# 2. Alternatives à la production du froid sans fluide frigorigène

Plusieurs techniques de production de froid, avec au sans fluide frigorigène sont envisageables et sont à l'étude dans monde : fluides de substitution ($CO_2$, ammoniac, hydrocarbure, eau, etc.), cycle de Sterling, réfrigération par tube de vortex, réfrigération à tube à gaz pulsé, refroidissement par évaporation d'eau, réfrigération par absorption ou adsorption, réfrigération thermoélectrique, réfrigération thermoacoustique, réfrigération magnétique. Quelques détails sont maintenant donnés pour les trois derniers exemples cités ici.

## 2.1. Réfrigération thermoélectrique

En 1834 J. Peltier remarquait pour la première fois que le passage de courant électrique au travers d'une jonction de deux métaux différents produit l'échauffement ou le refroidissement, suivant la polarité de la jonction. Ce phénomène est amplifié dans un module « Peltier » avec plusieurs jonctions. La Figure I-4 ci-dessous présente le schéma de principe pour la réfrigération thermoélectrique. Le courant électrique est imposé de telle manière que les porteurs de charge (électrons et trous) se déplacent de la source froide à la source chaude (au sens thermodynamique) dans les deux branches du couple. Ils contribuent de cette manière à un transfert d'entropie de la source froide à la source chaude, et donc à un flux thermique qui va s'opposer à celui de la conduction thermique. Si les matériaux choisis ont de bonnes propriétés thermoélectriques, ce flux thermique créé par le mouvement des porteurs de charge sera plus important que celui de la conductivité thermique. Le système permettra donc d'évacuer de la chaleur depuis la source froide vers la source chaude, et agira alors comme un réfrigérateur.

Le grand avantage de cette technique est l'absence totale de pièces mobiles. Cela donne donc des systèmes totalement silencieux et fiable. Cependant, l'efficacité et donc la consommation électrique sont ses points faibles.

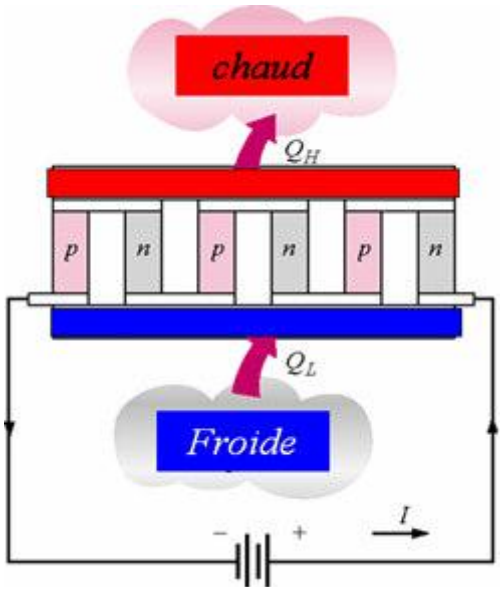



*Figure I-4 Principe du refroidissement par effet Peltier.*

## 2.2. Réfrigération thermoacoustique

La réfrigération thermoacoustique consiste dans la conversion de l'énergie acoustique en énergie thermique. Une onde acoustique qui se propage dans un résonateur va entraîner des fluctuations (compression/détente) des particules d'un gaz qui induisent des variations de température (Dufourd, 2001). Vu qu'elle fonctionne comme un système de réfrigération standard, un cycle en quatre étapes peut être défini. Une onde est produite par un haut parleur à l'entrée d'un résonateur contenant une série de plaque formant le stack ayant les échangeurs chaud et froid à chaque extrémité (Figure I-5) :

1. Un volume élémentaire se déplace en subissant une compression adiabatique : son volume diminue et sa température augmente.

2. Un transfert thermique s'établit du volume élémentaire vers la plaque voisine.

3. Le volume élémentaire parcourt le chemin inverse à celui de la phase 1 et subit un abaissement de sa température par dilatation quasi adiabatique.

4. Un transfert de chaleur s'établit de la plaque voisine vers le volume élémentaire.

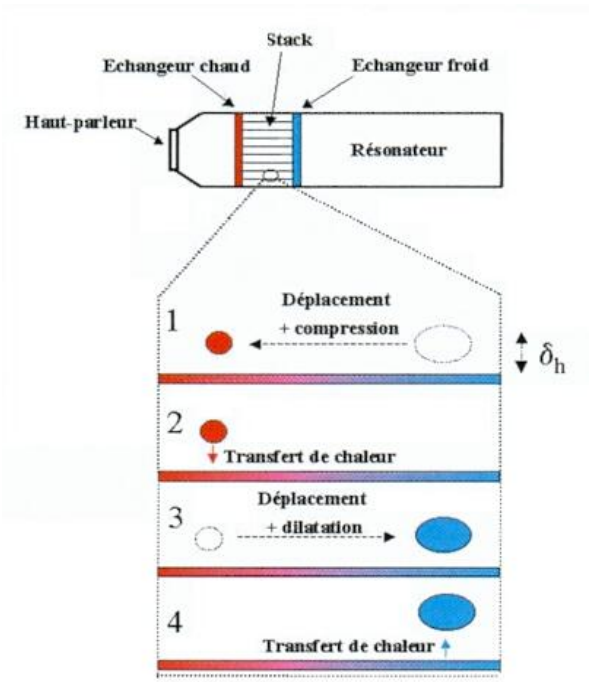



*Figure I-5 Cycle thermoacoustique vue par une particule [http://thermoacoustique.free.fr].*

La mise en oeuvre de cette technologie semble, à l'heure actuelle difficilement adaptable aux systèmes de climatisation et réfrigération domestiques. Les applications principales visées sont celles des faibles puissances comme le refroidissement des processeurs d'ordinateurs et son point faible reste la pollution sonore. Les prototypes réalisés fonctionnent à 20 bars et génèrent des sons de 180 décibels.

## 2.3. Réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique s'appuie sur un phénomène physique appelé effet magnétocalorique (EMC). Cet effet à été mis en évidence dans le fer par E. Warburg en 1881 et c'est seulement en 1918 que Weiss et Piccard l'ont expliqué théoriquement par une approche thermodynamique et lui ont donné le nom d'effet magnétocalorique (Warburg, 1881; Weiss et Piccard, 1918). Un historique de la découverte de l'effet magnétocalorique et de ses premières applications à été fait lors d'un colloque en hommage à Paul Langevin et Jean Perrin au Collège de France (Bauer, 1948). Son application en cryogénie remonte aux années 30 mais, ce n'est que récemment (une vingtaine d'années) que l'on cherche à l'appliquer à la réfrigération autour de la température ambiante. Evidemment cette technologie sera décrite plus en détail dans les paragraphes suivants, mais étudier des matériaux susceptibles d'être utilisés comme matériaux actifs dans un système de réfrigération magnétique est le sujet de mon travail de thèse.

Les avantages de la réfrigération sont les suivants :

- la grande efficacité thermodynamique engendrée par la quasi-réversibilité de l'effet magnétocalorique,
- l'absence de polluant atmosphérique,
- le faible niveau de bruit et de vibrations grâce à l'absence de compresseur,
- la possibilité de réaliser des systèmes compacts avec de fortes densités d'énergie, le matériau étant solide et non gazeux.

# 3. L'effet magnétocalorique (EMC)

## 3.1. Définition et principe

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques qui se

traduit par une variation de la température du matériau sous l'action d'un champ magnétique extérieur. En effet, lorsqu'on applique un champ magnétique, les moments magnétiques du matériau s'orientent dans la direction du champ et l'entropie magnétique diminue. Dans des conditions adiabatiques, l'entropie totale reste constante et par conséquent cette diminution de l'entropie magnétique est compensée par une augmentation de l'entropie de réseau qui a pour effet une augmentation de la température du matériau (Figure I-7a). Lorsque le champ magnétique est annulé, le retour des moments magnétiques à leur état désordonné provoque une diminution de la température du matériau (Figure I-7b).

Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques on peut avoir un effet magnétocalorique dit inverse : ces matériaux se refroidissent lorsqu'on applique le champ et ils se réchauffent lorsqu'on les extrait du champ.

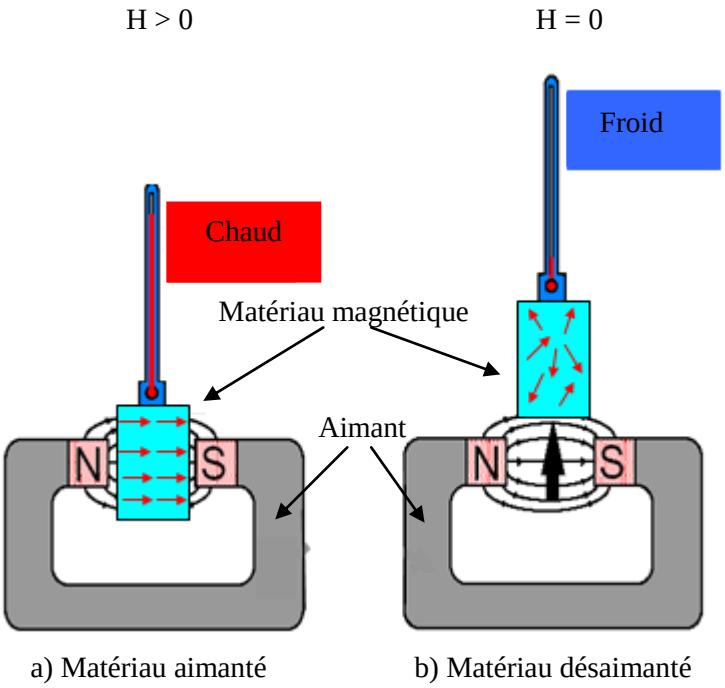



*Figure I-7 Schéma de principe de l'effet magnétocalorique.*

L'effet magnétocalorique est maximal au voisinage de la température de transition magnétique (température de Curie dans le cas de matériaux ferromagnétiques) et dépend de la nature des transitions. Il devient très important dans le cas des transitions du premier ordre où l'aimantation évolue très rapidement avec la température (voir Figure I-8 ci-dessous). Pour mieux

comprendre l'origine physique de l'effet magnétocalorique, il est utile de rappeler les propriétés thermodynamiques d'un matériau magnétique sous un champ magnétique appliqué, ainsi que les différents paramètres qui interviennent dans la réfrigération magnétique.

## 3.2. Equations thermodynamiques

Le potentiel thermodynamique adapté à la description de l'état thermodynamique d'un matériau magnétique plongé dans un champ magnétique est l'enthalpie libre de Gibbs. Elle est une fonction de la température T, de la pression P et du champ magnétique H. L'énergie libre de Gibbs est donnée par la relation ci-dessous :

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

U est l'énergie interne du matériau, S son entropie, M son aimantation et $\mu_0$ la perméabilité magnétique du vide. Le volume V, l'aimantation M et l'entropie du matériau peuvent être déterminés par une simple dérivation de l'enthalpie libre :

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

Si on considère que P, H et T sont les variables d'état, la différentielle de G peut être également exprimée sous la forme :

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

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 :

$$dU = TdS + \mu_0 HdM - PdV \tag{I.4}$$

Et d'autre part, dG qui se réduit à :

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

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

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

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

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

Par dérivation de M par rapport à T en utilisant les équations I.7 et I.8 on retrouve la relation dite de Maxwell :

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

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

La variation d'entropie associée à l'effet magnétocalorique à pression et température constantes peut être décrite comme :

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

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

Cette équation montre que la variation de l'entropie est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température et à la variation du champ magnétique. Ainsi l'effet magnétocalorique dépend du champ mais aussi de la nature de la transition magnétique dans le matériau. On parle de transition du premier ordre quand la dérivée première de l'énergie libre de Gibbs est discontinue et de transition du second ordre quand la dérivé première de l'énergie de Gibbs est continue et la dérivée seconde discontinue. Plus simplement, une transition de premier ordre est abrupte alors qu'une transition de second ordre est plus étalée. Sur la figure on peut voir la relation entre la nature de la transition et la variation d'entropie (Lebouc et al., 2005). Dans le cas de transition de 1$^{er}$ ordre la variation de l'entropie est amplifiée considérablement. Mais, cela s'opère au détriment de la plage de température d'utilisation δT qui s'en trouve réduite.

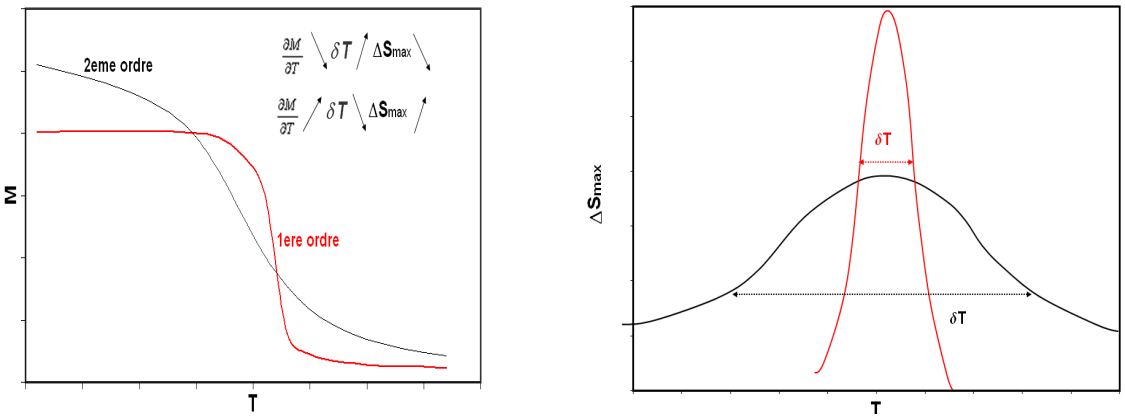



*Figure I-8 Relation entre la transition magnétique (à gauche) et la variation d'entropie (à droite).*

L'entropie est une variable de P, H et T ; sa différentielle prend la forme :

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H,T} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} dT \qquad \text{(I.11)}$$

A partir du second principe de la thermodynamique, on définit la capacité calorifique à pression et champ constants comme :

$$C_{P,H} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} \qquad \text{(I.12)}$$

En utilisant la relation de Maxwell (I.9) et la capacité calorifique (I.12) et en considérant le système à pression constante, on peut réécrire l'équation I.11 :

$$dS = \mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH + \frac{C_{p,H}}{T} dT \qquad \text{(I.13)}$$

La Figure I-9 illustre l'effet magnétocalorique 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.

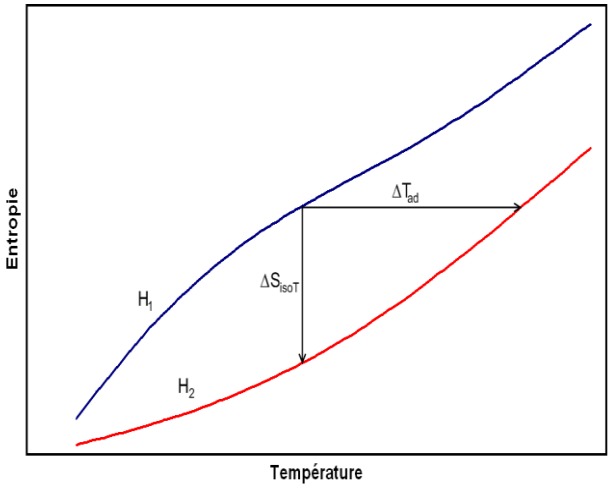



*Figure I-9 Principe thermodynamique de l'effet magnétocalorique.*

En considérant un environnement isotherme (dT = 0), dS est la variation d'entropie correspondant la variation infinitésimale dH. On retrouve la variation d'entropie définie à la figure 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 est d'autant plus élevée que la variation d'aimantation ($\partial M/\partial T$) est 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.13 :

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT \tag{I.14}$$

$$S(T,H) = \int_0^T \frac{C_{P,H}}{T} dT \tag{I.15}$$

La variation d'entropie due à $\Delta H = H_2 - H_1$ peut aussi s'écrire :

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_0^T \frac{C_{P,H_2} - C_{P,H_1}}{T} dT \tag{I.16}$$

Cette formulation 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.13 l'expression de la variation de température ΔT à pression constante correspondant au $\Delta T_{ad}$ de la Figure I-9. Cela montre que la variation d'entropie, dépendant de l'inverse de la température, augmente lorsqu'on approche le zéro absolu.

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH$$

$$\Delta T(T, H_1 \rightarrow H_2) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{P,H}} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \tag{I.17}$$

Il y a donc deux situations où l'effet magnétocalorique est maximal : à basse température et autour de la température de transition magnétique des matériaux.

## 3.3. Méthodes d'analyse de l'effet magnétocalorique

Deux grandeurs physiques : la variation d'entropie (ΔS) et la variation adiabatique de la température ($\Delta T_{ad}$) caractérisent l'effet magnétocalorique.

La variation d'entropie peut être déterminée à partir de mesures magnétiques en utilisant la relation de Maxwell, en passant par l'équivalent discret de l'équation I.10 :

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \mu_0 \Delta H_i \tag{I.18}$$

On peut appliquer cette équation sur une mesure d'aimantation en fonction de la température pour différents champs constants ou sur une mesure d'aimantation en fonction du champ pour différentes températures constantes. La variation d'entropie est reliée à la quantité de

chaleur qui peut être transférée du coté froid $T_1$ au coté chaud $T_2$ par la relation I.12. Elle est appelée capacité de réfrigération.

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T, 0 \rightarrow H) dT \qquad \text{(I.19)}$$

Pour faire ce type de mesures on se sert d'un magnétomètre, appareil relativement ordinaire que l'on retrouve dans un grand nombre de laboratoires de recherche de physique du solide. Le dispositif que nous avons utilisé sera décrit au chapitre II.

Les méthodes de mesures de la variation de la température $\Delta T_{ad}$ sont généralement classées en deux groupes : mesures directes et mesures indirectes. On appelle « mesures indirectes » lorsque l'on détermine $\Delta T_{ad}$ à partir de mesures d'aimantation en fonction de la température pour différentes variations du champ (isothermes d'aimantation). En utilisant l'équation (I.18) on peut déterminer la variation d'entropie. Pour accéder à la variation de la température à travers la variation d'entropie, on utilise la relation (I.17) qui s'écrit :

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T}{Cp} \cdot \Delta S \qquad \text{(I.20)}$$

La chaleur spécifique Cp doit être déterminée au préalable par mesures calorimétriques.

Les « mesures » directes permettent de déterminer la réponse d'un matériau magnétique soumis à la variation du champ magnétique. Le champ magnétique provoque la variation de température qui est mesurée directement par un thermomètre. Ainsi pour mesurer directement la variation adiabatique de la température, un dispositif spécifique a été conçu au laboratoire. Il fait l'objet du Chapitre VI.

L'effet magnétocalorique peut être exploité dans de nombreuses applications de réfrigérations industrielles et domestiques. A titre d'exemples on donne la climatisation des bâtiments ou des véhicules, les machines frigorifiques de chaînes agroalimentaires, la liquéfaction

de gaz... Dans ce qui suit, nous allons montrer comment exploiter l'effet magnétocalorique pour mettre en œuvre la réfrigération magnétique.

# 4. Application de l'effet magnétocalorique à la production de froid

Les techniques de refroidissement qui utilisent les matériaux magnétocaloriques comme réfrigérants sont basées sur un cycle réversible d'échauffement et de refroidissement de matériaux sous l'application et la suppression d'un champ magnétique extérieur (Figure I-10). On peut remarquer tout de suite l'analogie avec la technologie classique de refroidissement par compression et détente de gaz dont le principe est exposé dans la partie 1.2.

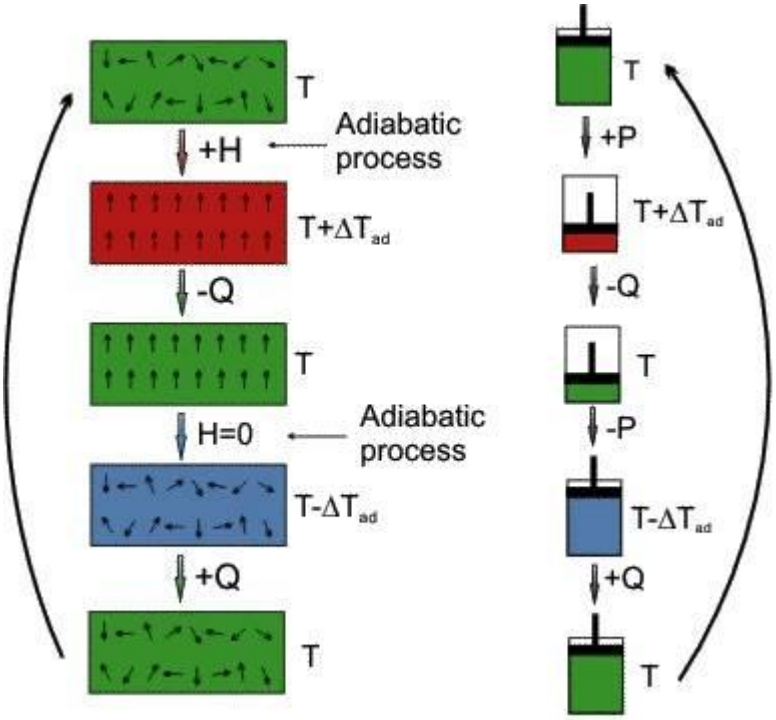



*Figure I-10 Analogie avec la technologie classique de refroidissement [www.chemistry.mcmaster.ca].*

Comme on l'a déjà dit, les premières applications de l'effet magnétocalorique ont eu lieu dans le domaine des basses températures. L'effet magnétocalorique, connu sur le nom de désaimantation adiabatique, a été utilisé pour approcher la température de zéro absolu.

L'exploitation de l'effet magnétocalorique autour de la température ambiante est limitée par le fait que les matériaux magnétoélectriques existants ne permettent pas d'atteindre des écarts de températures élevés (Lebouc et al., 2005). Par exemple, un échantillon de gadolinium, le seul élément magnétique qui présente une transition magnétique autour de l'ambiante, produit un EMC d'environ 10 K sous un champ magnétique de 5 T. Cependant, on peut obtenir des écarts de températures élevés par des cycles magnétothermiques particuliers appelés Réfrigération Magnétique Active à Régénération (AMRR) (Figure I-11). Durant un cycle le matériau magnétique subit les quatre étapes suivantes :

- aimantation du matériau accompagnée de son échauffement,
- déplacement du fluide d'un coté à l'autre du matériau, permettant de récupérer une partie de la chaleur libérée par le réfrigérant,
- désaimantation du matériau, accompagnée de son refroidissement,
- déplacement du fluide de la source chaude vers la source froide pour récupérer une partie des frigories.

L'écart de température va augmenter à chaque cycle jusqu'à atteindre les températures d'équilibre « source chaude » - « source froide » à condition qu'il n'y ait pas d'échange avec le milieu extérieur. Cet écart de température est de l'ordre de quelques dizaines de degrés pour les plus performants des matériaux. Le principe de l'AMRR à été décrit pour la première fois par Barclay (Barclay, 1994; Barclay et Steyert, 1982).

Généralement les systèmes de réfrigération magnétique expérimentaux sont basés sur de simples aimants permanents travaillant à la température ambiante. En 1976, Barclay et al. ont construit un réfrigérateur magnétique tournant à régénération, qui opère entre 4 K et 15 K et produit 0.9 W (Yu et al., 2003). Dans la même année, Brown fut le premier à appliquer la réfrigération magnétique autour de la température ambiante au « Lewis Research Centre, American National Aeronautics and Space Administration » (Yu et al., 2003). En utilisant le gadolinium (Gd) comme matériau de fonctionnement, il a atteint 47 K avec un champ magnétique de 7 T.

L'intérêt pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante s'est développé après que les études théoriques et expérimentales menées principalement aux USA par Gschneidner, Zimm et Pecharsky aient démontré la validité et

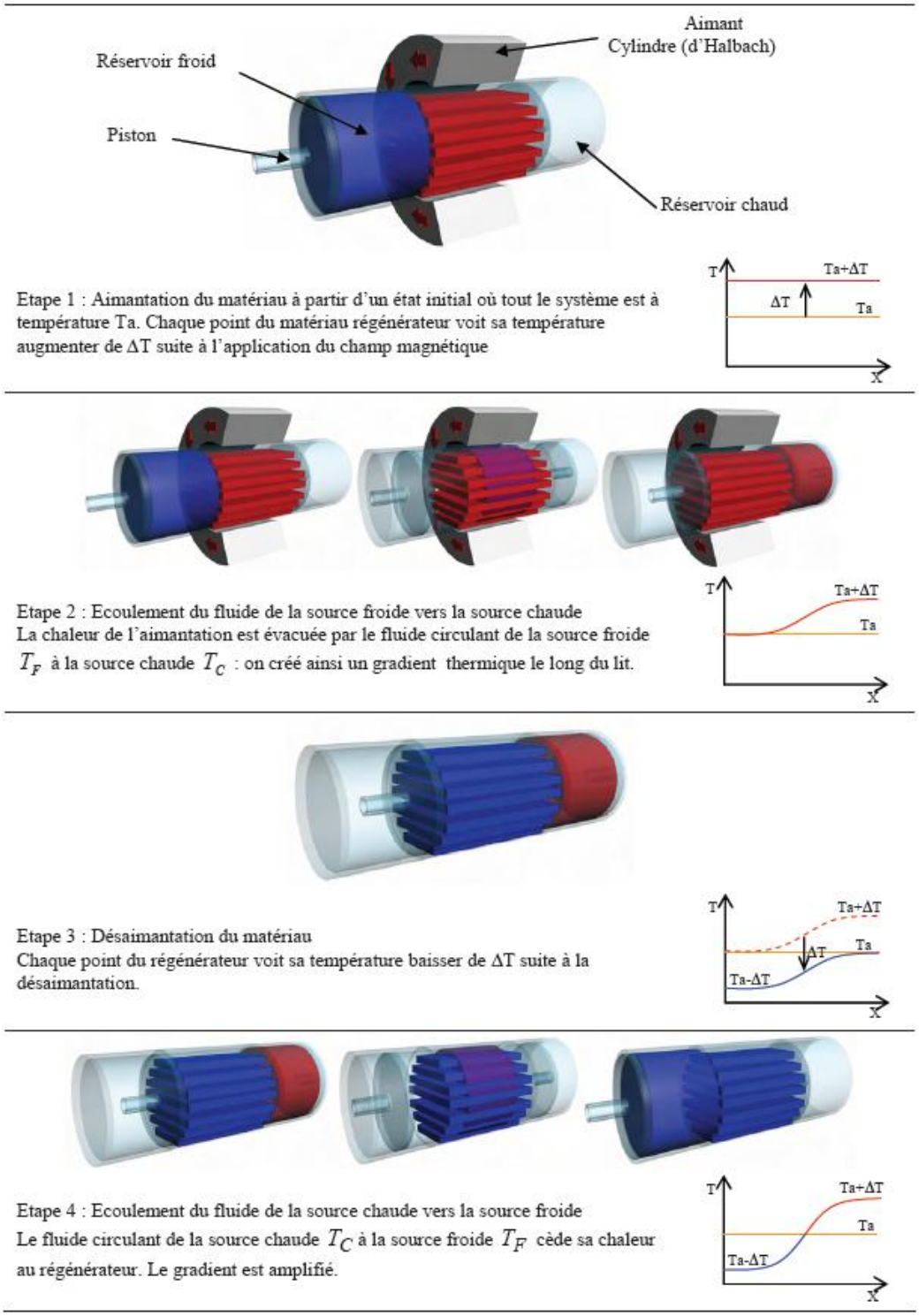



*Figure I-11 Représentation du cycle AMRR et du profil de température associé le long du matériau (Bouchekara, 2008).*

l'efficacité du procédé dans la production du froid. Ce thème de recherche a émergé ensuite au Japon, au Canada, au Brésil, aux Pays-Bas, en Espagne, en France… Il est maintenant répandu dans l'ensemble de la communauté scientifique à travers le monde. Il doit être abordé du fondamental à l'application, des matériaux aux systèmes de réfrigération et fait interagir des spécialistes de différents domaines depuis les matériaux, le magnétisme, la thermique et jusqu'à l'électrotechnique.

Le rendement et l'efficacité d'un système de réfrigération magnétique dépend du matériau magnétique, du fluide, de la source de champ et du cycle magnétothermique. Les solutions envisagées doivent être guidées par les considérations suivantes :

- forte variation d'entropie magnétique du matériau afin de disposer d'une forte puissance frigorifique,
- fort effet magnétocalorique $\Delta T_{ad}$,
- température de transition proche de la source froide,
- forte chaleur spécifique pour réduire les oscillations en température lors des alternances des débits du fluide,
- conductivité thermique élevée dans le sens des échanges avec le fluide et faible dans les autres directions afin de limiter les pertes par diffusion dans le matériau,
- faible rugosité du matériau et faible viscosité du fluide pour réduire les pertes de charge à l'écoulement,
- fort coefficient d'échange thermique.

Les premiers critères sont propres au matériau et dépendent du champ magnétique. Les autres dépendent de sa mise en œuvre, du système, de sa géométrie et de la nature du fluide.

## 4.1. Matériaux magnétiques pour la réfrigération

Pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante, le matériau doit présenter un effet magnétocalorique géant bien étendu autour de la température ambiante. Par EMC géant, nous entendons des variations de température élevées (quelques degrés à quelques dizaines de degrés) pour des inductions magnétiques accessibles par des aimants permanents (1 à 2 T) ou des électroaimants supraconducteurs (quelques teslas). Le seul matériau

ayant une transition magnétique (ferro-paramagnétique) à 294 K est le gadolinium (Gd). Il a un moment magnétique élevé donc l'effet magnétocalorique qu'il peut générer est relativement élevé (≈ 2 K/T). Le gadolinium est un matériau magnétocalorique actuellement disponible sur le marché et il est exploité dans la plupart des réalisations de démonstrateurs et prototypes. Il présente l'avantage d'être un matériau facile à obtenir (élément pur) et facile à mettre en forme (malléable et ductile). En revanche, il ne peut pas être utilisé à grande échelle dans des applications industrielles en raison de son coût très élevé et de sa disponibilité (la production mondiale ne pourrait pas satisfaire la demande). Il ne peut donc pas être envisagé pour des applications « grand public » et concurrencer les systèmes classiques de réfrigération, mais reste le matériau de référence. Les recherches s'orientent vers la substitution du gadolinium par des composés ayant un EMC équivalent ou plus important en termes de variation de température ΔT et de variation d'entropie ΔS. D'autres familles sont aujourd'hui étudiées et depuis une dizaine d'année des composés de terres rares ou d'éléments de transition, sous leur forme métallique, en alliage ou oxydes sont proposés. La découverte d'un EMC géant dans $Gd_5Ge_2Si_2$ au voisinage de 276 K (V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner Jr., 1997) a révolutionné ce domaine de la physique. Cette découverte a augmenté l'intérêt pour la réfrigération magnétique autant sur le plan fondamental que sur le plan pratique. Des nombreuses publications scientifiques ont vu le jour et leur nombre ne cesse d'augmenter chaque année ce qui témoigne de la vigueur de la thématique. De nombreux prototypes de réfrigération magnétique voient également le jour, promettant un avenir certain aux applications (K.A. Gschneidner Jr. et V.K. Pecharsky, 2008).

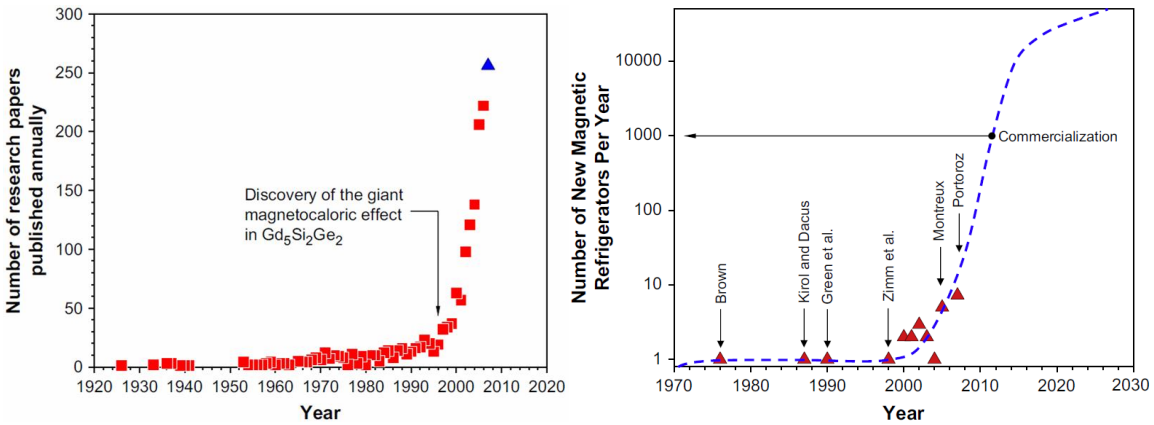



*Figure I-12 Evolution du nombre de publications et de prototypes de réfrigération magnétique.*

Le Tableau I-1 ci-dessous donne les caractéristiques magnétocaloriques (variation d'entropie et variation de température) des principales familles de matériaux présentant une température de transition magnétique relativement proche de la température ambiante.

| Matériaux | Référence | Type de transition | T (K) | Hystérésis (K) | -ΔS (J/kg.K) | | ΔT (K) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 2 T | 5 T | 2 T | 5 T |
| Gd | [1] | FM - PM 2$^{eme}$ ordre | 294 | - | 5 | 10 | 5.8 | 12.8 |
| $Gd_5Ge_2Si_2$ | [1] | FM - FM 1$^{er}$ ordre | 276 | - | 14.5 | 19 | 7.5 | 15.5 |
| $Gd_{0.7}Tb_{0.3}$ | [2] | FM - PM 2$^{eme}$ ordre | 274 | - | 5.2 | 10 | - | - |
| MnAs | [3] | FM - PM 1$^{er}$ ordre | 318 | - | 31* | 32* | 5 | 13 |
| $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ | [3] | FM - PM 1$^{er}$ ordre | 283 | - | 25 | 30 | - | - |
| $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ | [4] | FM - PM 1$^{er}$ ordre | 300 | - | 14.5 | 18 | - | - |
| $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ | [5] | FM - PM 1$^{er}$ ordre | 195 | 1 | 20 | 23 | 6.5 | 8.6 |
| $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H$ | [5] | FM - PM 1$^{er}$ ordre | 323 | - | 20 | 23 | 6.8 | 12.6 |
| $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ | [6] | AF - FM 1$^{er}$ ordre | 313 | 10.5 | 15.3 | - | -13 | - |
| $Mn_5Ge_3$ | [7] | FM - PM 1$^{er}$ ordre | 298 | - | 3.8 | 9.3 | - | - |
| MnCoSi | [8] | AF - FM 1$^{er}$ ordre | 250 | - | - | 6.5 | - | 1.6 |
| $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ | [9] | FM - PM 1$^{er}$ ordre | 333 | 10 | 20.7 | - | - | - |
| $(La_{0.5}Gd_{0.2})Sr_{0.3}MnO_3$ | [10] | FM - PM 2$^{eme}$ ordre | 270 | - | 3 | 6.5 | - | - |

*les valeurs sont lues au niveau du plateau

*Tableau I-1 Caractéristiques des principales familles de matériaux magnétocaloriques. [1] : (V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner Jr., 1997), [2] : (Balli, 2007), [3] : (Wada et Tanabe, 2001), [4] : (Tegus et al., 2002), [5] : (Fujita et al., 2003), [6] : (Annaorazov et al., 1992), [7] : (Songlin et al., 2002), [8] : (Sandeman et al., 2006), [9] : (Cherechukin et al., 2004), [10] : (Sun et al., 2002).*

Pour chaque famille de matériaux il peut y avoir plusieurs stœchiométries différentes et plusieurs substitutions sont possibles. Ces modifications chimiques ont comme intérêt l'augmentation ou la diminution de la température de transition pour l'approcher de l'ambiante et l'augmentation de l'effet magnétocalorique. De nombreux groupes de recherche travaillent sur les mêmes familles de matériaux mais ici il n'est pas possible de tous les citer.

La grande partie de matériaux répertoriés présentent une transition magnétique de 1$^{er}$ ordre accompagnée d'une variation d'entropie importante. On peut remarquer que pour tous les matériaux on retrouve la variation d'entropie mais ce n'est pas toujours le cas pour la variation de température. Comme déjà dit dans le paragraphe 3.3, les dispositifs de type magnétomètre permettant de déterminer $\Delta S$ sont fréquemment disponibles en laboratoire de recherche. En revanche, pour la détermination de la variation de température on a recourt à des appareillages spécifiques. Les valeurs rapportées pour $\Delta T$ sont obtenues indirectement par mesures calorimétriques.

Pour qualifier un matériau d'intéressant pour la réfrigération magnétique plusieurs paramètres devront être pris en compte et optimisés. Comme on l'a déjà dit, le matériau doit présenter une transition magnétique et un effet magnétocalorique important à la température où l'on veut l'appliquer, en l'occurrence proche de la température ambiante dans notre cas. D'autres caractéristiques physiques doivent être considérées (Tableau I-2), comme les hystérésis thermiques et magnétiques qui peuvent entraîner une perte d'efficacité et ce sont donc des phénomènes à réduire. S'ils accompagnent généralement les transitions de 1$^{er}$ ordre, il n'est malheureusement pas toujours considéré et rapporté dans la littérature.

D'autres paramètres physiques comme la résistivité électrique et la conductivité thermique devront être pris en compte. Le matériau doit préférablement avoir une résistivité électrique élevée pour éviter un échauffement dû aux courants induits par la variation du champ magnétique. En revanche, une bonne conductivité thermique est souhaitable pour améliorer les échanges thermiques. La facilité de fabrication et de mise en œuvre avec des prix concurrentiels sont des critères 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. On ne doit pas oublier aussi les questions d'usage que sont la résistance à la corrosion et la toxicité. Le tableau ci-dessous donne un comparatif de matériaux magnétocaloriques prenant en compte tous ces critères.

**Advantages and disadvantages of various near room temperature magnetic refrigerant materials**

| Factor | Gd | $Gd_5T_4$ | $RMnO_3$ | LaFeSi | MnAs | FeMnPAs | $Ni_2MnGa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Raw material costs | 0 | – | ++ | ++ | ++ | ++ | + |
| Preparation | 0 | – | – – | – | – – | – – | – – |
| Vapor pressure | 0 | 0 | 0 | 0 | – – | – – – | 0 |
| Fabrication (sheet) | 0 | – | – | – | – | – | – |
| ≥1 kg production | 0 | 0 | ? | 0 | ? | ? | ? |
| MCE, $\Delta S_m$ | 0 | ++ | – | + | + | + | + |
| MCE, $\Delta T_{ad}$ | 0 | + | – | – | – | 0 | – |
| Refrigeration capacity | 0 | + | ? | + | ? | + | ? |
| Hysteresis | 0 | – – | 0 | – | – | – | – – |
| Time dependence of $\Delta T_{ad}$ | 0 | – | ? | – | ? | ? | ? |
| Environmental concerns | 0 | 0 | 0 | 0 | – – | – | 0 |
| Corrosion | 0 | ++ | ? | – | ? | ? | 0 |
| Friability | 0 | – | ? | – | ? | – | – |

Elemental Gd is taken as the baseline.

*Tableau I-2 Comparatif de matériaux magnétocaloriques selon (K.A. Gschneidner Jr. et V.K. Pecharsky, 2008).*

Dans cette optique, les composés les plus prometteurs sont actuellement ceux des familles $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ et $LaFe_{13-x}Si_x$. En effet, ce sont actuellement des composés magnétocaloriques en cours d'études pour une élaboration à grande échelle (Gschneidner et al., 2000; Katter et al., 2008; Rosca et al., 2009). Ainsi, il y a de multiples paramètres à prendre en considération ce qui implique une vision globale du problème et impose des collaborations mettant en œuvre des compétences différentes.

## 4.2. Démonstrateurs et prototypes de réfrigération magnétique

Une activité de recherche notable est menée autour du développement des systèmes de réfrigération magnétique. Comme dans le cas de matériaux, de nombreux groupes de différents pays concentrent leurs efforts sur cette thématique. 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 faute de disposer des éléments nécessaires pour le faire.

Les différents démonstrateurs et prototypes de réfrigération magnétique réalisés laissent entrevoir l'importance de différents aspects que sont la source de champ, le matériau actif et le cycle thermomagnétique. Une grande variété de configurations peut exister au niveau des cycles thermodynamiques (direct, à régénération, Ericsson...) comme au niveau géométrique (linéaire, rotatif) ou des sources de champ (supraconducteurs, aimants). Pour les applications domestiques que l'on vise, on s'intéresse plutôt aux dispositifs à aimant permanent. Les aimants permanents à

base de $Nd_2Fe_{14}B$ ont beaucoup contribué au développement des systèmes de réfrigération magnétique. Des montages spéciaux basés sur la structure de Halbach permettent de produire des champs magnétiques atteignant plus de 2 T (Lee et al., 2002). Les grandes lignes du développement des systèmes de réfrigération magnétique sont décrites dans la suite de ce paragraphe.

Le premier dispositif qui a montré la faisabilité de la réfrigération magnétique avec des champs accessibles par des aimants permanents a été développé par l'équipe de l'Université Polytechnique de Catalogne à Barcelone (Bohigas et al., 2000). Le matériau mis en œuvre était le gadolinium et l'écart de température obtenu a été compris entre 1.6 et 5 K pour une variation de champ de 0.3 T et 0.95 T.

Gschneidner et Pecharsky ont répertorié des dispositifs existants avec leurs caractéristiques et leurs performances (K.A. Gschneidner Jr. et V.K. Pecharsky, 2008). Quasiment tous les démonstrateurs actuels utilisent le gadolinium comme matériau actif. On peut illustrer ce paragraphe avec le dispositif développé par Astronautics Corporation (ACM), Madison, USA (Figure I-13) (Zimm et al., 2006). Avec ce dispositif les écarts de température obtenus entre la source chaude et la source froide ont été de 4 à 20° C et la puissance froide de 100 à 50 W.

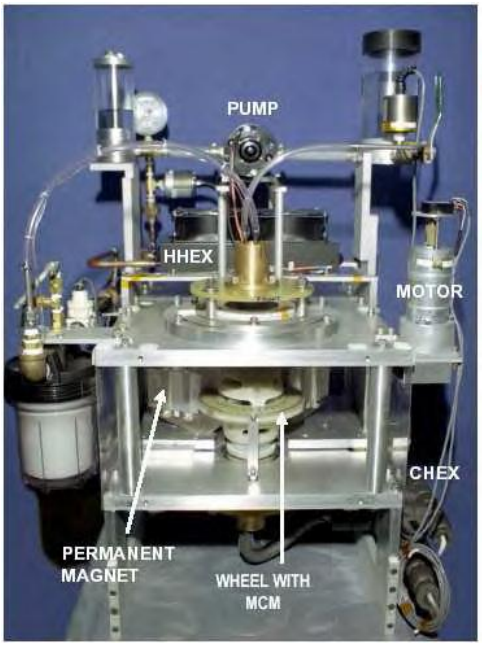



*Figure I-13 Dispositif de réfrigération magnétique développé par ACM (USA 2002).*

En France, des travaux de laboratoire ont également été menés dans cette direction avec un démonstrateur (Clot et al., 2003) et un prototype (Allab, 2008; Bouchekara, 2008; Dupuis, 2009) réalisé au G2Elab, Grenoble.

Il y a encore quelques temps, l'objectif était de montrer la faisabilité de la réfrigération magnétique à la température ambiante. Maintenant, les recherches portent de plus en plus sur les performances de tels dispositifs. Aujourd'hui, on arrive à réaliser des dispositifs de plus en plus compacts avec un design technologique évolué pour une meilleure efficacité. Des acteurs industriels s'intéressent à cette thématique, notamment en France, Cooltech Applications, co-financeur de cette thèse (Figure I-14).

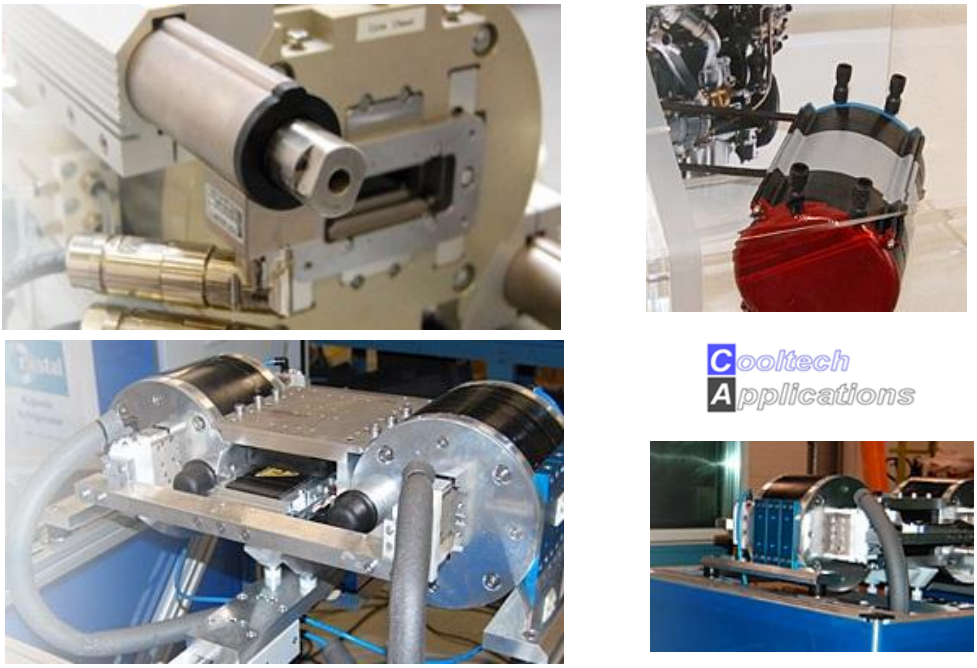



*Figure I-14 Vue de différents prototypes de réfrigération magnétique développés par Cooltech Applications [www.weenter.com].*

La puissance froide produite par un système de réfrigération magnétique dépend essentiellement des performances du matériau, de l'intensité du champ magnétique et du cycle thermique. La maîtrise technologique de la réfrigération magnétique fait appel à de nombreuses disciplines telles que la mécanique des fluides, la thermodynamique, la thermique des matériaux solides et fluides, la physique des matériaux, le magnétisme. Le travail réalisé pendant la présente thèse contribue à l'avancement de cette thématique sur les aspects des matériaux.

# 5. Bibliographie

Allab, F., 2008, Etude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique basé sur l'effet magnétocalorique géant: Grenoble INP.

Annaorazov, M., Asatryan, K., Nikitin, S., Tishin, A., et Tyurin, A., 1992, Alloys of the Fe - Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators: Cryogenics, v. 32, no. 10, p. 867-872.

Balli, M., 2007, Etude structurale et magnétique en vue de la mise en œuvre de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique géant: Universite Joseph Fourier.

Barclay, J.A., 1994, Active and passive magnetic regenerators in gas/magnetic refrigerators: Journal of Alloys and Compounds, v. 207-208, p. 355 -361.

Barclay, J.A., et Steyert, W.A., 1982, Active magnetic regenerator:

Bauer, E., 1948, Effet magnéto-calorique - Introduction Historique, *dans* Les phénomènes cryomagnétiques,

Bohigas, X., Molins, E., Roig, A., Tejada, J., et Zhang, X.X., 2000, Room-Temperature Magnetic Refrigerator Using Permanent Magnets: IEEE Transactions on Magnetics, v. 36, no. 3, p. 538 -544.

Bouchekara, H.R.E., 2008, Recherche sur les systèmes de réfirgération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation: Grenoble INP.

Cherechukin, A.A., Takagi, T., Matsumoto, M., et Buchel'nikov, V.D., 2004, Magnetocaloric effect in Ni2+xMn1-xGa Heusler alloys: Physics Letters A, v. 326, no. 1-2, p. 146 -151.

Clot, P., Viallet, D., Allab, F., Kedous-Lebouc, A., Fournier, J.M., et Yonnet, J.P., 2003, A Magnet-Based Device for Active Magnetic Regenerative Refrigeration: IEEE Transactions on Magnetics, v. 39, no. 5, p. 3349 -3351.

Dufourd, S., 2001, Réfrigérateur thermoacoustique : études analytiques et expérimentales en vue d'une miniaturisation: Ecole centrale de Lyon.

Dumas, P., Riboli-Sasco, L., Spyratos, V., et Kurita, F., 2005, Fonctionnement du système climatique, perturbations humaines, dérèglements dangereux? en mémoire de Kyoto, *dans* Dossiers Pollens,

Dupuis, C., 2009, Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique: Grenoble INP.

Fujita, A., Fujieda, S., Hasegawa, Y., et Fukamichi, K., 2003, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(FexSi1-x)13 compounds and their hydrides: Physical Review B, v. 67, p. 104416.

Gschneidner Jr., K., et Pecharsky, V., 2008, Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects: International Journal of Refrigeration, v. 31, no. 6, p. 945-961.

Gschneidner, K.A., Pecharsky, A.O., Pecharsky, V.K., Lograsso, T.A., et Schlagel, D.L., 2000, Production of the giant magnetocaloric effect Gd5(SixGe1-x)4 magnetic refrigerant materials from commercial gadolinium metal: Rare Earths And Actinides: Science, Technology And Applications Iv,, p. 63-72.

Jancovici, J., 2002, L'avenir climatique: quel temps ferons-nous?:

Katter, M., Zellmann, V., Reppel, G.W., et Uestuener, K., 2008, Magnetocaloric Properties of La(Fe,Co,Si)13 Bulk Material Prepared by Powder Metallyrgy: IEEE Transactions on Magnetics, v. 44, p. 3044-3047.

Lebouc, A., Allab, F., Fournier, J.M., et Yonnet, J.P., 2005, Réfrigération magnétique: Techniques de l'Ingénieur, , no. RE 28.

Lee, S.J., Kenkel, J.M., Pecharsky, V.K., et Jiles, D.C., 2002, Permanent magnet array for the magnetic refrigerator: Journal Applied Physics, v. 91, no. 10, p. 8894 -8896.

Pecharsky, V.K., et Gschneidner Jr., K.A., 1997, Giant Magnetocaloric Effect in Gd5(Si2Ge2): Phys. Rev. Lett., v. 78, no. 23, p. 4494-4497.

Rosca, M., Fruchart, D., Gignoux, D., Miraglia, S., Waeckerlé, T., Bour, S., Muller, C., Jehan, M., et Chieux, F., 2009, La(FeSi)13 type materials developed for applications, *dans* Thermag III : The 3rd International Conference of IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature,

Sandeman, K., Daou, R., Ozcan, S., Durrell, J., Mathur, N., et Fray, D., 2006, Negative magnetocaloric effect from highly sensitive metamagnetism in CoMnSi1−xGex: Physical Review B, v. 74, p. 224436 -224441.

Songlin, Dagula, Tegus, O., Brück, E., de Boer, F.R., et Buschow, K.H.J., 2002, Magnetic and magnetocaloric properties of Mn5Ge3-xSbx: Journal of Alloys and Compounds, v. 337, no. 1-2, p. 269 -271.

Sun, Y., Tong, W., Liu, N., et Zhang, Y., 2002, Magnetocaloric effect in polycrystalline (La0.5Gd0.2)Sr0.3MnO3: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 238, no. 1, p. 25 -28.

Tegus, O., Brück, E., Zhang, L., Dagula, Buschow, K.H.J., et de Boer, F.R., 2002, Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects: Physica B: Condensed Matter, v. 319, no. 1-4, p. 174 -192.

Wada, H., et Tanabe, Y., 2001, Giant magnetocaloric effect of MnAs1-xSbx: Applied Physics Letters, v. 79, no. 20, p. 3302-3304.

Warburg, E., 1881, Magnetische Untersuchungen: Annalen der Physik, v. 249, no. 5, p. 141-164.

Weiss, P., et Piccard, A., 1918, Sur un nouveau phénomène magnéto-calorique: Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, v. 166, p. 352-354.

Yu, B.F., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X.Z., et Chen, Z., 2003, Review on research of room temperature magnetic refrigeration: International Journal of Refrigeration, v. 26, no. 6, p. 622-636.

Zimm, Boeder, A., Chell, J., Sternberg, A., Fujita, A., Fujieda, S., et Fukamichi, K., 2006, Design and performance of a permanent-magnet rotary refrigerator: International Journal of Refrigeration, v. 29, no. 8, p. 1302 -1306.

# Chapitre II.

# Techniques expérimentales

Nous présentons dans ce chapitre les techniques générales utilisées au cours de cette étude. Les méthodes de synthèse sont d'abord décrites, ensuite viennent les techniques de caractérisation microstructurale, structurale, thermique, magnétique et magnétocalorique. Enfin la PCT qui permet de déterminer les caractéristiques du diagramme de phase du système métal-hydrogène est présentée.

Chapitre II. **Techniques expérimentales** ..... **43**

1. Méthodes de synthèse des composés ..... 45
   - *1.1. Fusions des éléments* ..... *45*
   - *1.2. Traitement thermique de recuit* ..... *47*
   - *1.3. Insertion d'éléments interstitiels* ..... *48*
2. Microscopie électronique à balayage ..... 49
3. Méthodes de caractérisation structurale ..... 51
   - *3.1. Diffraction des rayons X sur poudre* ..... *51*
   - *3.2. Diffraction des neutrons sur poudre* ..... *53*
   - *3.3. Analyse des données de diffraction* ..... *56*
4. Mesures thermiques différentielles ..... 59
5. Mesures de la cinétique d'absorption d'hydrogène ..... 60
6. Méthodes de caractérisations magnétiques ..... 62
   - *6.1. Balance thermomagnétique de type Faraday* ..... *62*
   - *6.2. Mesures d'aimantation par extraction* ..... *63*
   - *6.3. Paramètres magnétiques mesurés* ..... *64*
7. Bibliographie ..... 69

# 1. Méthodes de synthèse des composés

La préparation des échantillons est réalisée à partir des éléments de pureté au moins 3N, lanthane (La), fer (Fe), silicium (Si) et, dans certains cas, d'autres éléments de terres rares ou d'intermétalliques. Tous les éléments sont sous forme solide, en fragment ou en copeaux. L'utilisation de poudres est proscrite car celles-ci s'oxydent très rapidement. Les matières premières sont pesées avec une précision de l'ordre du milligramme et mélangées dans les proportions stœchiométriques désirées. La fusion de ces éléments est ensuite réalisée en utilisant un four à arc ou un four à induction électromagnétique à haute fréquence (four HF) avant de procéder aux traitements thermiques d'homogénéisation. Des éléments interstitiels peuvent ensuite être insérés par réaction solide-gaz ou solide-vapeur.

## 1.1. Fusions des éléments

### 1.1.a Le four à arc

Le four à arc utilisé a été conçu au laboratoire (Figure II-1). Le chauffage des éléments est obtenu grâce à un arc électrique permettant d'obtenir une température maximale de l'ordre de 4000 °C provoquant la fusion des éléments. Les produits de départ sont placés dans une cavité de l'anode en cuivre qui est refroidie par circulation d'eau. L'arc électrique qui jaillit entre une électrode de tungstène et les métaux eux-mêmes provoque leur fusion. La partie du matériau en contact avec le cuivre est refroidie beaucoup plus rapidement que le reste d'échantillon, ceci forme un « auto creuset » qui évite d'allier le cuivre constituant le creuset avec les éléments de l'échantillon. Le dispositif est placé dans une enceinte permettant de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

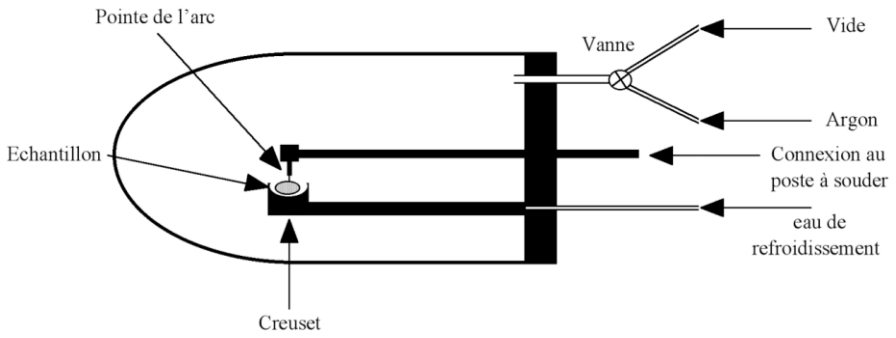


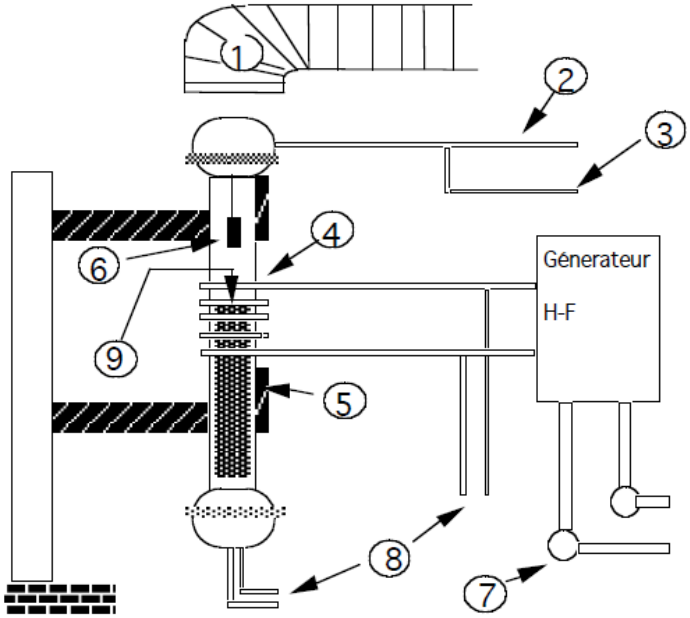

*Figure II-1 Schéma de principe du four à arc électrique.*

Dans notre cas, nous avons travaillé sous atmosphère d'argon, après avoir réalisé au moins 5 purges successives de l'enceinte (mise sous un vide à ~ $10^{-3}$ bars suivi d'une remise à pression atmosphérique d'argon). Afin de réduire encore la teneur en oxygène résiduel, on réalise la fusion préalable d'un morceau de titane, élément très sensible à l'oxydation, captant ainsi les traces résiduelles d'oxygène. Afin d'assurer une bonne homogénéisation, il est nécessaire de déplacer la pointe à la surface de l'échantillon mais aussi d'effectuer plusieurs fusions en retournant le lingot entre chaque chauffage.

### 1.1.b Le four à induction électromagnétique

Certains composés ont été élaborés par fusion en creuset froid inductif haute fréquence (Figure II-2). Le principe repose sur le chauffage des métaux par effet Joule provoqué par des courants de Foucault générés à la surface des échantillons. Les spires d'induction parcourues par un courant alternatif, de quelques dizaines à plus de 140 kHz, créent une induction magnétique variable et donc des courants de Foucault dans une épaisseur dite « de peau » à la surface du métal placé au centre du solénoïde. Le matériau étant directement chauffé sans contact grâce à la lévitation électromagnétique due aux forces de Laplace, le procédé est rapide et particulièrement propre. L'installation comporte un générateur haute fréquence alimentant un circuit oscillant (circuit RLC) qui comprend une batterie de condensateurs, un inducteur, un creuset froid sectorisé et une charge conductrice (les éléments à fondre). Les spires inductives sont enroulées autour du creuset froid à fond hémisphérique. L'ensemble creuset et spires est refroidi par circulation d'eau. Le creuset est placé dans une enceinte hermétique comportant une entrée d'argon et un accès à une pompe primaire. La pureté de l'atmosphère entourant l'échantillon est gérée comme pour le four à arc.

Le produit en fusion est laissé quelques instants à l'état liquide pour homogénéisation en couplage restreint, puis trempé par contact immédiat avec le creuset. Les composés obtenus ainsi sont refroidis et refondus plusieurs fois pour en améliorer l'homogénéité.




① Hotte d'aspiration
② Pompe à vide (Primaire)
③ Arrivée d'argon
④ Bobinage inducteur
⑤ Creuset froid sectorisé
⑥ Piège de titane
⑦ Alimentation du générateur haute fréquence
⑧ Circuit de refroidissement (eau sous pression)
⑨ Echantillon conducteur

*Figure II-2 Schéma de principe du four à induction.*

## 1.2. Traitement thermique de recuit

Après avoir effectué la fusion des constituants de nos échantillons, un recuit est nécessaire pour obtenir une phase cristallographique unique par diffusion des atomes jusqu'à l'équilibre. Le chauffage prolongé provoque une augmentation de l'agitation thermique et des coefficients de diffusion ce qui permet aux atomes de mieux s'organiser, de trouver une structure optimale correspondant à l'équilibre thermodynamique à cette température. Le composé est placé dans une ampoule en silice scellée sous une légère pression d'argon pour éviter tout risque d'oxydation. Pour éviter la réaction avec la silice, les lingots sont isolés à l'aide de feuilles de tantale. L'ampoule est ensuite insérée dans un four résistif. La température utilisée pour les traitements thermiques dépend du type de composé. Dans notre cas, elle est de l'ordre de 1050 °C et pour une durée initialement fixée à 15 jours. Par la suite nous avons optimisé ces conditions de traitement thermique, point qui sera décrit dans le chapitre IV.

## 1.3. Insertion d'éléments interstitiels

### 1.3.a Hydruration et nitruration

Trois dispositifs autoclaves horizontaux développés au laboratoire et illustrés sur la Figure II-3 ci-dessous ont été utilisés pour réaliser les réactions d'absorption d'hydrogène, de deutérium, ou d'azote. Cette méthode consiste à faire réagir les composés intermétalliques en phase solide avec de l'hydrogène ou de l'azote gazeux. Les tubes autoclaves ont été conçus en acier inoxydable spécialement prévu pour ce type d'expérience en pression et température. Les dispositifs peuvent recevoir des tubes en quartz, en Pyrex ou en fer, selon les matériaux étudiés. Les conditions de température sont homogènes pour un volume compris entre 2 $cm^3$ et 5 $cm^3$ selon le diamètre des tubes porte-échantillon. L'enceinte autoclave est insérée dans un four placé sous vide primaire qui fonctionne de manière régulée entre la température ambiante et 800 °C. Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau industrielle. Les dispositifs sont dimensionnés pour des pressions de 0,01 MPa à 20 MPa. Les gaz utilisés pour l'étude des composés sont l'azote, l'hydrogène N55 et le deutérium (99.80 %) pour les échantillons destinés à l'étude par diffraction neutronique.

*Figure II-3 Photographie d'un dispositif (à gauche), et d'un tube autoclave avec une barre inox de remplissage de volume mort (à droite).*

Les composés sont réduits en poudre et tamisés jusqu'à des tailles de particules d'environ 100 µm. Les composés sont pesés et introduits dans un tube de silice obturé par de la laine de

quartz et placé ensuite dans l'autoclave. Après évacuation de l'air contenu dans l'autoclave, l'enceinte est mise sous pression d'hydrogène ou d'azote puis mise en chauffe. L'absorption se traduit par une chute de pression dans l'autoclave et le nombre d'atomes absorbés est déterminé par la différence de masse de l'échantillon avant et après l'absorption. Ces composés sont obtenus par réaction directe entre le gaz et le matériau de départ, par exemple pour l'hydrogène :

$$M + \frac{1}{2} \cdot x\, H_2 \Leftrightarrow MH_x \qquad \text{(II.1)}$$

M : élément (métal ou alliage)

x : coefficient, entier ou non, correspondant à la teneur en hydrogène de l'hydrure

### 1.3.b Carburation

A l'inverse des hydrures et des nitrures, les carbures sont préparés par une réaction solide-vapeur mise au point au laboratoire par décomposition de l'anthracène ($C_{14}H_{10}$). Cette technique est décrite dans le paragraphe III.4.

La présence des éléments interstitiels et l'homogénéité des nouveaux composés formés est vérifiée par des méthodes de caractérisations structurales et magnétiques. Des modifications au niveau structural et magnétique seront observées comme on va le voir dans la partie résultats de ce manuscrit. Cela permettra de comprendre l'intérêt d'une telle insertion.

# 2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir la caractérisation de l'échantillon à moyenne résolution. Le MEB permet de visualiser la surface de l'échantillon en utilisant à la fois l'émission des électrons secondaires et rétrodiffusés. Le balayage d'un échantillon avec un faisceau électronique monochromatique étroit et la collection du flux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés pour chaque point balayé de la surface de l'échantillon permet de réaliser une image de la surface. Un schéma de principe d'un MEB est présenté dans la Figure II-4 ci-dessous. Le faisceau polychromatique des électrons émis par le canon à électrons est rendu monochromatique par le « wehnelt » et amené à une énergie voulue par la tension appliquée entre l'anode et la cathode. Ensuite le faisceau est soumis à divers systèmes de collimation (diaphragmes et lentilles magnétiques) afin d'obtenir un faisceau étroit (ϕ ~10 nm). L'échantillon est balayé par le faisceau incident et les électrons émis (secondaires ou rétrodiffusés) constituent un signal électrique modulateur pour le faisceau d'un tube

d'oscilloscope à balayage synchrone. L'image devient complète après une période de balayage. Il y a une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran.

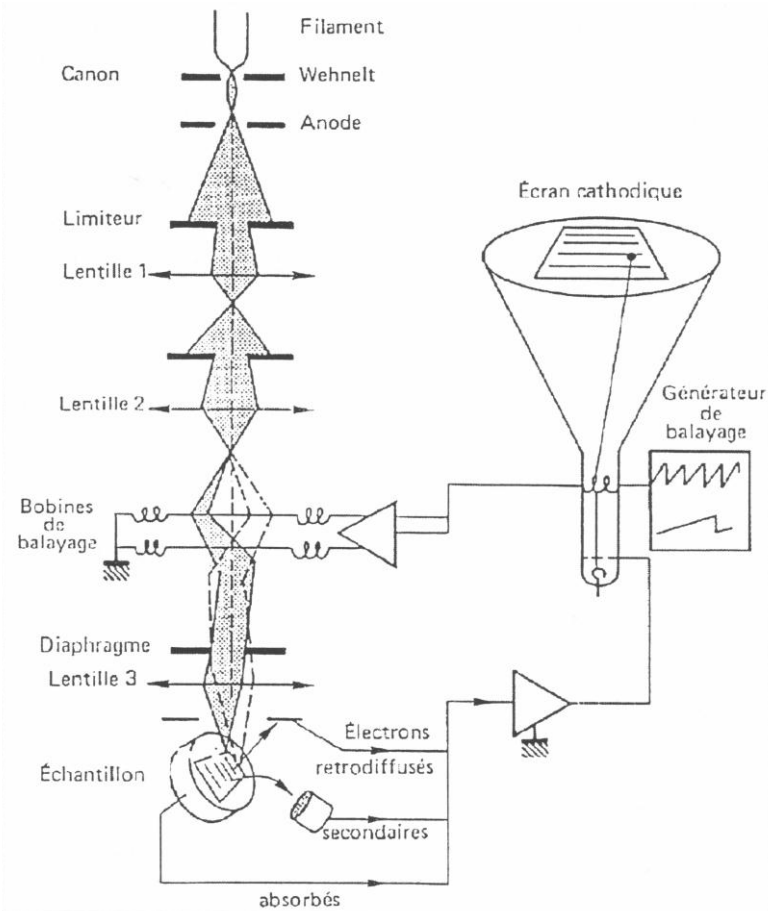



*Figure II-4 Schéma de principe du Microscope Electronique à Balayage (MEB).*

Deux types d'images peuvent être obtenus :

1) Image en électrons secondaires : la quantité d'électrons secondaires émis est influencée par la forme de la surface. Lorsque l'électron secondaire est émis par l'atome il a une énergie faible, l'énergie a diminué pendant son parcours dans la matière. Plus le parcours est long, plus l'énergie est faible et la chance de sortir de la matière est petite. Donc l'image réalisée avec ce type d'électrons reflète la topologie de la surface. Si la surface de l'échantillon est bien plane, il est possible de visualiser la distribution de champs électriques et magnétiques à la surface de l'échantillon, car ces champs modifient la trajectoire des électrons.

2) Image en électrons rétrodiffusés : l'émission angulaire des électrons rétrodiffusés est

caractéristique de la taille des atomes situés sur la trajectoire de la sonde. Si les atomes sont lourds (nombre atomique Z grand), l'interaction électrostatique est grande entre l'électron primaire et le noyau atomique, ainsi l'angle d'émergence par rapport à la direction de la sonde est petit. En revanche, quand Z est petit, l'angle d'émergence est grand. Ansi l'image obtenue en électrons rétrodiffusés est caractéristique de la composition chimique : elle donne la distribution des diverses phases dans la surface analysée, en fonction de leur teneur en éléments lourds. Si le détecteur est fixé à un angle petit par rapport au faisceau incident, les phases riches en éléments lourds (Z grand) vont apparaître plus claires que les autres avec moins d'éléments lourds.

En pratique, nous avons utilisé deux MEB : un de type JEOL JSM-840A, qui appartient au département MCMF de l'Institut Néel de Grenoble et l'autre de type JEOL JSM-5600LV au CRETA. Le but de nos expériences MEB a été de faire une analyse des phases. Donc les mesures sont faites sur des échantillons massifs ou des poudres mis en résine d'enrobage à froid. La surface des échantillons est ensuite polie avec des disques SiC puis des solutions diamantées jusqu'à 3 µm afin d'obtenir des surfaces planes et sans rayures. Pour éviter le chargement électrostatique de l'échantillon, un dépôt de carbone est réalisé sur la surface de la résine. Toutes les analyses sont faites sous vide en utilisant une tension comprise entre 20 et 35 kV. Les compositions déterminées pour les différentes phases sont approximatives avec une erreur de ~3% atomique (Eberhart, 1976; Brisset, 2006).

# 3. Méthodes de caractérisation structurale

## 3.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Tous les échantillons ont fait l'objet d'études systématiques de structures cristallographiques et d'identification de phases cristallines. Des informations structurales telles que la symétrie cristalline et les paramètres de maille peuvent être obtenus à partir des positions angulaires des raies diffractées. La méthode consiste à envoyer un rayonnement monochromatique et mesurer l'intensité des raies diffractées pour différentes positions de l'ensemble détecteur-échantillon. Les directions privilégiées de l'espace étant définies par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(II.2)}$$

où $d_{hkl}$ est la distance inter-réticulaire associée à une famille de plans (h,k,l), θ est l'angle

auquel a lieu la diffraction, n est l'ordre d'interférence et λ est la longueur d'onde incidente.

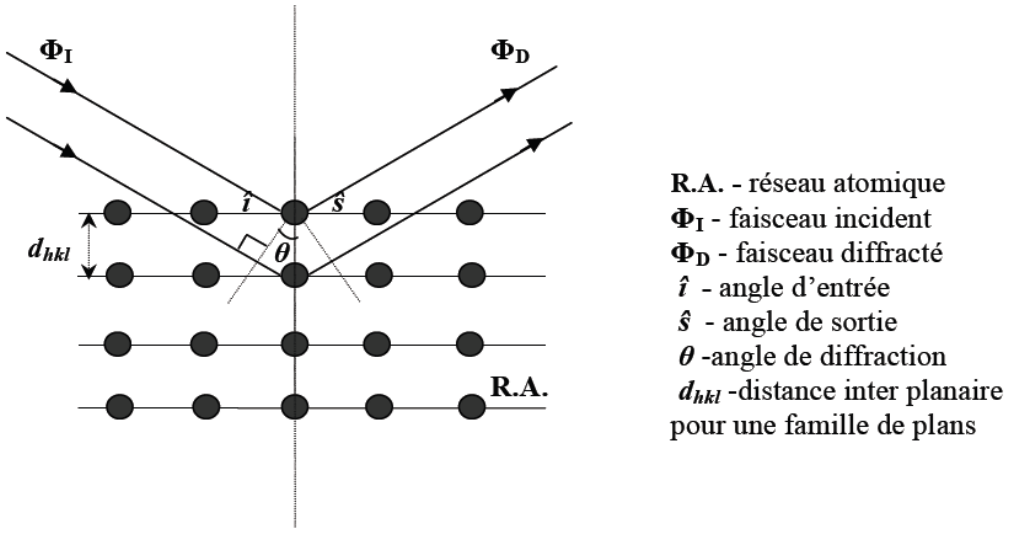



*Figure II-5 Représentation schématique du processus de diffraction.*

La configuration θ - 2θ est utilisée pour analyser par diffraction X de poudres. Dans cette configuration, les mouvements de l'échantillon et du détecteur sont couplés de façon à ce que le faisceau incident fasse un angle θ avec la surface de l'échantillon et le détecteur soit en position 2θ par rapport au faisceau incident (Figure II-5). La diffraction sur poudre suppose une diffraction sur un grand nombre de petits cristallites avec des orientations aléatoires. L'intensité d'un pic de Bragg ($I_K$ ) est donnée par :

$$I_K = sJ_K L_K A|F_K|^2 \qquad \text{(II.3)}$$

$$F_K = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{(-B_j \sin\theta/\lambda^2)} \qquad \text{(II.4)}$$

Où : K représente les indices de Miller (h k l), s est le facteur d'échelle indépendant de K, $J_K$ est la multiplicité, $L_K$ représente le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation, A est le facteur d'absorption, $F_K$ le facteur de structure nucléaire, j décrit la sommation sur l'ensemble des atomes de la maille élémentaire, $f_j$ est le facteur de diffusion de l'atome j, ($x_j$ , $y_j$ , $z_j$) sont les coordonnées de position de l'atome j dans la cellule élémentaire, Bj est le facteur d'agitation isotrope de l'atome j est λ la longueur d'onde. Le terme $e^{(-Bj \sin\theta/\lambda 2)}$ est dénommé facteur de Debye Waller et traduit le déplacement dynamique des atomes autour d'une position moyenne. Le facteur s dépend de l'intensité du faisceau incident, de la longueur d'onde du faisceau, du volume

de la cellule élémentaire, de la distance de l'échantillon au détecteur et de paramètres liés à la géométrie du dispositif expérimental. Donc, l'intensité du pic de diffraction est dépendante d'une part de la distribution des électrons dans l'atome ($f_j$), d'autre part de la distribution des atomes dans la cellule élémentaire – ($x_j$ , $y_j$ , $z_j$), (h k l), de leurs mouvements d'agitation thermique et de la configuration expérimentale (Cullity, 1967).

Deux types de diffractomètres ont été utilisés :

- un diffractomètre Philips PW 3830, doté d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ = 1,54056 Å), équipé d'un monochromateur en graphite placé en amont du détecteur et ayant un domaine angulaire de 5° à 120°,
- un diffractomètre à transmission Siemens D5000, équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cobalt (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$=1,78897 Å), ayant un domaine angulaire de 0° à 120° et permettant, grâce à sa géométrie et à la double rotation de l'échantillon plan, d'être moins sensible aux effets d'orientations préférentielles.

L'enregistrement des diagrammes est contrôlé par le logiciel LabGonio pour le premier diffractomètre, et par le logiciel XRD Commander pour le second. Dans les deux cas, la mesure est réalisée à la température ambiante.

## 3.2. Diffraction des neutrons sur poudre

Contrairement aux rayons X où les photons sont sensibles au cortège électronique des atomes, l'interaction neutron-matière s'effectue au niveau nucléaire. De plus, le neutron est une particule possédant un spin 1/2. Par conséquent, il va pouvoir interagir avec les électrons célibataires d'un atome et sera sensible à la structure magnétique. Différentes présentations plus complètes de l'interaction neutron – matière peuvent être trouvées dans la littérature (Bacon, 1962; Schweizer, 2003). L'intensité de diffraction $I_K$ dans le cas de diffraction de neutrons est donnée par :

$$I_K = sJ_K L_K AF^2 \qquad \text{(II.5)}$$

Où : s est un facteur d'échelle indépendant de K, $J_K$ est la multiplicité, $L_K$ représente le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation, A est le facteur d'absorption, F le facteur de structure. Quand les deux cellules élémentaires, cristalline et magnétique, sont identiques et le faisceau de neutrons n'est pas polarisé, $F^2$ est donné par :

$$F^2 = |F_{NK}|^2 + |F_{MK}|^2 \quad \text{(II.6)}$$

$$F_{NK} = \sum_j b_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j \sin^2(\theta)/\lambda^2} \quad \text{(II.7)}$$

$$F_{MK} = \sum_j (c_k)_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j \sin^2(\theta)/\lambda^2} \quad \text{(II.8)}$$

$$(c_k)_j = \eta \vec{M}_{j\perp} A(\vec{Q}) \quad \text{(II.9)}$$

Où : $F_{NK}$ et $F_{MK}$ sont respectivement les facteurs de structure nucléaire et magnétique, j décrit la sommation sur l'ensemble des atomes de la maille élémentaire, $b_j$ est la longueur de diffusion (longueur Fermi) de l'atome j, ($x_j$, $y_j$, $z_j$) décrit les coordonnées de la position de l'atome j dans la cellule élémentaire, $\vec{M}_{j\perp}$ est la projection du moment magnétique atomique sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion $Q = k' - k$ , A(Q) est la transformée de Fourier de la répartition spatiale de l'aimantation, aussi appelé facteur de forme magnétique et η est l'amplitude de diffusion à Q = 0. $B_j$ est le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome j. θ est l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde. Le facteur $e^{-B_j \sin^2(\theta)/\lambda^2}$, facteur Debye Waller, caractérise l'effet de l'agitation thermique, par exemple le mouvement des noyaux autour de leur position d'équilibre. L'équation montre qu'un pic de diffraction peut présenter à la fois des contributions nucléaire et magnétique, quand les cellules élémentaires cristalline et magnétique sont identiques. Si les cellules élémentaires ne sont pas identiques, $I_K$ va dépendre seulement d'un facteur de structure ($F_{NK}$ ou $F_{MK}$) et donc dans le diffractogramme, on aura des pics purement magnétiques et purement nucléaires. Si le faisceau de neutrons est polarisé, il y a des termes supplémentaires dans l'expression.

On peut retrouver des instruments de type 2-axes pour la diffraction sur poudre, comme D1B et D20, tout deux à l'Institut Laue Langevin (ILL) Grenoble (Figure II-6). Le principe est le même que pour les rayons X : on sélectionne la longueur d'onde du faisceau incident grâce à un monochromateur (réflexion (002) du graphite pyrolytique pour D1B, et nombreux choix de monochromateurs pour D20). Le faisceau est ensuite collimaté jusqu'à l'échantillon puis après diffraction, détecté par un multi-détecteur à $^3$He (400 cellules couvrant une ouverture angulaire de 80° pour D1B, pouvant être déplacé pour mesurer dans une fenêtre 2° < 2θ < 130°, et 1536 cellules couvrant 153.6° pour D20). Les flux de neutrons sont en moyenne respectivement de 6.5

$10^6$ n/cm$^2$/s à $\lambda$ = 2.52 Å pour D1B et 4.2 $10^7$ n/cm$^2$/s à $\lambda$ = 2.41 Å pour D20.

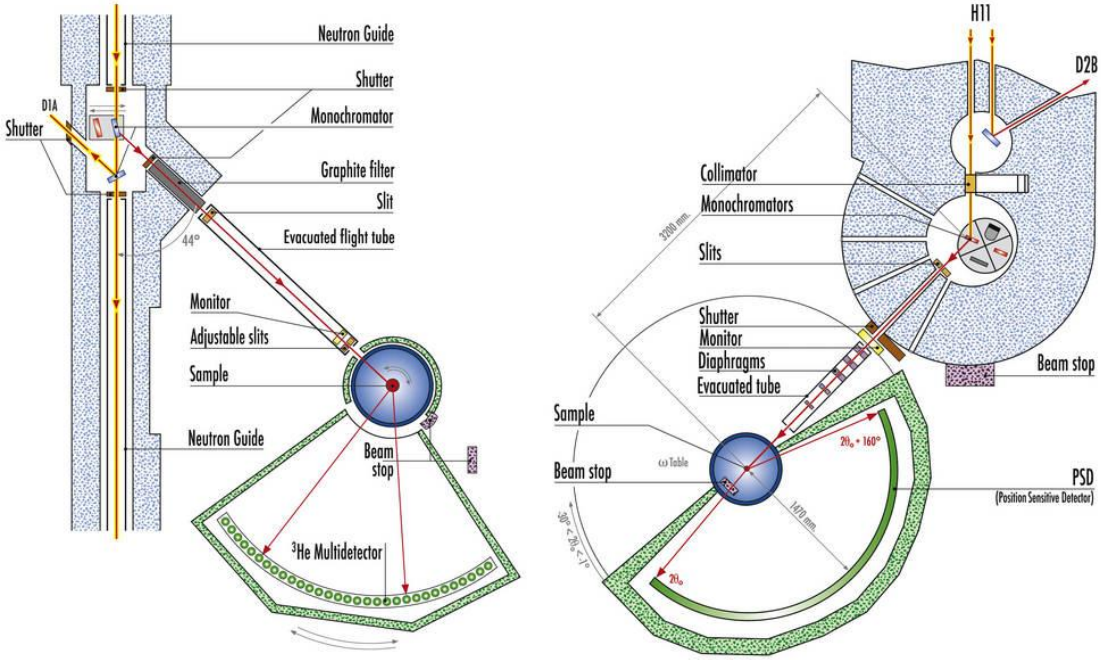



*Figure II-6. Schéma des instruments de diffraction neutronique 2 axes sur poudre D1B (à gauche) et D20 (à droite) de l'ILL (Hansen et al., 2008) .*

Des mesures d'absorption de neutrons ont été également réalisées sur D1B. L'objet de l'étude est de déterminer le taux d'hydrogène de différents composés par mesure du fond continu « incohérent ». Des détails sont présents dans le chapitre V.

En plus du temps de faisceau à l'ILL sur D1B et D20, nous avons également obtenu du temps d'expérience sur le diffractomètre G4.1 au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay Paris. Il s'agit d'un instrument similaire à D1B.

Les diagrammes de diffraction X ou de neutrons obtenus sont analysés par la méthode de Rietveld (Rietveld, 1969) avec le logiciel Fullprof[1] et par le programme MXD (Wolfers, 1990). Le logiciel EVA[2] à également été utilisé pour la comparaison des diagrammes expérimentaux et théoriques.

[1] http://www.ill.eu/sites/fullprof/

[2] http://www.bruker-axs.de/eva.html

## 3.3. Analyse des données de diffraction

### 3.3.a Analyse de profil par la méthode de Rietveld

L'analyse des données obtenues est faite en s'appuyant sur la théorie de la diffraction et la méthode de Rietveld en profil complet. 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 : les paramètres de maille, l'occupation des sites, les positions atomiques, les pourcentages de phases, le facteur d'échelle, la forme des pics, etc. Le programme FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1993) a été utilisé pour appliquer cette méthode à nos mesures et le logiciel WinPLOTR (Roisnel et Rodriguez-Carvajal, 2000) a servi à tracer les diagrammes de diffraction.

#### *3.3.a.i. Paramètres*

La méthode Rietveld prend en compte des paramètres instrumentaux (ou partiellement instrumentaux) comme la longueur d'onde, le décalage du zéro, la forme et la largeur des pics, le bruit de fond etc. Elle prend également en compte les paramètres de réseau (symétrie, paramètres de maille) et peut être utilisée pour déterminer les paramètres de maille et la forme des pics. Elle permet d'ajuster les positions atomiques, les valeurs et l'orientation des moments, les coefficients de Debye–Waller (agitation thermique) etc. Dans le cas de phases magnétiques, les deux contributions nucléaire et magnétique au diagramme de diffraction sont considérées : chaque phase magnétique est décrite comme deux phases distinctes, l'une n'ayant qu'une contribution nucléaire, et l'autre n'ayant qu'une contribution magnétique. Certains paramètres de ces deux phases doivent être liés (paramètres de maille, facteur d'échelle etc.).

#### *3.3.a.ii. Forme des pics*

Les affinements ont été réalisés en utilisant une forme de type pseudo-Voigt. Une telle forme simule une somme de deux contributions de même largeur: une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne. La proportion de chaque contribution peut être affinée. Même si le logiciel le permet, aucune dépendance en angle de ce paramètre n'a été nécessaire. La largeur à mi-hauteur est calculée à partir des trois paramètres U, V et W selon la formule de Cagliotti :

$$FWHM = \sqrt{W + V\tan\theta + U\tan^2\theta} \qquad \text{(II.10)}$$

#### *3.3.a.iii. Facteurs de convergence*

L'affinement converge selon le principe des moindres carrés : les intensités calculées sont comparées aux intensités observées. La quantité minimisée est :

$$S_y = \sum w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2 \qquad \text{(II.11)}$$

Où la sommation est réalisée sur tous les points de mesure et où les $y_{iobs}$ sont les intensités mesurées, les $y_{icalc}$ sont les intensités calculées et les $w_i$ les poids des points de mesure (généralement égaux à $y_{iobs}^{-1}$).

La qualité de l'affinement et la vraisemblance du modèle calculé sont obtenues par le calcul de différents facteurs de convergence :

– le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i |y_{iobs}|} \qquad \text{(II.12)}$$

– le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}} \qquad \text{(II.13)}$$

– le résidu de Bragg ou le résidu magnétique selon qu'il s'agit d'une phase nucléaire ou magnétique :

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k |I_{kons}|} \qquad \text{(II.14)}$$

Où l'indice i caractérise les points de mesures, l'indice k les réflexions de Bragg et $I_{kobs}$ et

$I_{kcalc}$ les intensités observées et calculées de la $k_i^{ème}$ réflexion de Bragg. Les résidus de Bragg et les résidus magnétiques ne peuvent être calculés qu'à la fin de l'affinement alors que les contributions de chaque réflexion ont été établies en chaque point. Le résidu de profil pondéré est de fait minimisé par la méthode puisque $R_{wp}^2 \propto$ Sy. A priori il ne peut cependant être inférieur à la valeur optimale $R_{exp}$ qui dépend de la qualité des données et du nombre de paramètres affinés :

$$R_{\exp} = 100\sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_i^2}} \qquad \text{(II.15)}$$

Où N, P et C sont respectivement le nombre total de points expérimentaux, le nombre total de paramètres ajustés et le nombre de contraintes entre ces paramètres. Le dernier facteur de convergence correspond à un test statistique et doit se rapprocher de l'unité :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\exp}}\right]^2 \qquad \text{(II.16)}$$

L'expression de $R_{exp}$ permet d'illustrer le fait qu'il est plus facile d'obtenir un « bon affinement » d'autant que le nombre de paramètres ajustés est grand. En raison de la corrélation entre paramètres, le modèle peut perdre sa signification physique.

Fullprof est un logiciel facile d'accès, car il est implanté sur tous les ordinateurs liés aux diffractomètres, et le format des données est directement compatible avec celui des informations détecteur. Il est donc très largement utilisé. Cependant, il a l'ambition d'affiner simultanément les données comme un tout, contenant à la fois les informations cristallographiques propres à la structure (maille, position atomique, distribution des éléments, facteurs thermiques, moments magnétiques…) mais aussi des paramètres extrinsèques (taille et forme des cristallites au travers de la largeur des raies de Bragg…), ou encore expérimentaux (forme du bruit de fond, contribution d'absorption…). Il risque donc d'y avoir interférence dans la matrice d'affinement « moindres-carrés » entre les paramètres cristallographiques proprement dits et d'autres paramètres non liés aux réseaux atomiques et magnétiques. Ceci est d'autant plus vrai que le

diffractogramme contient peu de raies, que la statistique est faible, et cela peut affecter plus particulièrement la détermination des moments magnétiques car la diffraction magnétique donne des contributions bien plus faibles que la partie nucléaire.

### 3.3.b Méthode des intensités intégrées avec le logiciel MXD

Un autre logiciel traitant les données de diffraction neutronique appelé MXD a été développé dans l'équipe. Celui-ci se base sur les intensités intégrées des pics de Bragg. MXD est nettement plus délicat d'emploi et sa mise en œuvre est moins conviviale. Il faut construire à la fois la description des structures (nucléaire et magnétique) et bâtir le fichier des intensités nucléaires et magnétiques sous un format spécifique. Les intensités qui sont les seules informations strictes au sens du réseau cristallin (et magnétique) ordonné, sont à déterminer au préalable avec un logiciel d'affinement de type profil (ex ABFFIT, DPU…) mais appliqué à un pic de Bragg à la fois, afin d'en extraire la surface comme valeur d'intensité diffractée. Ainsi le rôle des paramètres extrinsèques est faible voir nul. Il est préférable d'utiliser ce programme quand 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, occupations, facteurs de température, moment magnétique...).

# 4. Mesures thermiques différentielles

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur. Les transferts de masse sont associés à une libération ou une absorption d'énergie. L'ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence (en général inerte) disposés en creusets symétriquement est mesurée en fonction de la température. La substance et le matériau référence sont soumis à une même variation de température. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux creusets. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier: c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle DT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t. La température de l'échantillon T est enregistrée simultanément (C. Eyraud et Accary, 1992).

L'appareil utilisé de type Netzsch – DSC 404S est installé à l'Institut Néel. La température

maximale est de l'ordre de 1500 °C pour des vitesses de rampe allant jusqu'à 30 K/min. Les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique sous un flux d'argon de 100 ml/min. Nous avons utilisé des creusets en alumine pour la référence et l'échantillon. Pour la plupart des mesures, le creuset de la référence a été rempli d'une quantité d'alumine en poudre de même masse que l'échantillon. Le dispositif permet également de réaliser des mesures calorimétriques différentielles (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) pour caractériser les différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence.

# 5. Mesures de la cinétique d'absorption d'hydrogène

L'insertion d'hydrogène dans nos composés est très rapide. Un dispositif expérimental PCT (Pression Composition Température) nous a permis de déterminer la cinétique de cette réaction. Cet appareil est utilisé au laboratoire principalement pour l'étude de composés pour le stockage d'hydrogène.

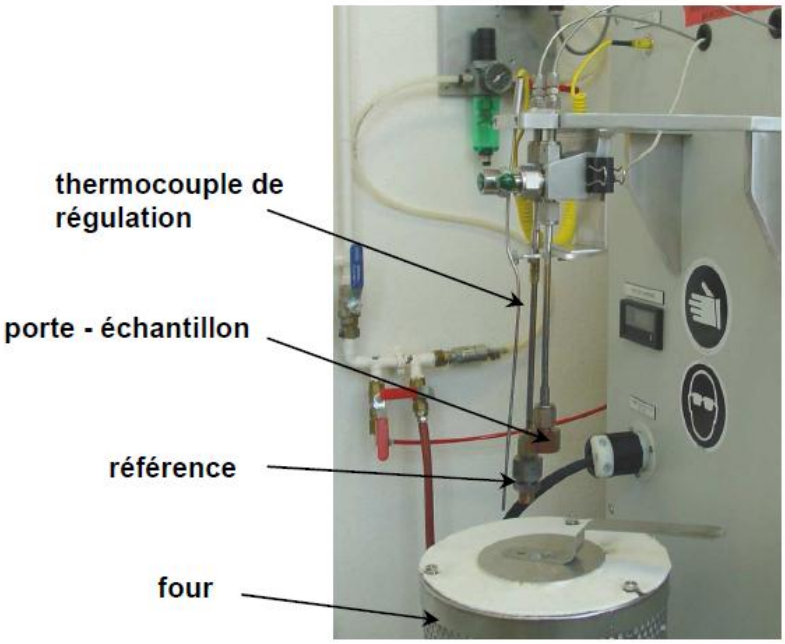



*Figure II-7 Vue du four (position basse), du porte échantillon et de l'intérieur de l'enceinte thermo-régulée de la PCT HERA.*

Basé sur le principe de mesure volumétrique (méthode de Sievert), le dispositif PCT

HERA C2-3000 (Figure II-7) calcule la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée d'un échantillon en mesurant la variation de pression dans un porte-échantillon dont le volume est calibré. Des mesures de grande précision sont possibles grâce à cet appareillage.

La mesure de la pression est effectuée de manière différentielle (Figure II-8). Deux compartiments de volumes connus composent le dispositif : la chambre de l'échantillon et celle de la référence (vide), ce qui permet de connaître avec précision la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée de l'échantillon à partir d'une faible variation de pression mesurée entre les deux chambres par une jauge différentielle.

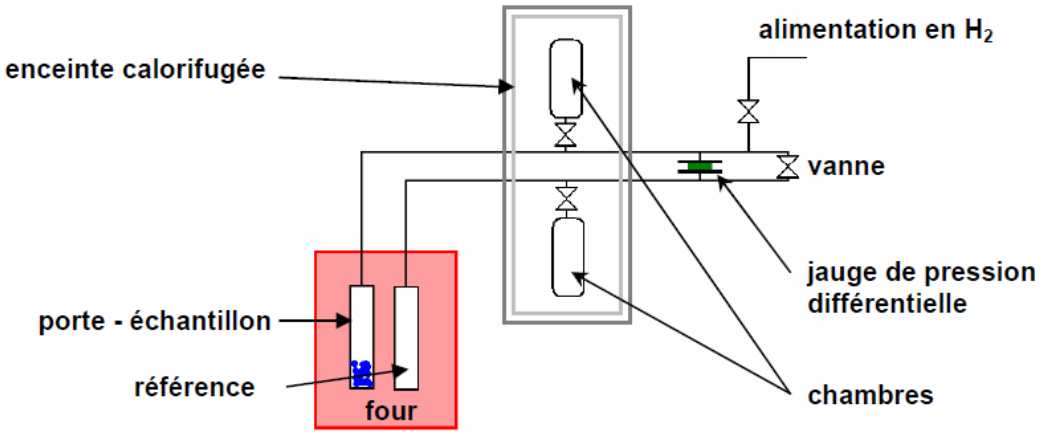



*Figure II-8 Schéma simplifié du dispositif de mesure volumétrique PCT HERA.*

Le porte-échantillon est connecté à la chambre de l'échantillon alors que le réservoir référence, de même volume que celui du porte échantillon, est connecté à la chambre de référence. Les deux chambres sont placées dans une enceinte isolée et régulée thermiquement. L'appareillage est automatisé grâce à un contrôle des flux de gaz via des vannes pneumatiques. Le porte-échantillon et le réservoir référence sont placés dans un même four régulé en température. Au début de chaque expérience, l'hydrogène est symétriquement et simultanément introduit respectivement de chaque chambre vers le réservoir ou porte échantillon correspondant. Comme elles ont le même volume et sont dans les mêmes conditions de température, la variation de pression est identique pour chaque côté de la jauge différentielle et n'aura pas d'influence sur la mesure d'hydrogène absorbé ou désorbé. Le pas de temps minimal pour les mesures cinétiques est de 0.5 sec. La sensibilité de la jauge différentielle est de 7 Pa, celle de la jauge absolue est de 500 Pa.

# 6. Méthodes de caractérisations magnétiques

## 6.1. Balance thermomagnétique de type Faraday

Le but de ce type de mesures est de détecter toute transition à caractère magnétique. L'utilisation de la balance thermomagnétique permet dans notre cas de déterminer la température de Curie des matériaux ferrimagnétiques, vérifier la présence d'impuretés et mettre en évidence des transitions de phase sous l'effet d'un traitement thermique par l'intermédiaire de leur température d'ordre. De manière générale, la technique permet de caractériser les évolutions thermiques de l'aimantation et les transitions associées à une évolution brutale de l'aimantation. La balance utilisée est de type Faraday et a été conçue au Laboratoire de Cristallographie (devenu MCMF), Grenoble. Un schéma de principe est présenté dans la Figure II-9. L'échantillon est scellé sous vide dans une petite ampoule de silice pour éviter toute oxydation lors de la montée en température. L'ampoule est alors placée dans l'entrefer d'un aimant. La forme des pôles magnétiques est étudiée de manière à obtenir un gradient de champ magnétique constant dans la zone de l'échantillon.

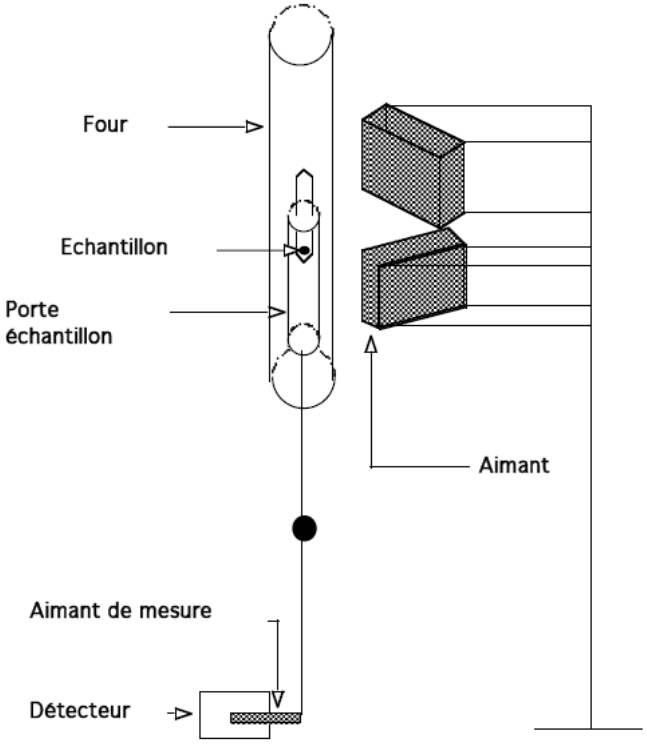


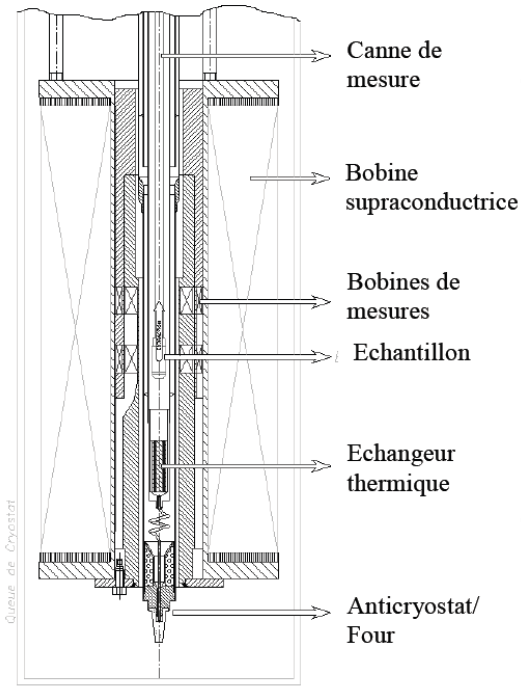

*Figure II-9 Schéma de la balance thermomagnétique de type Faraday.*

Lorsque l'échantillon présente un moment magnétique, il est soumis à une force magnétique F donnée par : $F = \mu_0 M \nabla H$

Où $\mu_0$ est la perméabilité du vide, M est l'aimantation macroscopique du composé et H l'amplitude du champ magnétique externe. Sous l'action de cette force horizontale, la tige, initialement verticale, sur laquelle est fixé l'échantillon, se déplace très légèrement. L'amplitude de son déplacement est alors enregistrée par un capteur magnétique différentiel. Le signal est proportionnel à l'aimantation du composé. L'échantillon est placé dans un four qui permet de chauffer jusqu'à une température d'environ 900 °C. Le four est relié à un régulateur qui permet de programmer différentes rampes de température. Nous avons utilisé des vitesses de montée et de descente en température de 5 K/min.

## 6.2. Mesures d'aimantation par extraction

Les courbes d'aimantation sont obtenues au moyen de magnétomètres à extraction (magnétomètres BS1 et BS2, Figure II-10) (Dufeu et al., 2000).




BS1 :
Résolution suivant : - l'axe z $10^{-4}$ uem ($10^{-7}$ A.m$^2$)
- l'axe x et y $5.10^{-4}$ uem
Températures : - basses de 1,5 à 300 K
- hautes de 300 à 900 K
Champ magnétique : ± 7 T
incrément 100 Oe.
Rotation de l'échantillon sur 360°, résolution 1°.
Dimension échantillon :
-basses T° ø 6 mm, h = 6 mm
-hautes T° ø 4,5 mm, h = 5 mm
-anisotropie 4,5 x 4,5 x 4,5 mm
Fonctionnement automatique

BS2
Résolution : $10^{-4}$ uem ($10^{-7}$Am$^2$)
Températures : - de 1,5 à 300 K
Champ magnétique : ±11 T
incrément 10 Oe.
Dimension échantillon :ø 6 mm, h = 6 mm
Fonctionnement automatique

*Figure II-10 Schéma et performances des magnétomètres BS1 et BS2.*

Ces appareils permettent de réaliser des mesures d'aimantation à basse température (de 1.5 K à 300 K) ou haute température (300 K à 900 K). L'échantillon est positionné dans le champ de la bobine supraconductrice et déplacé dans un dispositif de détection constitué de deux bobines en sens inverse montées en série. La variation de flux, proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon, est obtenue en intégrant la tension mesurée aux bornes de ce dispositif. Lors du déplacement de l'échantillon depuis le centre de la 1ère bobine de mesure au centre de la 2ème bobine, on intègre la tension induite dans les bobinages par un voltmètre intégrateur. Cette tension est donnée par la relation :

$$d\phi = \iiint (B/I) \cdot J \cdot dv / \mu_0 \ , \ \sigma = J \cdot V_0 / \mu_0 \qquad \text{(II.17)}$$

où J est l'aimantation par unité de volume, $V_0$ le volume de l'échantillon et σ le moment magnétique. Au cours du mouvement la tension induite passe par un maximum positif, puis devient nulle pour passer par un maximum négatif. Le système intégrateur procède sur la somme des deux signaux temporels ramenés au même signe, ce qui rend la mesure précise, sans déviation de zéro, pourvu que les deux bobines de détection aient la même symétrie de part la construction. Ces instruments sont automatisés à l'aide d'un système informatique. Les échantillons sont pesés puis introduits dans des porte-échantillons en Pyrex pour les bases températures et en cuivre pour les hautes températures.

## 6.3. Paramètres magnétiques mesurés

### 6.3.a Détermination de la température de transition

Les mesures thermomagnétiques de l'évolution de l'aimantation en fonction de la température afin de déterminer la température de transition magnétique, ont été réalisées sur une plage de température assez large autour de la température de transition attendue (dans cet exemple entre 100-300 K), avec un pas de 5 K et sous un champ de magnétique appliqué de 0.05 Tesla.

La Figure II-11 présente un exemple de courbe thermomagnétique. En calculant la différentielle $\partial M / \partial T$, on détermine la température de transition magnétique comme la position du minimum de cette différentielle. Pour tous nos composés, on est dans le cas d'une transition d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique et la température de transition est alors appelée température de Curie ($T_C$). Pour déterminer l'hystérésis thermique, les courbes thermomagnétiques sont enregistrées en chauffant puis en refroidissant. L'hystérésis est donc la

différence entre le $T_C$ correspondant au chauffage de l'échantillon et le $T_C$ correspondant au refroidissement de l'échantillon. Connaître la température de transition est très important ; comme on a pu le voir dans le chapitre I, l'effet magnétocalorique est maximal à la température de transition magnétique.

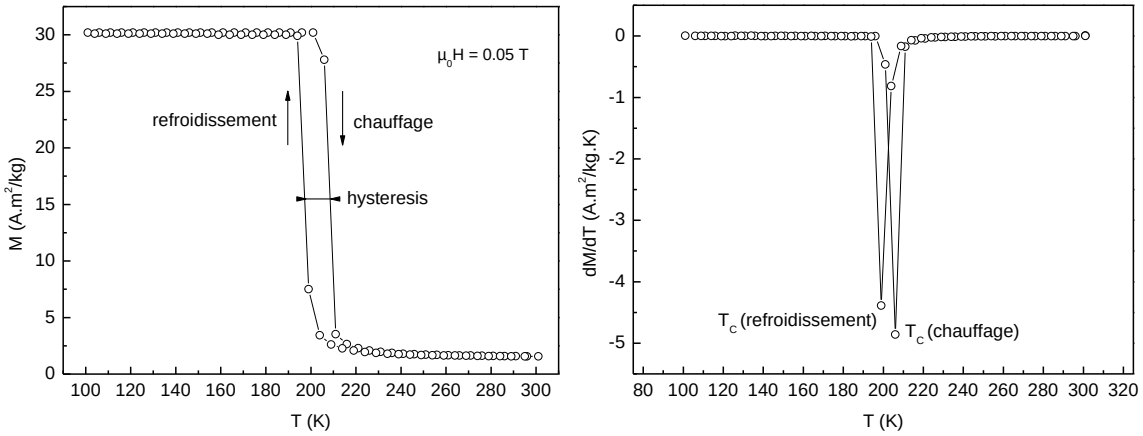



*Figure II-11 Exemple de courbe thermomagnétique (à gauche) et tracé de la différentielle* $\partial M / \partial T$ *(à droite).*

### 6.3.b Détermination de l'aimantation à saturation

Une mesure à faible température (4 K) de l'aimantation en fonction du champ appliqué permet de déterminer l'aimantation à saturation ($M_S$). Un champ de l'ordre de 5 T est souvent suffisant pour saturer les échantillons. La Figure II-12 présente un exemple d'une telle mesure.

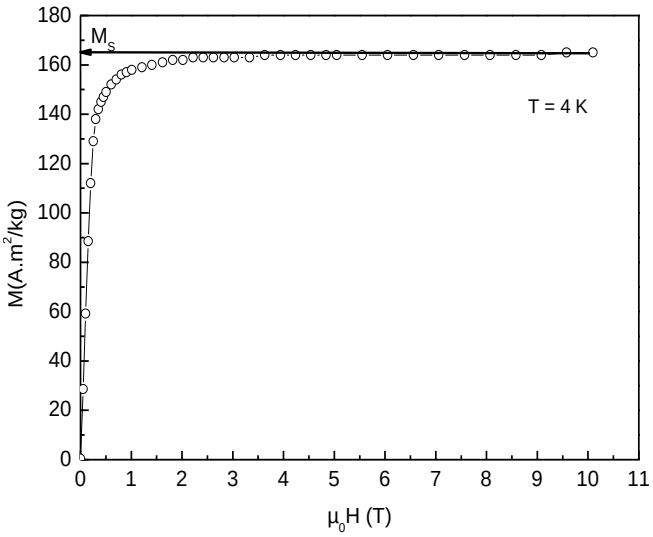



*Figure II-12 Courbe d'aimantation à 4 K.*

Nous avons fait une étude des matériaux sur le plan magnétocalorique mais aussi sur un plan plus fondamental. La valeur du moment magnétique obtenue par des mesures magnétiques sera confrontée à la valeur du moment magnétique déterminé à travers les mesures de diffraction de neutrons.

### 6.3.c Mesures d'aimantation et calcul de l'effet magnétocalorique

Les courbes d'aimantation isothermes (Figure II-13) sont mesurées au voisinage de la température de transition dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 5 T avec le pas suivant :

$$0 \xrightarrow{0.05\ \mathrm{T}} 0.5\ \mathrm{T} \xrightarrow{0.1\ \mathrm{T}} 1\ \mathrm{T} \xrightarrow{0.2\ \mathrm{T}} 3\ \mathrm{T} \xrightarrow{0.1\ \mathrm{T}} 5\ \mathrm{T}$$

La plage de température analysée est comprise entre $T_C$ - 40 K et $T_C$ + 40 K, avec un pas de 2 K. Au dessus de la température de Curie, le composé passe de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Cela se traduit par une relation M(H) qui tend à devenir linéaire au-delà de $T_C$. La variation d'entropie en fonction de la température peut être déduite à partir des mesures magnétiques M(H, T) par intégration numérique de la relation de Maxwell-Weiss :

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \qquad \text{(II.18)}$$

Qui devient alors :

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \mu_0 \Delta H_i \qquad \text{(II.19)}$$

$M_{i+1}$ et $M_i$ est l'aimantation respectivement à $T_{i+1}$ et $T_i$ pour un champ donné $\mu_0 H$.

La variation de l'entropie en fonction de la température a été calculée pour chaque échantillon, pour différentes variations de champ magnétique (Figure II-13 à gauche) à partir des mesures d'aimantation isotherme (Figure II-13 à droite). Cela revient, pour chaque température, à calculer l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question dans la plage de champ voulue divisée par la différence de température entre ces deux courbes.

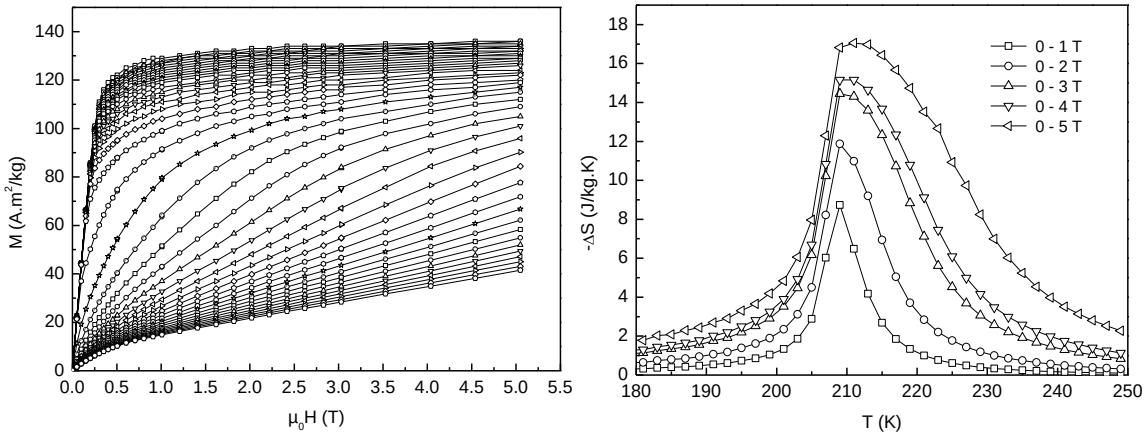



*Figure II-13 Exemple de courbes d'aimantation isotherme (à gauche) et de variation de l'entropie en fonction de la température, déduite des mesures d'aimantation isotherme (à droite).*

Au-delà de la variation d'entropie, les matériaux magnétocaloriques peuvent être comparés entre eux par leur puissance frigorifique. Elle est appelée q et cela correspond à l'aire intégrée sous la courbe de ΔS. Elle est donnée en J/kg. On trouve également dans la littérature une approximation de cette puissance frigorifique appelée en anglais Relative Cooling Power (RCP) définie par la relation (Figure II-14) :

$$RCP = -\Delta S_{max} * \delta T_{FWHM} \qquad (II.20)$$

où $\delta T_{FWHM}$ représente la largeur à mi-hauteur du pic de ΔS.

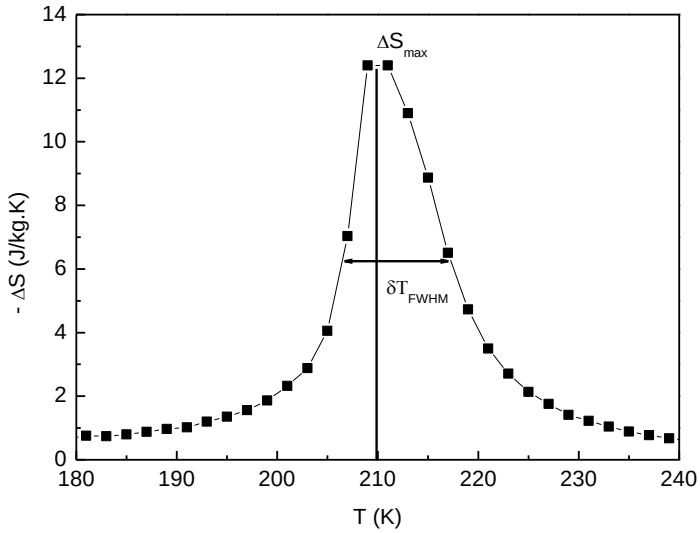



*Figure II-14 Illustration de la méthode pour la détermination de la puissance frigorifique des matériaux par le RCP.*

La variation d'entropie magnétique est une des grandeurs physiques qui caractérise l'effet magnétocalorique, facile à obtenir dès lors que l'on a un magnétomètre à disposition. Les autres grandeurs, comme la chaleur spécifique et la variation adiabatique de la température ne peuvent être obtenues avec cet appareil. Un appareil de mesure plus spécifique fera l'objet du dernier chapitre ce manuscrit. Cet appareil a été conçu et mis en place au laboratoire. Il permet de faire des mesures directes de l'effet magnétocalorique, de la variation de la température adiabatique en fonction de la température et du champ magnétique. Il permet également de faire des mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique et de la température.

# 7. Bibliographie

Bacon, G., 1962, Neutron Diffraction:

Brisset, F., 2006, Microscopie électronique à balayage et Microanalyses:

Cullity, B., 1967, Elements of X-ray diffraction:

Dufeu, D., Eyraud, E., et Lethuillier, P., 2000, An efficient 8 T extraction vector magnetometer with sample rotation for routine operation: Rev. Sci. Instrum., v. 7, no. 2, p. 458 -461.

Eberhart, J.P., 1976, Méthodes de caractérisation des minéraux et de matériaux solides:

Eyraud, C., et Accary, A., 1992, Analyses thermique et calorimétrique différentielles: Techniques de l'Ingénieur, , no. P 1 295.

Hansen, T., Henry, P., Fischer, H., Torregrossa, J., et Convert, P., 2008, The D20 instrument at the ILL: a versatile high-intensity two-axis neutron diffractometer: Measurement Science and Technology, v. 19, p. 034001 (6pp).

Rietveld, H.M., 1969, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures: Journal of Applied Crystallography, v. 2, no. 2, p. 65-71.

Rodriguez-Carvajal, J., 1993, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction: Physica B: Condensed Matter, v. 192, no. 1-2, p. 55-69.

Roisnel, T., et Rodriguez-Carvajal, J., 2000, WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, *dans* Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7),

Schweizer, 2003, Neutrons et matériaux : introduction: J. Phys. IV France, 111 (2003) 19, v. 103.

Wolfers, P., 1990, MXD: a general least-squares program for non-standard crystallographic refinements: Journal of Applied Crystallography, v. 23, no. 6, p. 554-557.

# Chapitre III.

# Etude et amélioration de composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ pour la réfrigération à température ambiante

Les composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ font partie de matériaux présentant un effet magnétocalorique important. Ce sont de bons candidats pour la réfrigération magnétique. Mais, la basse température de Curie de ces composés empêche leur application au voisinage de la température ambiante. Pour maximiser l'effet magnétocalorique et rapprocher son maximum de la température ambiante, trois voies ont été explorées. D'abord l'ajustement de la formule $LaFe_{13-x}Si_x$, ensuite la substitution partielle du lanthane par d'autres métaux de terres rares comme le cérium (Ce), le dysprosium (Dy), l'erbium (Er), puis la substitution du fer par le cobalt (Co). Enfin on considérera l'insertion d'éléments interstitiels comme le carbone (C), l'azote (N) et l'hydrogène (H).

Chapitre III. **Etude et amélioration de composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ pour la réfrigération à température ambiante ..... 71**

1. Etude et comportement magnétique des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ ..... 73

2. Les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ ..... 77

*2.1. Elaboration par four à arc ..... 77*

*2.2. Caractérisations structurales et microstructurales ..... 78*

*2.3. Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques ..... 82*

3. Substitutions chimiques ..... 89

*3.1. Substitutions du lanthane par d'autres éléments de terres rares ..... 89*

*3.2. Substitutions du fer par d'autres métaux de transition ..... 95*

*3.3. Substitutions du silicium ..... 100*

4. Insertion d'éléments interstitiels ..... 101

*4.1. Carburation ..... 101*

*4.2. Nitruration ..... 104*

*4.3. Hydruration ..... 108*

5. Conclusions ..... 111

6. Bibliographie ..... 113

# 1. Etude et comportement magnétique des composés $LaFe_{13-x}Si_x$

Parmi les composés binaires $RM_{13}$ (R = métal de terre rare et M = métal de transition 3d) de structure cristalline cubique de type $NaZn_{13}$, seul le composé à base de cobalt est stable comme binaire $LaCo_{13}$. La température de Curie de ce composé est de l'ordre de 1290 K (K.H.J. Buschow, 1977) et est en accord avec les forces d échange Co-Co. Bien que le composé $LaFe_{13}$ ne soit pas stable comme binaire, une petite quantité d'aluminium (Al) ou de silicium (Si) permet néanmoins d'en stabiliser la structure pour former le composé pseudobinaire, $La(M_{1-x}M'_x)_{13}$ avec (M = Fe, Ni et M' = Si, Al) (von Krypiakewytsch et al., 1968). Les composés $La(M_{1-x}M'_x)_{13}$ présentent une structure cubique de type $NaZn_{13}$ (groupe d'espace Fm-3c) avec un paramètre de maille proche de 11.5 Å. Comme on peut le voir sur la Figure III-1 tirée du travail de Han et al., dans la structure hypothétique $LaFe_{13}$ les atomes de fer se trouvent sur deux sites différents : les atomes Fe(I) sur le site 8b (0, 0, 0) et les atomes Fe(II) sur le site 96i (0, y, z), dans un rapport de 1:12 (Han et Miller, 2008). Les atomes de lanthane se trouvent sur le site 8a (1/4, 1/4, 1/4) entourés de 24 atomes Fe(II). Un atome Fe(I) et les 12 atomes Fe(II) qui l'entourent forment un

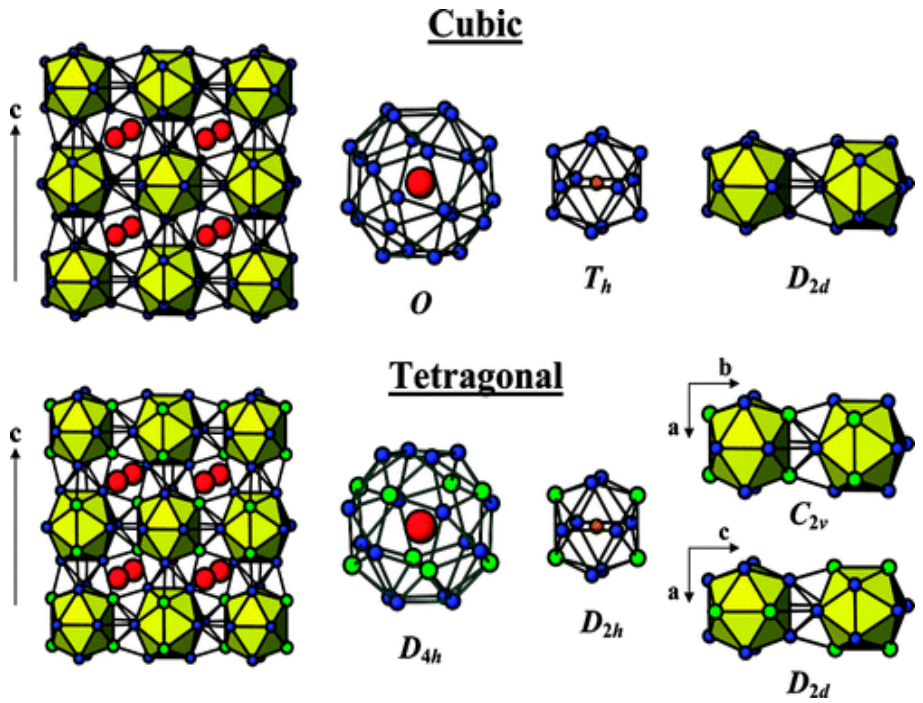



*Figure III-1 Projection (001) structure cubique et quadratique du $LaFe_{13-x}Si_x$ La = cercles rouges, Fe(I) = cercles oranges, Fe(II) = cercles bleus et Si = cercles verts d'après (Han et Miller, 2008).*

cluster. Dans cette configuration cubique les atomes de silicium peuvent se trouver soit sur les deux sites du fer (8a et 96i) soit uniquement sur le site 96i. Des mesures de diffraction de neutrons nous ont permis d'affiner leur position exacte dans la maille et les résultats obtenus sont présentés dans ce manuscrit (le Chapitre IV).

Pour certaines compositions, ces matériaux présentent une distorsion quadratique (groupe d'espace I4/mcm) comme on peut le voir sur la Figure III-2. D'après Han et al., pour les compositions comprises entre $1.3 \leq x \leq 2.6$, la structure est cubique. Pour $2.6 \leq x \leq 5.0$ la structure est quadratique de type $Ce_2Ni_{17}Si_9$. Enfin, pour la plage $2.6 \leq x \leq 3.2$ il y a coexistence de ces deux phases. De plus il faut savoir que l'effet magnétocalorique n'est présent que dans la phase cubique à travers une transition magnéto-élastique importante. De ce fait, nous allons nous intéresser qu'aux faibles taux de silicium (Si) substitués au fer (Fe).

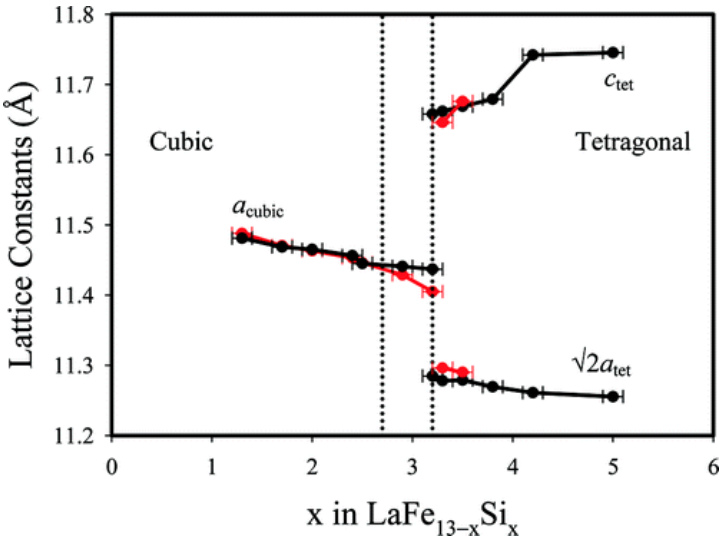



*Figure III-2 Domaine d'existence des structures cubique et quadratique. Les paramètres de maille ont été déterminés par diffraction X sur poudre (noir) et sur monocristal (rouge) (Han et Miller, 2008).*

La variation des propriétés magnétiques des composés $La(Fe,Si,Al)_{13}$ peut être directement corrélée à la composition et à l'évolution de la maille cristallographique des composés à travers les distances entre atomes métalliques. Palstra et al. ont étudié les propriétés magnétiques des systèmes $LaFe_{13-x}Si_x$ (Palstra et al., 1983) et $LaFe_{13-x}Al_x$ (Palstrat et al., 1984). Ils ont remarqués que le moment magnétique à saturation décroît avec l'augmentation de la concentration en silicium alors que la température de transition magnétique (température de Curie) croît. Pour $LaFe_{13-x}Si_x$, la température de Curie augmente de 198 à 262 K pour x variant de

1.5 à 2.5 tandis que le moment magnétique à saturation diminue de 2.08 à 1.85 $\mu_B$/Fe. Pour les composés $LaFe_{13-x}Al_x$, Palstra et al. ont observé que ce système présente un comportement antiferromagnétique à basse température pour $x \geq 1.8$ sur lequel un champ magnétique inférieur ou égal à 1 T permet d'induire un comportement métamagnétique accompagné d'un large hystérésis (Palstrat et al., 1984). En 1999, Fujita et al. ont observé que le volume du composé $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$ change d'environ 1.5 % à la transition magnétique voisine de $T_C$ = 195 K (Fujita et al., 1999). Ce changement de paramètre de maille a été relié à une transition métamagnétique faisant intervenir la densité d'électrons itinérants (IEM). Selon eux, cette large variation de volume est à l'origine des caractéristiques magnétocaloriques remarquables. Dans les années 2000, Zhang et al. ont mesuré un effet magnétocalorique relativement faible $-\Delta S_m$ = 3.2 J/kg.K sous un champ magnétique variant de 0 à 2 T pour les composés $LaFe_{10.6}Si_{2.4}$ (X. X. Zhang et al., 2000). Hu et al. ont été les premiers à découvrir l'effet magnétocalorique géant dans le composé $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ (F.-X. Hu et al., 2001). Ils ont obtenu une forte variation de l'entropie au voisinage de la transition magnétique. En effet, pour un champ magnétique variant de 0 à 2 T, ils ont rapporté une valeur de $-\Delta S$ voisine de 14 J/kg.K à T = 208 K. Ils ont également montré que la température d'ordre peut être augmentée par l'augmentation de la concentration en silicium et que cette augmentation de $T_C$ est accompagnée par une forte réduction de l'effet magnétocalorique. Comme on a pu le comprendre jusqu'à maintenant, le composé $LaFe_{13-x}Si_x$ peut présenter des transitions magnéto-élastiques conséquentes accompagnées de variations d'entropie considérables pour de faibles concentrations en silicium. Le choix de la formule $LaFe_{13-x}Si_x$ est donc important et fait l'objet du paragraphe 2 de ce chapitre. Pour pouvoir envisager d'utiliser ces matériaux pour la réfrigération magnétique à la température ambiante (autour de 300 K) une augmentation de leur température de transition magnétique est nécessaire. Pour cela, deux voies sont possibles : les substitutions chimiques sur les éléments et l'insertion d'éléments interstitiels.

- Substitutions chimiques

Plusieurs types de substitutions chimiques sur les sites de la structure cristallographique sont possibles comme on peut le voir sur le tableau périodique ci-dessous (Figure III-3) : sur le site du lanthane (La) par d'autres éléments de terres rares, sur le site du fer (Fe) par d'autres éléments de transition.

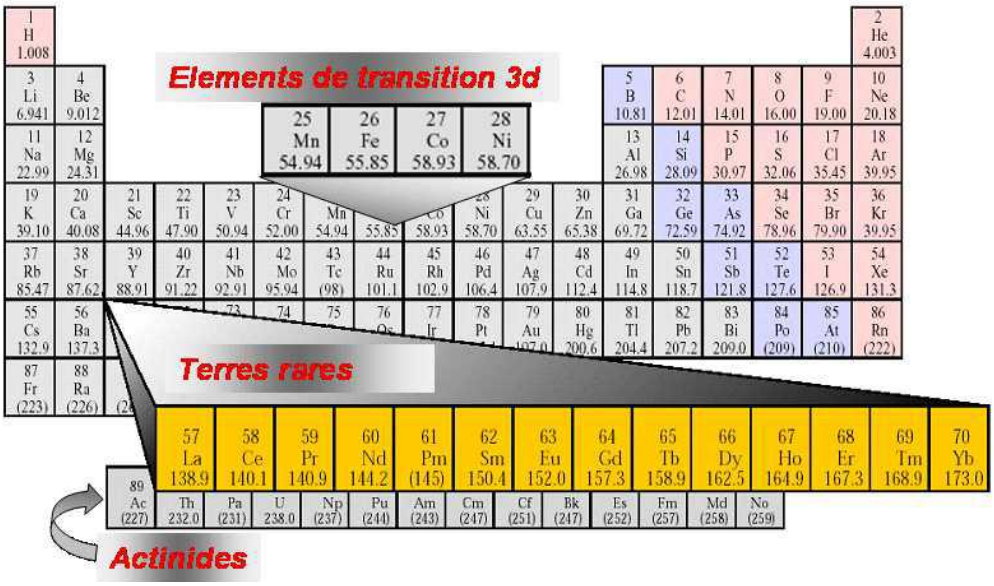



*Figure III-3 Tableau périodique de Mendeleïev*

Des substitutions partielles du lanthane par des éléments comme le néodyme (Nd) et le praséodyme (Pr) ont été rapportées dans la littérature (S. Fujieda et al., 2005; Kim Anh et al., 2003). Nous avons complété ces travaux par la substitution avec le cérium (Ce), le dysprosium (Dy) et l'erbium (Er) et comparé leurs effets (Cf. § 3).

De la même manière, le fer peut être substitué par le manganèse (Mn) (F. Wang et al., 2003) ou par le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le vanadium (V) (Pathak et al., 2010). Pour notre part, nous avons étudié l'effet d'une substitution du fer par le cobalt (Co) ce qui renforce le caractère magnétique fort des interactions 3d-3d (Cf. § 3.2).

Enfin, on trouve également la substitution partielle du silicium par l'aluminium (X. B. Liu et al., 2004), le cuivre (B. Gao et al., 2009) et le gallium (F. X. Hu et al., 2009).

L'effet que tous ces éléments ont sur les propriétés physiques (cristallographiques et magnétiques) sera discuté dans ce chapitre au paragraphe 3.

- Insertion d'éléments interstitiels

Pour augmenter le volume de la maille cristallographique et donc la température de transition magnétique à travers les distances interatomiques, des éléments dits interstitiels comme le carbone (C), l'hydrogène (H) et l'azote (N) peuvent être insérés.

L'insertion du carbone a fait l'objet de quelques études comme celles rapportées sur le

composé $LaFe_{11.6}Si_{1.4}$ (Y.-F. Chen et al., 2003), sur le composé $LaFe_{13-x}Al_x$ (X. B. Liu et al., 2004; F. Wang et al., 2004) et sur le composé $LaFe_{13-x}Ga_x$ (Shcherbakova et Ivanova, 2004). Le point commun de tous ces travaux est la méthode d'élaboration de ces carbures car ils ont été élaborés par la méthode de fusion à l'arc. Une autre méthode permettant d'insérer le carbone dans les intermétalliques sera présentée dans le paragraphe 4.1. Il s'agit d'une méthode de réaction solide-vapeur à relativement basse température.

L'influence de l'azote sur les propriétés magnétiques des composés $LaFe_{13-x}Al_x$ a été étudiée par Liu et al. (J. P. Liu et al., 1995). Le volume de la maille et la température de transition magnétique augmentent avec l'insertion de l'azote. En revanche, ils ne se sont pas intéressés aux propriétés magnétocaloriques de ces composés. Nous allons donc présenter dans le paragraphe 4.2 les modifications générées par l'insertion de l'azote dans le composé $LaFe_{13-x}Si_x$ au niveau structural, magnétique et magnétocalorique.

L'hydruration des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ a été réalisée pour la première fois par Fujieda et al. (S Fujieda et al., 2001). Ils ont obtenus une augmentation de la température de Curie de 195 à 336 K par l'insertion de 1.6 atomes d'hydrogène. Ensuite, ce sont les groupes de Chen (Y.F. Chen et al., 2003) et Fujita (Fujita et al., 2003) qui ont beaucoup exploré cette voie. Nous nous sommes également intéressés à ce procédé pour augmenter la température de transition magnétique étant donné qu'il y a dans l'équipe de l'Institut Néel des compétences et l'appareillage pour l'insertion de l'hydrogène (Fruchart et al., 1992).

# 2. Les composés $LaFe_{13-x}Si_x$

## 2.1. Elaboration par four à arc

Les composés ont été préparés à partir d'éléments ayant une pureté de 99.99%. Les éléments sont pesés en quantités stœchiométriques, puis introduits et fondus dans le four sous une atmosphère d'argon. Toutes les synthèses réalisées avec le four à arc ont été suivies d'un traitement thermique afin d'en homogénéiser la composition. Pour les paramètres du traitement thermique (durée et température) nous avons cherché à nous inspirer de ce qui était décrit dans la littérature. Seulement, nous n'avons pas trouvé de paramètres faisant l'unanimité dans la communauté scientifique travaillant sur ce type de matériaux (S Fujieda et al., 2001; Huang et al., 1996; Weihua et al., 1995; X. X. Zhang et al., 2000). Nous avons donc choisi de réaliser un

traitement thermique de 15 jours à 1050 °C en tubes de silice scellés sous une pression faible d'argon. Les échantillons sont trempés à l'eau à la sortie du four. L'analyse des échantillons nous montre que cette méthode de préparation présente à la fois des inconvénients et des avantages.

Inconvénients :

- les échantillons présentent une couche externe hétérogène d'épaisseur assez importante comme montré à la Figure III-4.
- on ne peut pas préparer de très grosses quantités d'échantillon (limité vers 5 à 10 g).

Avantages :

- la technique du four à arc est facile à mettre en œuvre.
- les caractéristiques mesurées (magnétiques et structurales) sont bonnes pourvu que la couche hétérogène externe soit enlevée préalablement aux mesures.

Trois compositions $LaFe_{13-x}Si_x$ ont été élaborées : x = 1.3, 1.56, et 1.69. Elles ont été choisies pour rester dans la plage de stabilité de la phase cubique et dans la plage où l'EMC est présumé important.

Dans un deuxième temps nous avons cherché à améliorer l'élaboration de ces composés en optimisant les paramètres de recuit et en utilisant une autre méthode de synthèse par four haute fréquence (HF). Ceci est détaillé dans le chapitre traitant de l'optimisation de ces composés (cf. Chap. IV).

## 2.2.Caractérisations structurales et microstructurales

L'analyse des phases et de leurs compositions a été faite en utilisant la diffraction des rayons X et la microanalyse X (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB).

La Figure III-4 présente les images MEB en électrons rétrodiffusés obtenues sur un des trois échantillons, en l'occurrence $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$, après le traitement thermique. On constate des inhomogénéités entre la périphérie (Figure III-4c) et le centre de l'échantillon (Figure III-4b). Ces inhomogénéités sont observées même à l'œil nu et sont présentes pour tous les échantillons élaborés par fusion à arc. La microanalyse EDX réalisée au centre de l'échantillon a permis de mettre en évidence la présence de trois phases. Une matrice majoritaire, une phase légère minoritaire et quelques traces d'une phase lourde.

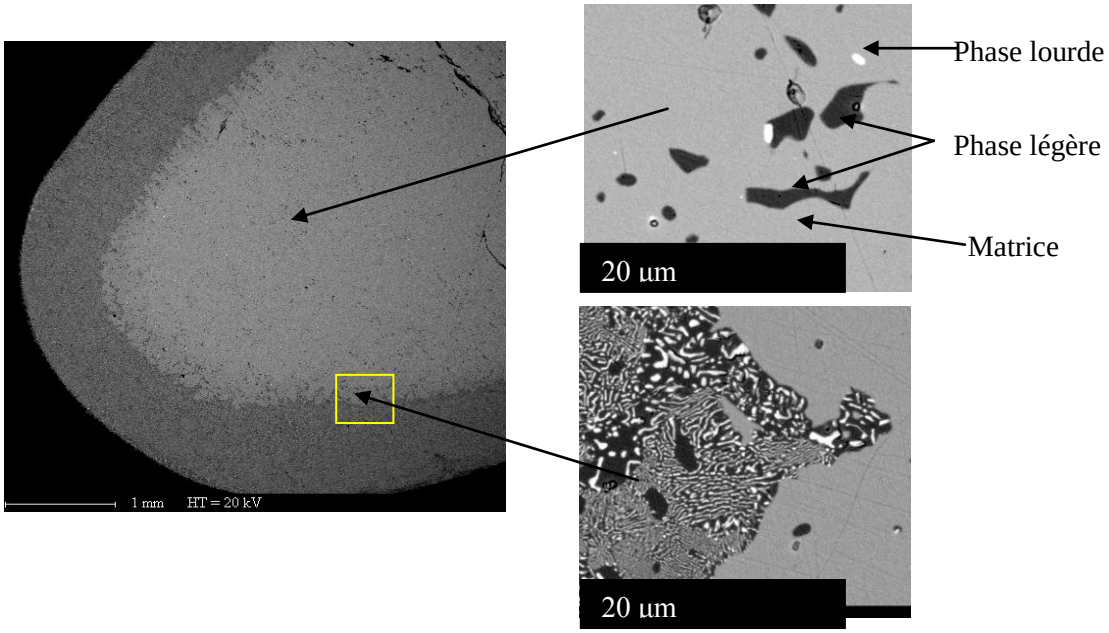



*Figure III-4 Image MEB en électrons rétrodiffusés pour le composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ après le traitement thermique de 15 jours à 1050°C*

Le Tableau III-1 ci-dessous détaille les résultats des microanalyses X réalisées sur cette partie centrale de l'échantillon. La matrice correspond à la phase recherchée, la phase légère est riche en fer (phase de type α-FeSi) et la phase lourde est plus riche en lanthane. On constate dans cette dernière phase la présence d'oxygène, probablement le signe d'une oxydation apparue au cours du polissage.

| | La (% at.) (± 3%) | Fe (% at.) (± 3%) | Si (% at.) (± 3%) | O (% at.) (± 3%) |
|---|---|---|---|---|
| Matrice | 7.59 | 81.58 | 10.83 | 0 |
| Phase légère | 0.42 | 97.48 | 2.10 | 0 |
| Phase lourde | 42.58 | 15.88 | 22.65 | 18.89 |

*Tableau III-1 Composition (en pourcentage atomique) des phases présentes dans la partie centrale de l'échantillon $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$, déterminée par microanalyse X.*

La couche externe est très riche en fer. Les photos MEB révèlent une microstructure granulaire déjà mise en évidence lors de la synthèse de composés de formule voisine 1:12

(Lachevre, 1992). Ce type de composés présente des granules ferromagnétiques à base de Fe (ou Fe-Si) « enrobées » d'une phase à plus bas point de fusion (ici sur la base LaFeSi). Cette microstructure résulte de la démixtion et de la précipitation péritectique à la périphérie du lingot en raison du gradient thermique important en surface. Cependant, un tel matériau multiphasé présentant un grand développement d'interfaces, devrait pouvoir montrer une importante réactivité à la re-combinaison, pourvu que la température de recuit soit pertinente. Donc on peut imaginer que si la température de traitement thermique avait été plus importante on aurait pu combiner ces phases en une phase unique 1:13. Il faut savoir que nous sommes limités pour la température de traitement thermique par l'utilisation de tubes en silice. On ne peut pas monter au delà de 1100 °C pour une longue période de temps sans risquer que le composé réagisse avec la silice. Des observations similaires ont été rapportées très récemment par Rocco et al. (Rocco et al., 2009). Cependant, ils ont effectués des recuits à plus haute température et sur de plus longues durées sans plus de succès.

Dans le chapitre IV, nous proposerons une autre technique d'élaboration pour éviter ces problèmes d'inhomogénéités. La fusion des éléments par haute fréquence (HF) va nous permettre d'obtenir des échantillons plus homogènes sans couche externe.

Pour toutes les analyses qui suivent, la partie externe a été préalablement enlevée. Cette opération qui se fait manuellement est extrêmement laborieuse et de plus une grande partie de l'échantillon est perdue.

La Figure III-5 présente les diagrammes de diffraction X sur poudre pour les trois échantillons $LaFe_{13-x}Si_x$ (x=1.3, 1.56, 1.69) réalisés avec le diffractomètre Philips PW 3830, avec la longueur d'onde du cuivre ($\lambda_{Cu}$ = 1,54056 Å) et monochromateur arrière. Les mesures ont été réalisées dans un domaine 2θ restreint entre 25 et 75° où les pics de diffraction sont les plus importants.

L'analyse des données de diffraction obtenues est systématiquement réalisée par la méthode de Rietveld avec le logiciel WinPlotr. Un diagramme de diffraction simulé est comparé au diffractogramme mesuré à la Figure III-6. Les paramètres sont ensuite ajustés de façon à minimiser la différence entre les deux par la méthode des moindres carrés. Plusieurs paramètres peuvent, selon les cas, être affinés et déterminés comme les paramètres de maille et le pourcentage de chaque phase. La Figure III-6 donne l'exemple de cette analyse faite pour le composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. L'accord expérience/affinement est très bon.

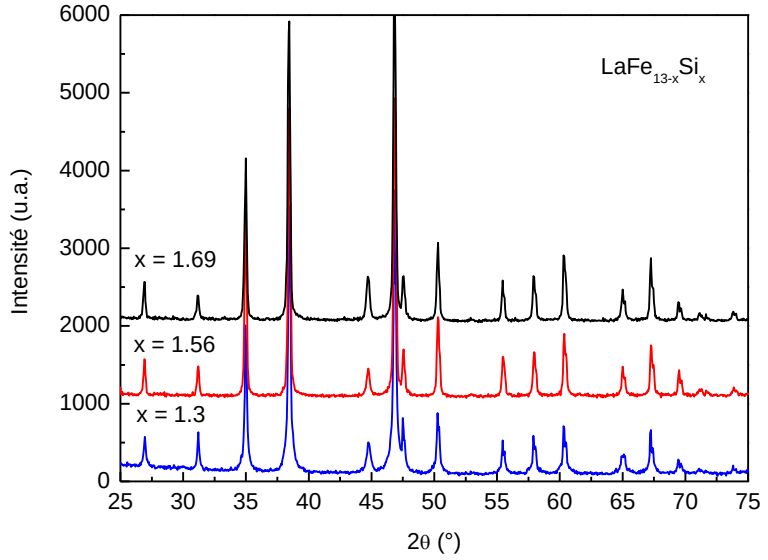



*Figure III-5 Diffractogrammes X sur poudre à λ = Cu(Kα) des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.3, 1.56, 1.69.*

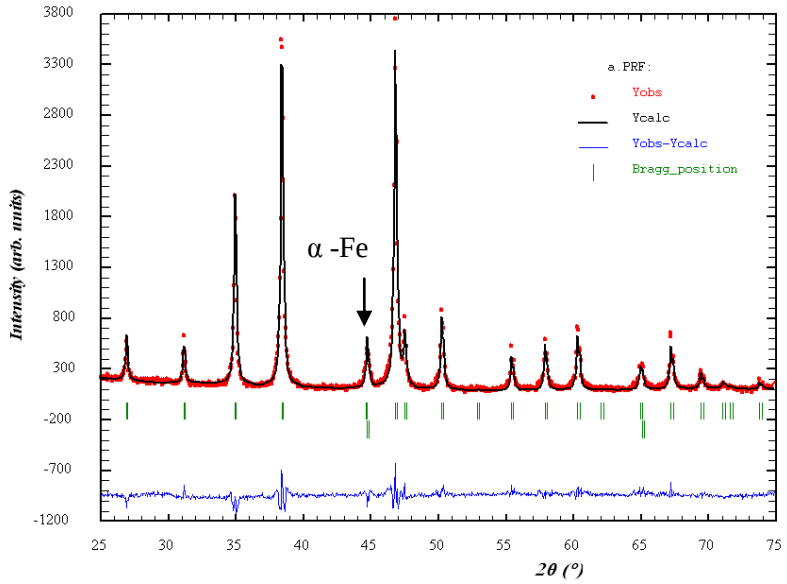



*Figure III-6 Diffractogramme X sur poudre à λ = Cu(Kα) du composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. Les points représentent la mesure, le trait noir correspond à l'affinement par la méthode de Rietveld et le trait bleu en bas de la figure correspond à la différence entre la mesure et l'affinement. Les positions des réflexions de Bragg pour les structures de type $NaZn_{13}$ et α– Fe sont indiquées par les traits verticaux verts.*

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier la nature des phases cristallines présentent dans l'échantillon. On a pu identifier deux phases : une phase majoritaire représentant environ 94.3 % de type $NaZn_{13}$ (cubique, groupe d'espace Fm-3c) et une phase minoritaire, environ 5.7 %, de type α-Fe (cubique, groupe d'espace Im-3m). La phase α-Fe est retrouvée dans tous les échantillons. Elle augmente avec l'augmentation du taux de silicium mais ne dépasse pas 7 % en fraction atomique. Les paramètres de la maille de chaque phase ont également été déterminés. Pour la phase 1:13 ils diminuent avec l'augmentation du taux de silicium, engendrant une diminution du volume de la maille cubique (Tableau III-2).

| Composé | Phase 1 :13 | | Phase α-Fe | | χ |
|---|---|---|---|---|---|
| | a = b = c (Å) | %at. de la phase | a = b = c (Å) | %at. de la phase | |
| x = 1.3 | 11.4807 [10] | 94.33 [0.96] | 2.8647 [04] | 5.67 [0.23] | 3.18 |
| x = 1.56 | 11.4789 [12] | 93.92 [0.98] | 2.8603 [04] | 6.08 [0.21] | 3.71 |
| x = 1.69 | 11.4688 [07] | 93.57 [1.20] | 2.8637 [03] | 6.43 [0.22] | 3.50 |

*Tableau III-2 Résultat des affinements des diffractogrammes X : paramètres de maille, pourcentage massique de la phase et facteur de convergence χ. Les incertitudes sont données entre crochets.*

Les observations effectuées aux rayons X sont en accord avec l'analyse MEB sur la partie centrale des échantillons. Une phase très majoritaire de type $NaZn_{13}$, accompagnée de quelques pourcents de α-Fe-Si. La phase dite lourde (riche en La) très peu présente et visible au MEB sous forme de toutes petites particules n'est pas visible par diffraction aux rayons X.

## 2.3.Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec les magnétomètres par extraction décrit au chapitre II. Trois types de mesures ont été faites : mesures d'aimantation en fonction de la température à faible champ (0.05 ou 0.1 T) afin de déterminer la température de transition magnétique, mesures d'aimantation en fonction du champ à T = 4 K pour déterminer l'aimantation à saturation et enfin des mesures d'aimantation isothermes ont été réalisées pour accéder à la variation d'entropie magnétique.

La Figure III-7 a) présente les courbes thermomagnétiques sous un champ de 0.1 T des composés x = 1.3, 1.56, 1.69, issus de la partie centrale des échantillons préparés par fusion à arc.

Les trois courbes révèlent une transition magnétique du 1er ordre, de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Les températures d'ordre sont appelées ici « température de Curie » ($T_C$). Les températures $T_C$ sont établies à respectivement 190, 202 et 208 K par le minimum de $\delta M/\delta T$ (Figure III-7b).

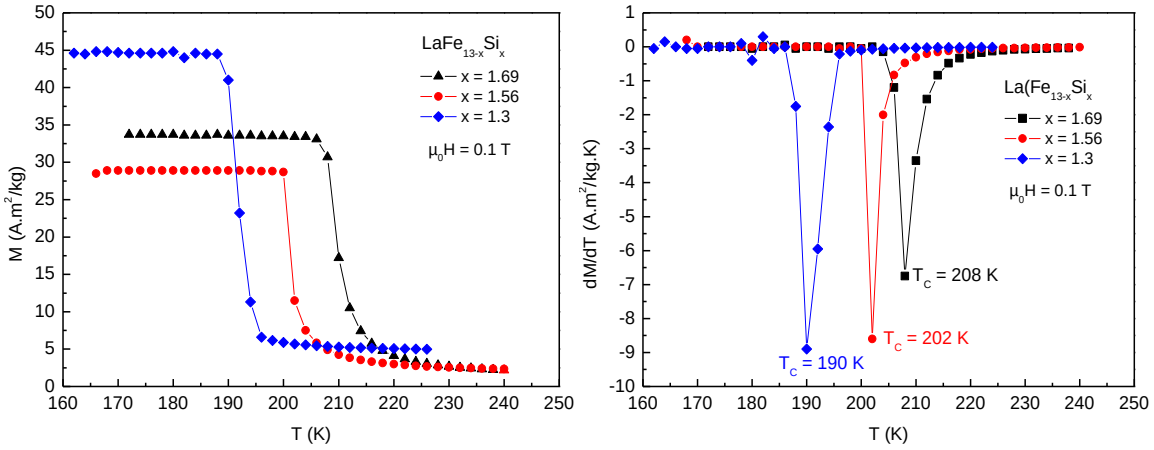



*Figure III-7 a) Courbes thermomagnétiques sous 0.1 T (à gauche) et b) tracé de $\delta M/\delta T$ pour la détermination de la température de Curie (à droite).*

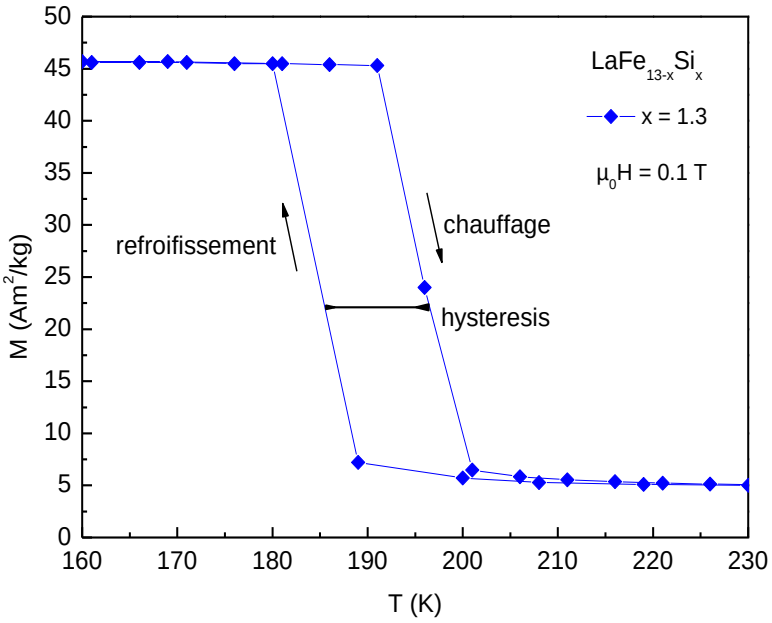



*Figure III-8 Courbes thermomagnétiques sous 0.1 T du composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ en température croissante et décroissante.*

On constate que l'augmentation de la teneur en fer (ou la diminution de la teneur en Si) a tendance à diminuer la température de Curie. Un phénomène fondamental que l'on peut

expliquer, sur la base de la variation de l'échange avec la distance Fe-Fe (Louis Néel, 1978).

L'hystérésis thermique est importante dans les composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$. On voit sur la Figure III-8 qu'elle est de 7 K pour le composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. Elle est à minimiser mais l'hystérésis est caractéristique des transitions de 1er ordre.

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 III-9). L'aimantation à saturation décroît avec l'augmentation de la teneur en silicium car celui-ci n'est pas magnétique. Elle diminue de 168 $A.m^2/kg$ à 157 $A.m^2/kg$.

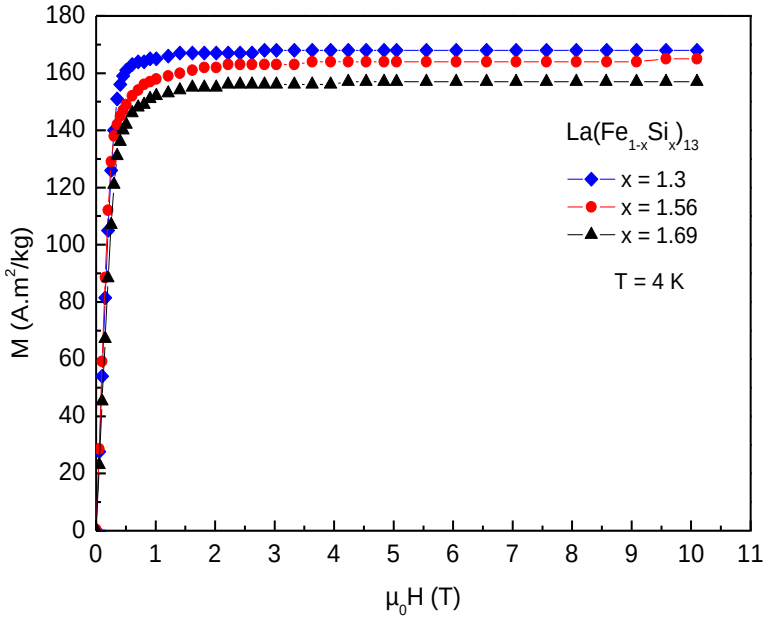



*Figure III-9 Aimantation à 4 K en fonction de champ appliqué pour x = 1.3, 1.56 et 1.69.*

La Figure III-10a) présente les isothermes d'aimantation du composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ obtenues entre 160 et 226 K avec un pas de 2 K. Les courbes de variation d'entropie magnétique pour différentes variations de champ magnétique de ces composés sont présentées sur la Figure III-10b). Ces variations sont calculées à partir des mesures d'aimantation isotherme selon l'équation de Maxwell (Cf. chapitre 2). Cette variation d'entropie est typique des matériaux présentant une transition de 1er ordre. Le pic de variation de l'entropie $\Delta S$ est relativement étroit et l'augmentation de la variation de champ magnétique augmente légèrement le maximum de ce pic mais surtout l'élargit en température.

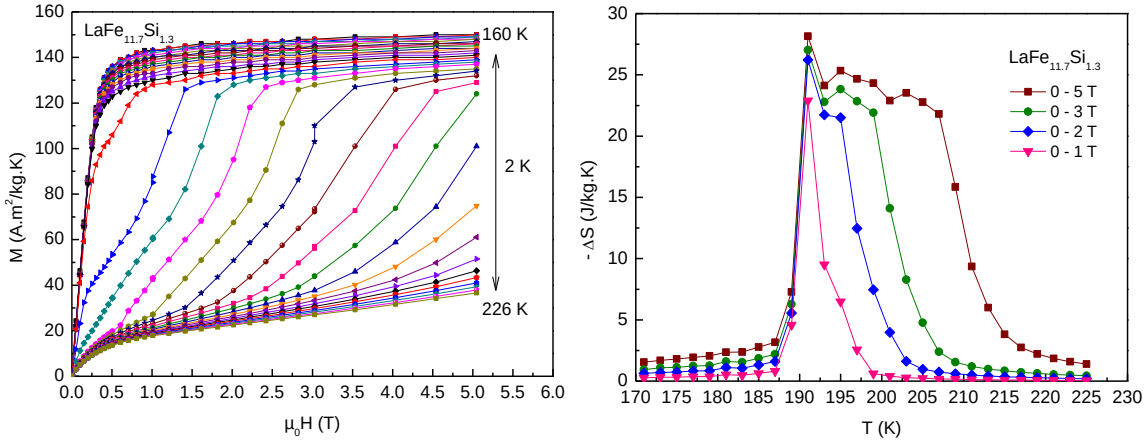



*Figure III-10 a) Aimantation isotherme en fonction du champ magnétique appliqué et b) variation d'entropie en fonction de la température à différentes variation de champ pour $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$.*

La Figure III-11 présente la variation d'entropie magnétique déduite pour les 3 composés x = 1.3, 1.56 et 1.69 en variant le champ magnétique de 0 à 5 T et de 0 à 2 T. La valeur maximale de - ΔS pour une variation de champ $\mu_0\Delta H$ de 5 T diminue de 28 J/kg.K à 190 K pour x = 1.3 jusqu'à 17 J/kg.K à 212 K pour x = 1.69. Ces valeurs sont environ deux fois plus importantes que celles rapportées pour le gadolinium (10 J/kg.K à 294 K pour $\mu_0\Delta H$= 5 T) qu'on considère comme matériau de référence (Pecharsky et Gschneidner Jr., 1997).

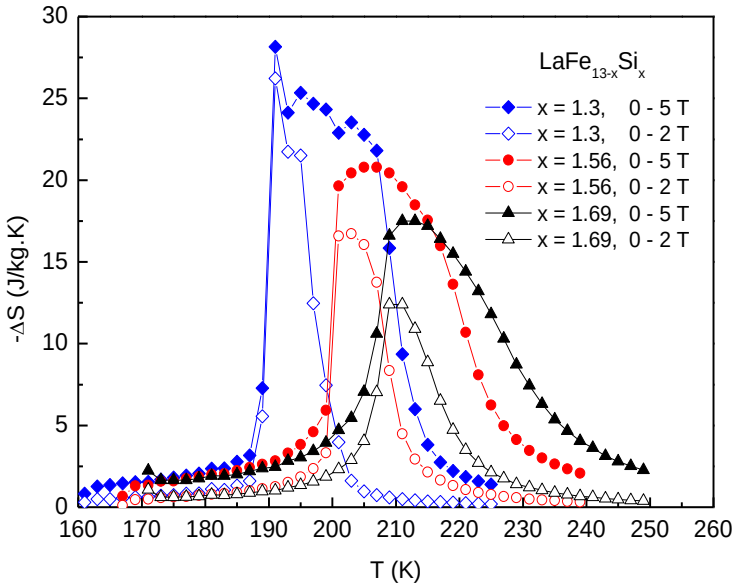



*Figure III-11 Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ (fusion à arc, couche externe éliminée) et pour $\mu_0\Delta H$ = 5 T et 2 T.*

Les isothermes d'aimantation sont mesurées pour des champs magnétiques de 0 à 5 T et de part et d'autre de la température de transition. Les courbes de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température sont données dans la suite uniquement pour des variations de champ entre 0 et 5 et 0 et 2 T. Le choix de représenter la variation d'entropie uniquement pour ces deux variations du champ permet d'alléger les figures. D'autre part, pour l'application des matériaux magnétocaloriques à la réfrigération magnétique, des aimants permanents seront utilisés. Ceux-ci, dans le meilleur cas, peuvent délivrer un champ de 2 T d'où l'intérêt de considérer la courbe correspondant à une variation de 2 T. Enfin, les courbes entre 0 et 5 T permettent une comparaison avec la littérature, car celles entre 0 et 2 T n'y sont pas toujours représentées.

On a pu voir jusqu'à maintenant que les paramètres de maille, la température de Curie, l'aimantation et l'effet magnétocalorique sont très sensibles à la concentration en silicium dans le composé. Pour les trois compositions choisies x = 1.3, 1.56 et 1.69, on a un effet magnétocalorique important, au moins deux fois supérieur a celui du gadolinium utilisé généralement dans les démonstrateurs de réfrigération magnétique à la température ambiante. La température de transition de ces matériaux $LaFe_{13-x}Si_x$ (≈ 200 K) exclut leur application pour la réfrigération à l'ambiante. Le but est maintenant d'augmenter leur température de transition pour élargir leur plage d'applicabilité.

Dans les composés intermétalliques à base de terre rare et fer la température de Curie est fortement affectée par la force de couplage d'échange Fe-Fe, qui dépend des distances interatomiques Fe-Fe (Louis Néel, 1978). Pour corréler la température de transition magnétique à la maille cristallographique et donc aux distances interatomiques ces dernières devront être identifiées. La maille cristallographique du composé de type $La(Fe,Si)_{13}$ est très complexe étant donné le grand nombre d'atomes (112 atomes) voir Figure III-1. Nous n'avons représenté sur la Figure III-12 qu'une partie de la maille cristallographique. On ne s'intéresse qu'aux distances entre les plus proches voisins. Il y trois types de distances : entre les atomes La – Fe(II), Fe(I) – Fe(II) et Fe(II) – Fe(II). Dans ces dernières, quatre distances différentes entre les atomes de Fe(II) – Fe(II) sont identifiées : deux intra-cluster (d1 et d2) et deux inter-cluster (d3 et d4).
La Figure III-13 présente ces distances interatomiques en fonction de la composition. Selon Givord et al., la distance critique d(Fe-Fe) à laquelle l'interaction d'échange varie entre ferromagnétisme (F) et antiferromagnétisme (AF) est voisine de $d_C$ ~ 2,45 Å (Givord et Lemaire,

1974). Il y a antiferromagnétisme si $d < d_C$ et ferromagnétisme si $d > d_C$. En fait, comme exprimé par Néel, il ne s'agit pas de considérer la distance simple entre les atomes (de fer), mais en fait de la mesure du recouvrement orbital (3d) selon la différence entre la distance des atomes et deux fois le rayon atomique $d(Fe\text{-}Fe)\text{-}2r_{Fe}$, qu'il s'agit de considérer (Figure III-14) (L. Néel, 1940). Néanmoins, certaines distances pour les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ sont très voisines de cette distance critique. On comprend donc que les substitutions et insertions d'éléments sont susceptibles d'influencer fortement les propriétés magnétiques de ces composés. De plus, il sera intéressant d'étudier ces composés par diffraction des neutrons pour évaluer la nature des forces d'échange des couples Fe-Fe puis l'amplitude et l'évolution des moments magnétiques locaux en fonction de la composition.

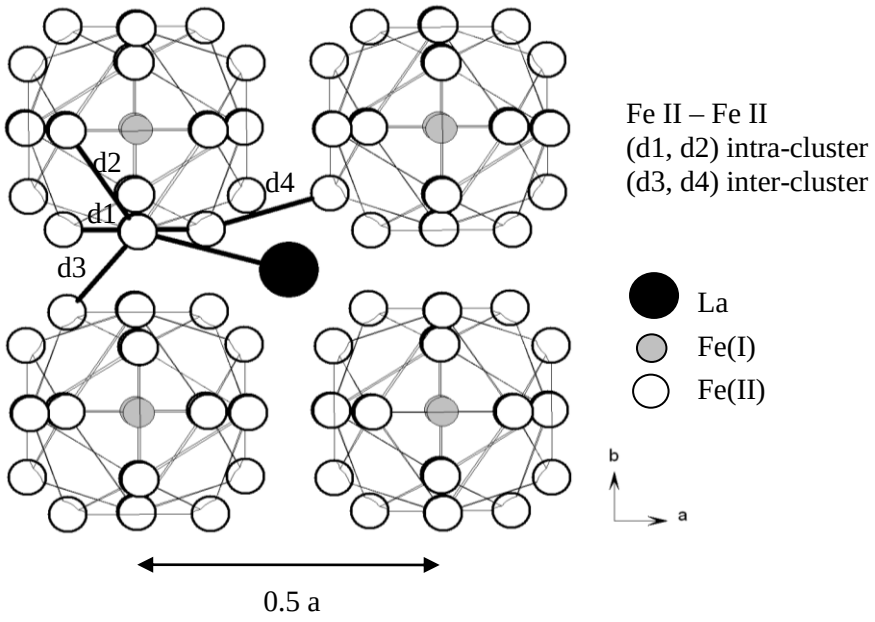



*Figure III-12 Projection (0, 0, 1) d'une partie de la cellule élémentaire des composées $LaFe_{13-x}Si_x$.*

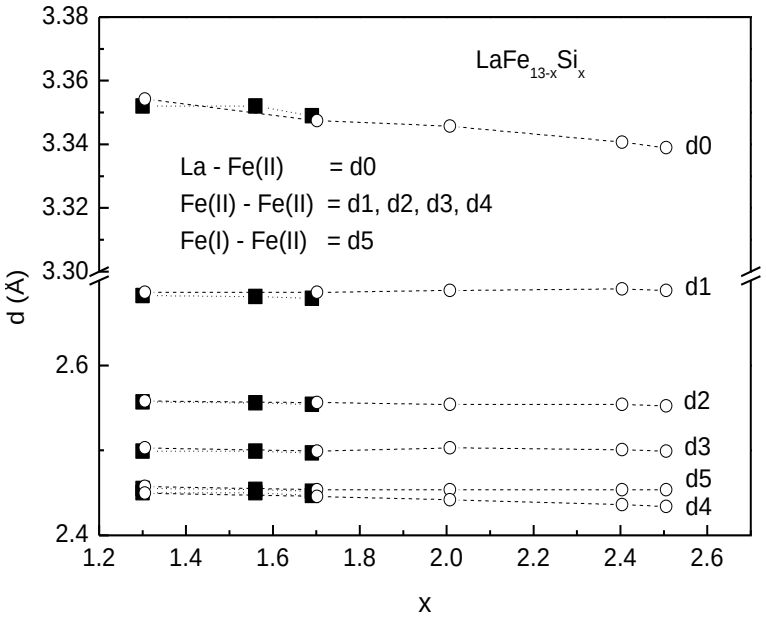



*Figure III-13 Distances interatomiques en fonction de la composition déterminées par les paramètres de maille pour nos échantillons (carrés pleins) et complétés par les valeurs de (Han et Miller, 2008) (ronds vides) à température ambiante.*

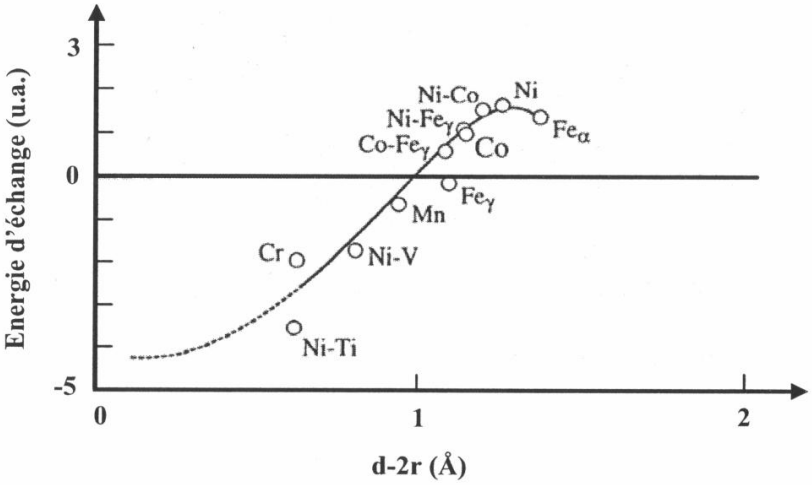



*Figure III-14 Courbe de Néel-Slater. L'énergie d'échange est fortement liée à la distance entre les sphères atomiques d - 2r (d : distance interatomique, r : rayon atomique) pour les éléments de transition (couplage Ferro si positive, Antiferro si négative).*

# 3. Substitutions chimiques

## 3.1. Substitutions du lanthane par d'autres éléments de terres rares

### 3.1.a Les composés $La_zCe_{1-z}(Fe_xSi_{1-x})_{13}$

Pour élargir la gamme de température d'utilisation vers les basses températures, nous avons substitué le lanthane par du cérium (Ce) dans la formule $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$. Les concentrations suivantes : z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 et 1 ont été préparées selon le procédé décrit précédemment. Les échantillons ont été élaborés en utilisant la technique de fusion par arc. Ils sont ensuite recuits pendant 15 jours à la température de 1050 °C. La qualité des matériaux est vérifiée aux rayons X.

*3.1.a.i. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X*

Les composés $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$ avec z = 0.1, 0.2 et 0.3 présentent la même structure cristallographique que le composé avec z = 0 comme on peut le voir sur la Figure III-15a. On observe un renforcement de l'intensité du pic de α-Fe. En revanche, pour la composition z = 0.5, il y a apparition d'une autre phase en plus de la phase 1 :13 qui n'a pas été encore déterminée (Figure III-15b).

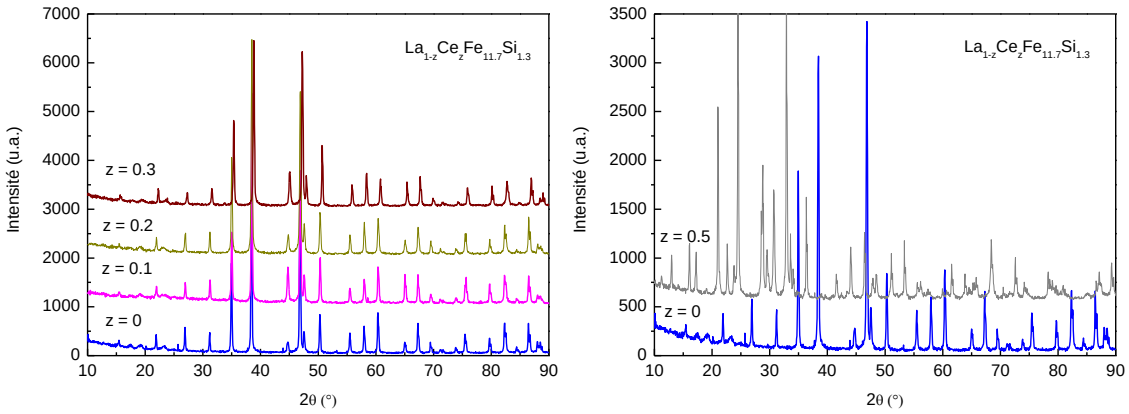



*Figure III-15 a) Diagrammes de diffraction X obtenus sur poudre du composé $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$ avec z = 0, 0.1, 0.2 et 0.3 et b) $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$ avec z = 0 (bleu) et z = 0.5 (rose).*

Le paramètre de maille diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration en cérium jusqu'à atteindre une diminution de 0.2 % pour z = 0.3.

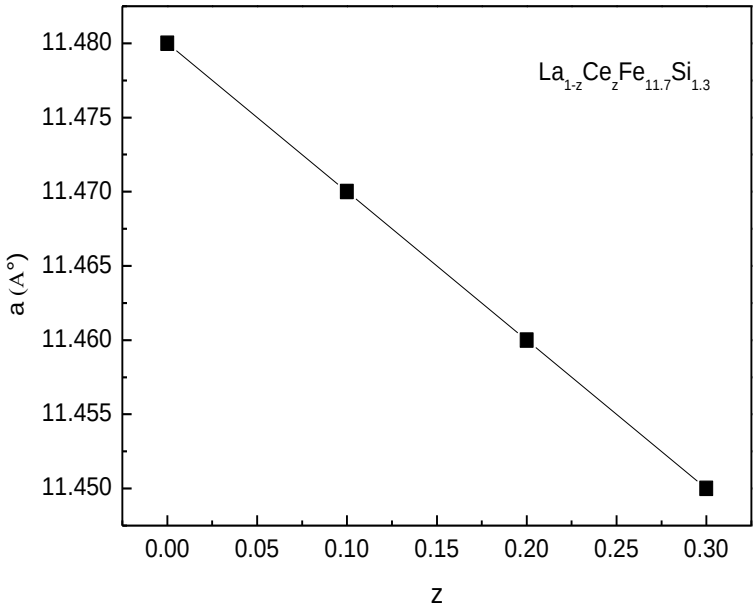



*Figure III-16 Evolution du paramètre de maille en fonction du taux de cérium substitué au lanthane.*

*3.1.a.ii. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques*

La Figure III-17 ci-dessous représente les courbes thermomagnétiques mesurées sous un champ de 0.1 T des composés $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$ avec z = 0, 0.1, 0.2 et 0.3. La température de Curie diminue avec l'augmentation de la concentration du cérium car son rayon atomique étant plus petit que celui du lanthane, on rapproche les atomes de fer diminuant ainsi leur contribution positive aux forces d'échange globales. Cependant, la substitution de La par Ce a permis de descendre la température de transition sans affecter la nature de la transition qui reste toujours du 1$^{er}$ ordre. On peut même remarquer que cette transition a tendance à être encore plus marquée. Il est permis de conclure à cet endroit que parallèlement au renforcement du caractère négatif de certaines forces d'échange Fe-Fe avec le raccourcissement de ces distances, le caractère du 1$^{er}$ ordre plus marqué signifie que la transition magnétoélastique s'accompagne d'une transformation de la structure électronique affectant en particulier la polarisation magnétique au niveau des sites du fer. Cet aspect amène la question pertinente d'une contribution de type électronique potentielle à la variation d'entropie totale à la transition, s'ajoutant ainsi aux contributions « traditionnelles » $\Delta S_m$ magnétique et de réseau $\Delta S_r$.

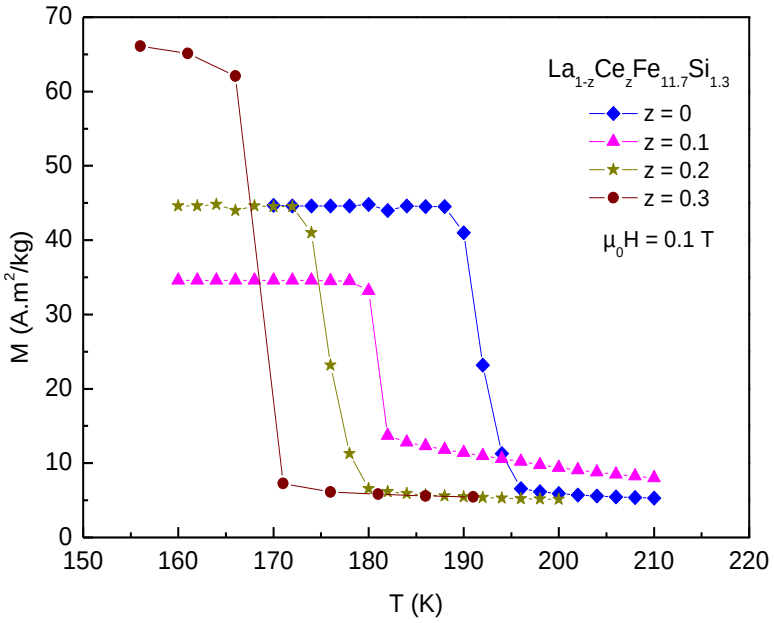



*Figure III-17 Courbes thermomagnétiques des composés $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$.*

La Figure III-18 montre les courbes de la variation d'entropie obtenues avec les composés z = 0, 0.1 et 0.3 pour une variation du champ appliqué $\mu_0\Delta H$ de 0 à 2 T et 0 à 5 T. Il est intéressant de remarquer la forme de courbes pour les composés z = 0.1 et z = 0.3. On a apparition d'un pic et d'un plateau du coté droit du pic. L'intensité du pic augmente avec l'augmentation du taux de cérium alors que le plateau diminue. Pour le composé avec z = 0.3 le pic atteint 110 J/kg.K, valeur trois fois supérieure à la variation d'entropie obtenue pour z = 0. Ce type d'anomalie a déjà était remarqué par ailleurs et appelé par certains auteurs effet magnétocalorique « colossal » dans les cas de composé à base de MnAs (von Ranke et al., 2006) ou dans $Gd_5Ge_2Si_2$ (Giguere et al., 1999). Ce sont des composés présentant une transition magnétique de premier ordre également. La question de la validité de ce pic a été fréquemment posée et elle reste toujours ouverte. Les publications (J. R. Sun et al., 2000; Gschneidner et al., 2000; Foldeaki et al., 2000) illustrent un débat sur $Gd_5Ge_2Si_2$. L'équation de Maxwell utilise la dérivée de l'aimantation en fonction de la température. Dans le cas d'une transition de premier ordre « idéale », cette transition est discontinue et sa dérivée est donc infinie. Pour le composé $LaFe_{13-x}Si_x$ la transition magnétique est brutale mais elle n'est pas discontinue. On peut remarquer sur la Figure III-17 que pour les composés où l'on substitue du lanthane par du cérium, la transition est moins large et plus abrupte ce qui peut donc expliquer l'apparition de ce pic.

Il a été également remarqué (Dupuis, 2009) que ce pic peut passer inaperçu si le pas de

mesure choisi pour les isothermes d'aimantation est assez grand. Plus le pas de température sera grand, plus le pic sera écrasé. Pour éviter cela, les mesures que nous reportons sont réalisées avec un pas en température de 2 K pour tous les échantillons.

Dans le cas des échantillons que nous avons synthétisés, on ne peut pas comparer la hauteur maximale des pics de variation d'entropie. En revanche, on peut comparer la puissance frigorifique qui est donnée par l'aire sous la courbe de ΔS. L'aire calculée pour les trois composés z = 0, 0.1 et 0.3 et pour $\mu_0\Delta H$ = 5 T et 2 T reste du même ordre de grandeur autour de 570 J/kg.K pour $\mu_0\Delta H$ = 5 T et autour de 200 J/kg pour $\mu_0\Delta H$ = 2 T. Elle augmente légèrement pour z = 0.3.

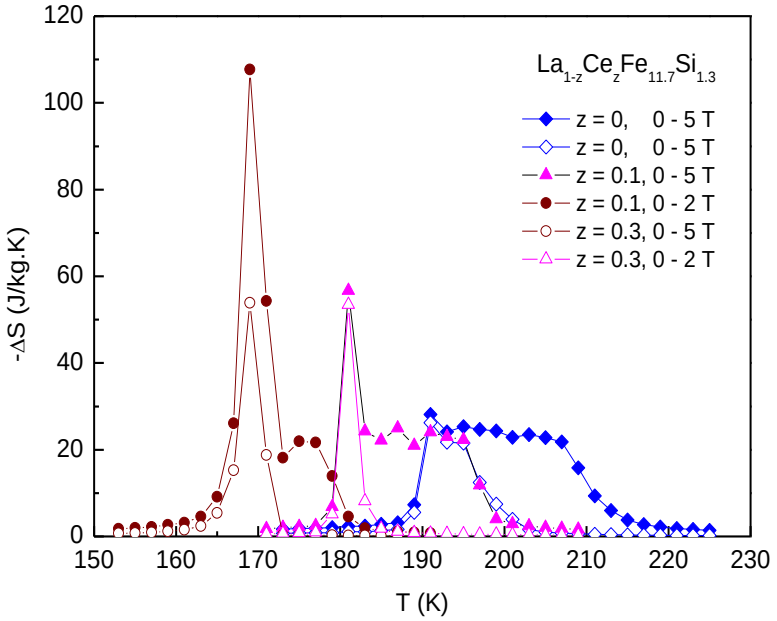



*Figure III-18 Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour les composés $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$ avec z = 0, 0.1 et 0.3 et pour $\mu_0\Delta H$ = 5 T et 2 T.*

L'augmentation du taux de cérium permet d'un coté de diminuer la température de transition et de l'autre côté elle permet conserver ou d'augmenter sensiblement l'effet magnétocalorique. Fujieda et al. ont rapporté un phénomène similaire (S. Fujieda et al., 2005). Cependant, contrairement à ce que l'on a rapporté ici, les courbes de variation d'entropie ne présentent pas la forme d'un pic suivi d'un plateau.

### 3.1.b Les composés $La_zDy_{1-z}Fe_{11.56}Si_{1.44}$ et $La_zEr_{1-z}Fe_{11.56}Si_{1.44}$

L'effet de la substitution de La par Dy et Er a été étudié pour $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$ et pour différents taux de substitution z = 0.05, 0.10, 0.2 et 0.30. Les échantillons sont préparés de la même manière que pour les formules précédentes et les mêmes types de caractérisations ont été réalisés.

Du point de vue cristallographique la substitution de La par de faibles taux (z = 0.05 et 0.1) de Dy ou Er ne change pas la structure de type $NaZn_{13}$. En revanche, si l'on augmente ce taux (z = 0.2 e0.3), le composé devient instable, on remarque l'apparition d'une autre phase que l'on n'a pas encore identifiée. Les paramètres de maille de la phase 1:13 (avec erreur standard) sont présentés en annexe A. Le paramètre de maille diminue très faiblement avec l'augmentation du taux de Dy ou de Er. Cette diminution s'explique par le fait que les rayons atomiques de ces deux éléments sont inferieurs à celui du lanthane

Du point de vue magnétique, tous ces échantillons sont ferromagnétiques. Le caractère abrupte de la transition magnétique ne change pas avec les faibles taux de dysprosium ou d'erbium. Seul le composé avec z(Er) = 0.3 possède une transition plus étalée. La température de transition augmente peu avec z. Elle augmente de 200 K pour z = 0 à 203 K pour z(Er) = 0.1. Une augmentation d'une dizaine de degrés est présente pour z(Er) = 0.3. L'augmentation de la température de transition s'explique d'une part par le renforcement des interactions d'échange entre les sous-réseaux Fe-Fe et Er - Er et d'autre part par la contribution directe du moment magnétique de Er à la place de La non magnétique. De même, l'introduction en plus grande densité d'un élément de terre rare porteur d'anisotropie magnétocristalline devrait jouer un rôle quant à l'étalement de la transition en température et à l'efficacité d'un champ extérieur donné. La faible augmentation de la température de transition pour les trois premières valeurs de z est accompagnée d'une faible diminution de la variation d'entropie magnétique. Pour le composé avec z(Er) = 0.3, on obtient une diminution de l'effet magnétocalorique assez importante (expliquée par la présence des autres phases), de $-\Delta S = 20.8$ J/kg.K pour z = 0 et pour une variation du champ applique de 0 à 5 T à $-\Delta S = 9.3$ J/kg.K pour z(Er) = 0.30.

Les mêmes remarques valent pour le composé $La_{1-z}Dy_zFe_{11.44}Si_{1.56.}$ Pour le composé avec z(Dy) = 0.20, on obtient une température de Curie de 209 K et une diminution de l'effet magnétocalorique assez importante qui pourrait être causée par la présence d'autres phases minoritaires dans le composé, hypothèse confirmée par rayons X avec l'apparition de pics

supplémentaires et par mesures thermomagnétiques avec apparition d'une deuxième transition. Un récapitulatif sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques pour les composés $La_{1-z}Dy_zFe_{11.44}Si_{1.56}$ et $La_{1-z}Er_zFe_{11.44}Si_{1.56}$ se trouve en annexe A.

Cette partie du travail a fait l'objet d'une publication dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials (Balli, Fruchart, Gignoux, Rosca, et al., 2007).

### 3.1.c Conclusions sur la substitution du lanthane

La Figure III-19 regroupe les propriétés magnétiques (température de transition et variation d'entropie) des matériaux obtenues par substitutions que nous avons réalisées sur le site du lanthane, complétées avec des valeurs tirées de la littérature (S. Fujieda et al., 2005; Kim Anh et al., 2003).

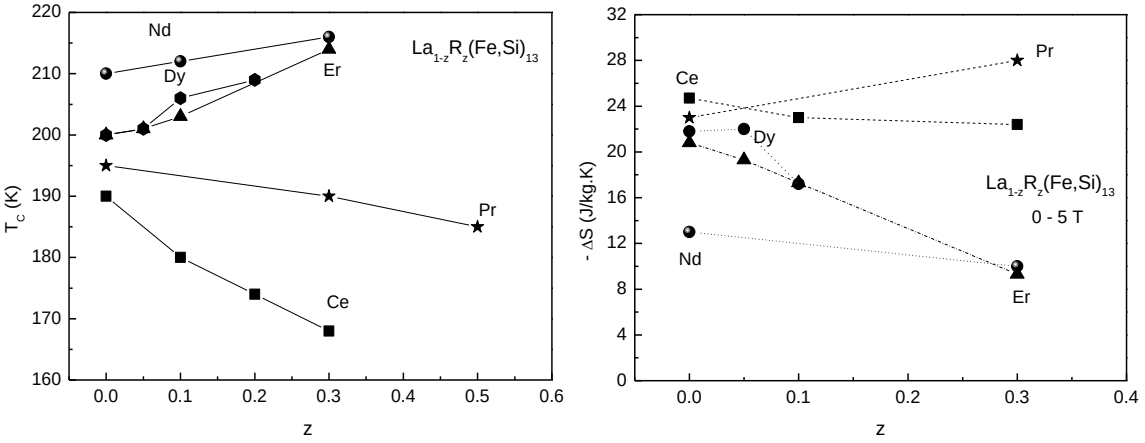



*Figure III-19. Evolution de la température de Curie (à gauche) et de la variation d'entropie (à droite) pour différentes substitutions du lanthane. Pour le cas du cérium, la valeur de ΔS est prise au niveau du plateau et non au niveau du pic.*

La substitution partielle du lanthane par d'autres éléments de terres rares en faible concentration peut avoir des effets contraires. Dans le cas de Ce et Pr, la température de transition diminue (effet de taille majeur ?). A l'inverse, dans le cas de Dy, Er et Nd la température de transition augmente (effet de polarisation magnétique majeur ?). Cependant, cette augmentation de $T_C$ reste modeste et ne permet pas de couvrir une plage de température très large. Pour ce qui est des propriétés magnétocaloriques, la variation d'entropie diminue (sauf pour Pr) mais elle reste supérieure ou au moins égale à celle du matériau de référence, le gadolinium (10 J/kg.K pour $\mu_0\Delta H$ = 5 T).

## 3.2.Substitutions du fer par d'autres métaux de transition

### 3.2.a Les composés $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$

L'effet de la substitution de Fe par Co a été étudié pour $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ avec y = 0,3 0.4, 0.6, 0.8. Là encore, les mêmes procédés d'élaboration et de caractérisation déjà décrit ont été appliqués.

*3.2.a.i. Caractérisation structurale*

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées avec le même diffractomètre Philips PW 3830, avec la longueur d'onde de cuivre ($\lambda_{Cu}$ = 1,54056 Å). L'analyse de diffractogramme nous a montré que la substitution de Fe par Co ne change pas la structure cristallographique de type $NaZn_{13}$. La Figure III-20 donne l'exemple du diffractogramme X du composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ avec y = 0.8. Le paramètre de la maille augmente très faiblement avec l'augmentation du teneur en Co de a = 11.4807 Å pour y = 0 à a = 11.4861 Å pour y = 0.8. En même temps, ces diffractogrammes X nous ont permis de voir que le pourcentage de la phase α-Fe a augmenté avec la substitution de Co au Fe jusqu'à atteindre 10 % pour y = 0.8.

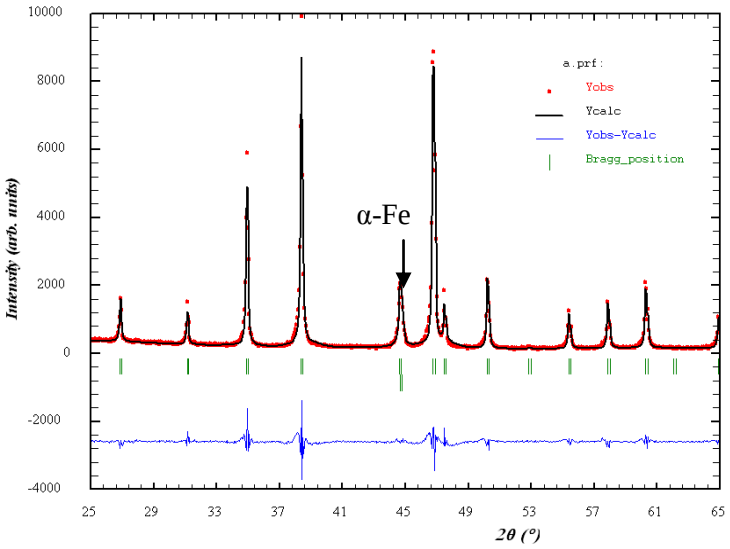



*Figure III-20. Diffractogramme X sur poudre à λ = Cu(Kα) du composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ avec y = 0.8. Les points représentent la mesure, le trait noir correspond à l'affinement par méthode de Rietveld et la ligne bleue correspond à la différence entre la mesure et l'affinement. Les positions des réflexions de Bragg pour les structures de type $NaZn_{13}$ et α–Fe sont indiquées par les traits verticaux verts.*

*3.2.a.ii. Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques*

Les courbes d'aimantation en fonction de la température mesurées sous un champ magnétique de 0.05 T sont présentées dans la Figure III-21a). On observe que la température de Curie augmente presque linéairement (Figure III-21b) avec la concentration en Co substitué au Fe de $T_C = 190$ K pour $y = 0$ à $T_C = 294$ K pour $y = 0.8$. L'importante augmentation de la température d'ordre est essentiellement attribuée aux interactions d'échange renforcées par le caractère de magnétisme fort Co-Fe et Co-Co. L'augmentation des intégrales d'échange conduit à la stabilisation des moments magnétiques et réduit le caractère métamagnétique. Ceci peut être remarqué sur les tracés d'Arrott (Figure III-22) donnés par la variation isotherme de $M^2$ en fonction de $\mu_0H/M$ au voisinage de la transition magnétique (Lacheisserie, 2000). La présence d'un point d'inflexion sur les tracés d'Arrott pour y = 0, 0.3 et 0.4 traduit le comportement métamagnétique dans ces matériaux. En revanche, pour y = 0.4 et 0.8 le comportement linéaire des tracés d'Arrott indique la disparition du métamagnétisme. Par ailleurs, Liu et al. en introduisant une concentration importante de cobalt, ont estimé que le caractère itinérant des éléments 3d pouvait complètement disparaître (X.B. Liu et al., 2005). Il serait sans doute plus logique d'interpréter ce changement de comportement comme une évolution du caractère du magnétisme faible (Fe) au magnétisme fort (Co) lié à l'occupation relative des sites de métal 3d.

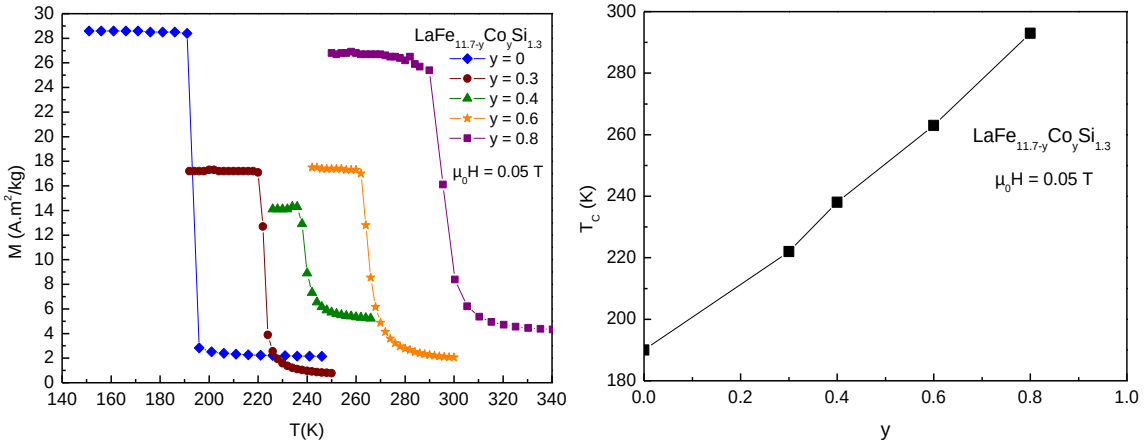



*Figure III-21 a) Courbes thermomagnétiques sous 0.05 T (à gauche) et b) évolution de la température de Curie en fonction de la composition (à droite).*

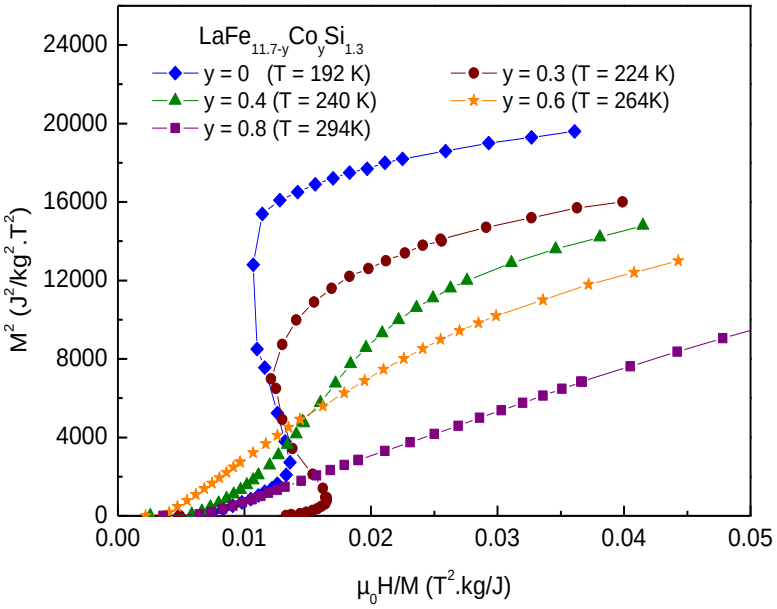



*Figure III-22 Tracés d'Arrott pour les composés $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ avec y = 0, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 au voisinage de leur température de Curie.*

La variation d'entropie en fonction de la température pour le composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ avec y = 0, 0.3, 0.4, 0.6 et 0.8 sous un champ magnétique qui varie de 0 à 5 T et de 0 à 2 T est donnée avec la Figure III-23. Elle diminue avec l'augmentation du taux de Co de $-\Delta S = 28$ J/kg.K pour y = 0 jusqu'a $-\Delta S = 15$ J/kg.K pour y = 0.8 (moins 50%). La diminution de l'effet magnétocalorique est une conséquence de la réduction du caractère métamagnétique de l'approche à saturation. Certes, le maximum de la variation d'entropie pour le composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ diminue avec l'augmentation du taux de cobalt substitué au fer mais, comme on peut le voir sur la Figure III-24a) elle reste supérieure à celle du Gd. On peut aussi remarquer que les courbes s'élargissent avec l'augmentation de y. Ainsi, la comparaison de la puissance frigorifique de ces composés apparaît opportune à établir.

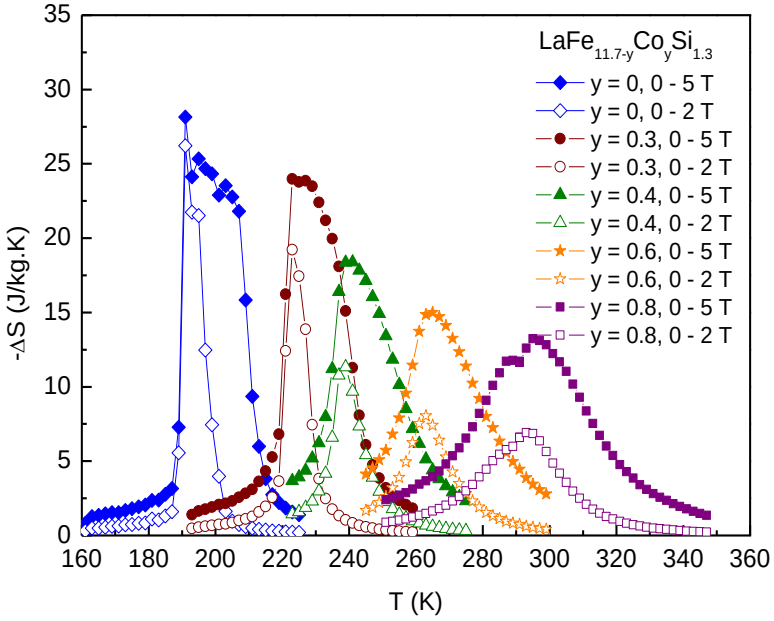



*Figure III-23 Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour le composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ sous une variation de champ de 0 à 2 T et 0 à 5 T.*

Comme on l'a vu au chapitre 2, la puissance frigorifique appelée q correspond à l'aire intégrée sous la courbe de ΔS. On peut aussi étudier le produit de l'amplitude du pic par sa largeur à mi-hauteur, appelé RCP.

La Figure III-24 montre l'évolution de ΔS, q et du RCP en fonction du taux de cobalt comparé au gadolinium. Les valeurs représentées pour Gd sont des valeurs que nous avons mesurées et calculées sur un échantillon de gadolinium commercial avec une pureté 99.9%. Les courbes de variation d'entropie pour différentes variations de champ appliqué sont présentées en annexe A.

Sur la Figure III-24, on voit que q et RCP on tendance à diminuer, pour passer par un minimum puis raugmenter lorsque y augmente. La valeur de q peut dépendre fortement de la plage sur laquelle est effectuée l'intégration. Si la courbe de ΔS ne couvre pas tout le pic de manière suffisante, cela diminue artificiellement la valeur de q. C'est le cas pour nos mesures à y = 0.4 et 0.6. En calculant le RCP, cette « erreur » n'a pas lieu d'être. En revanche, le calcul de RCP ne reflète pas la forme exacte du pic. Ainsi, il est difficile de conclure sur l'évolution de ces paramètres. Cependant, on peut considérer que la puissance frigorifique reste globalement constante et assez proche du niveau du Gd surtout en champ faible.

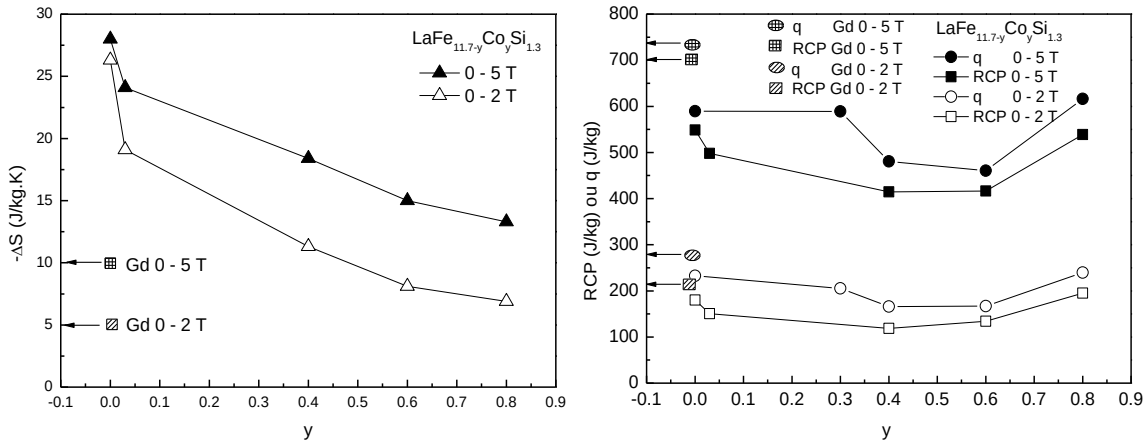



*Figure III-24 Evolution en fonction de la composition a) du maximum de la variation d'entropie (à gauche) et b) de la puissance frigorifique q et du RCP (à droite).*

En conclusion, par la substitution de Fe par Co, on peut attendre une température de transition très proche de 300 K (pour y = 0.8) tout en gardant une variation d'entropie supérieure à celle du Gd ($-\Delta S$ = 10 J/kg.K à 5 T). De plus, on peut couvrir une plage de température importante.

Des travaux sur la substitution de Fe par Co peuvent être trouvés dans la littérature (F. X. Hu et al., 2002; X. B. Liu et Z. Altounian, 2003; Ilyn et al., 2005) pour différentes valeurs de x dans la formule $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ mais seulement pour une ou deux valeurs de y. Une diminution de la variation entropique est rapportée dans tous les cas. Pour élargir la plage d'utilisation de ce type de matériaux Balli et al. ont proposé la réalisation de matériaux composites à base de plusieurs concentrations différentes en Fe, Co et Si (Balli, Fruchart, et Gignoux, 2007). Ils proposent de combiner 5 compositions de type $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ : $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.2}Co_{0.5}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.1}Co_{0.6}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.1}$ et $LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}$ avec des pourcentages massiques optimaux afin de couvrir la plage de température 240 à 300 K.

Des substitutions du fer par le cobalt ont également été rapportées dans la littérature sur le composé de base $La(Fe,Al)_{13}$ (F.-X. Hu et al., 2000).

On peut retrouver aussi la substitution du fer par des autres métaux de transition 3d comme le manganèse (Mn) (F. Wang et al., 2003) ou le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le vanadium (V) (Pathak et al., 2010). Mn en faibles concentrations y = 0.1, 0.2 au 0.3 diminue la température de transition magnétique car cet élément renforce notablement le caractère négatif de certaines interactions d'échange. Par exemple pour y = 0.3, $T_C$ = 127 K et

$-\Delta S$ = 17.1 J/kg.K sous une variation de champ de 0 à 5 T. Une faible (y = 0.1) substitution par Ni, Cu, Cr ou V a comme conséquence une faible augmentation la température de Curie accompagnée d'une diminution de la variation d'entropie (diminution des paires porteuses de couplages négatifs Fe-Fe). Les éléments (V, Cr, Cu) sont très probablement non porteurs de moment et contribuent à réduire l'effet de forces d'échange négatives, Ni pourrait jouer comme Co au renforcement du caractère ferromagnétique fort de la bande 3d.

On peut noter que Wang et al. ont essayé de combiner l'effet de l'augmentation de $T_C$ lié à la densité de cobalt et l'augmentation de l'effet magnétocalorique lié à la substitution de cérium en caractérisant des composés $La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{11.4-x}Co_xSi_{1.6}$. Cependant, cela ne produit pas d'effet à hauteur espérée. La réduction de l'effet magnétocalorique reste importante (G.F. Wang et al., 2009).

Entre toutes les substitutions réalisées jusqu'à maintenant, la substitution du fer par le cobalt se démarque par sa capacité d'augmenter la température de transition tout en gardant un effet magnétocalorique important.

## 3.3.Substitutions du silicium

La substitution totale de silicium par l'aluminium ou partielle par d'autres éléments comme le cuivre et le gallium a été étudiée, notamment en Chine (B. Gao et al., 2009; F. X. Hu et al., 2009). Avec l'aluminium, si le paramètre de maille augmente cela s'accompagne d'une diminution de Tc et de la variation d'entropie. Le cuivre et le gallium augmentent la température de transition. L'avantage d'une telle substitution semble être la diminution ou la disparition d'hystérésis thermique et magnétique. En revanche, là encore, la variation d'entropie diminue. Ceci tendrait à prouver qu'un effet magnéto-volumique positif (augmentation des distances Fe-Fe) pourrait s'accompagner de la réduction de la polarisation du moment du fer avec la variation de l'électronégativité du substituant ou sa contribution à la densité d'électron de valence).

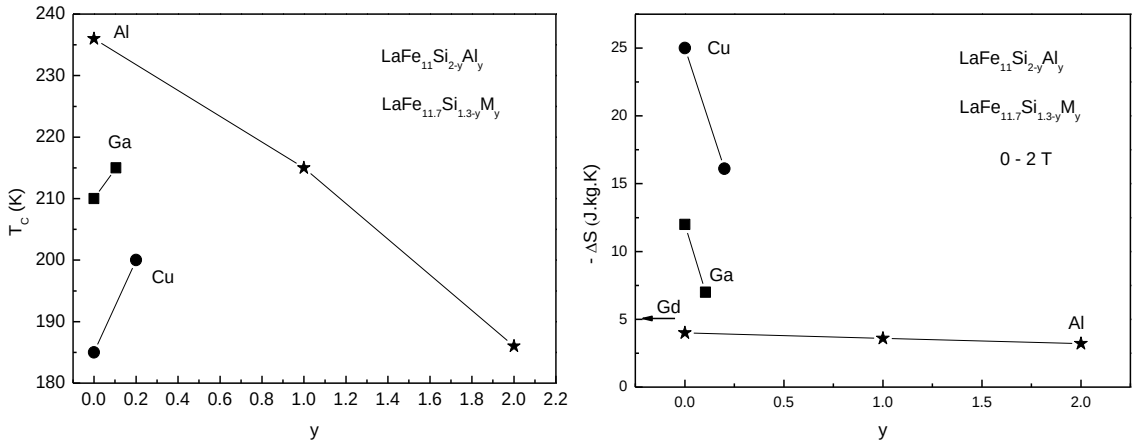



*Figure III-25 Evolution de la température de Curie (à gauche) et de la variation d'entropie (à droite) pour différentes substitutions du silicium.*

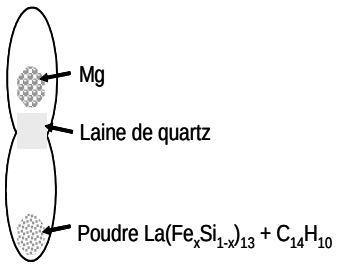
Nombres de substitutions sur le site de lanthane ou sur les sites de fer ont été opérées jusqu'ici. Dans notre cas, la substitution partielle de La par d'autres métaux de terres rares comme Ce, Er et Dy, diminue ou augmente la température de transition sans beaucoup affecter les propriétés magnétocaloriques. Mais, cette augmentation reste faible. En revanche, avec la substitution de Co au Fe on peut arriver à couvrir une plage de température importante jusqu'à une température de transition très proche de l'ambiante en gardant un effet magnétocalorique au moins comparable à celui du gadolinium.

# 4. Insertion d'éléments interstitiels

Pour augmenter la température de transition en maintenant de hautes performances magnétocaloriques, une autre approche a été étudiée. Elle consiste en l'insertion d'éléments interstitiels (carbone, azote et hydrogène) dans les composés étudiés $LaFe_{13-x}Si_x$.

## 4.1.Carburation

La carburation des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ peut se faire selon deux techniques, soit par fusion des éléments, par exemple au four à arc soit via une réaction solide–vapeur. La première voie a été déjà étudiée et présentée (Y.-F. Chen et al., 2003; F. Wang et al., 2004) avec des résultats discutables. Nous nous sommes donc intéressés à la seconde technique de réaction solide - vapeurs en utilisant l'anthracène comme « source » de carbone. Cette technique reste plutôt une exploration de laboratoire.




L'alliage $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ est réduit en poudre puis mélangé avec de l'anthracène ($C_{14}H_{10}$). On introduit ce mélange dans une ampoule de silice d'un côté et de l'autre, on introduit du magnésium en copeaux. Les deux volumes sont séparés par de la laine de silice. L'ampoule est ensuite scellée sous vide puis placée dans un four à ~ 390 °C pendant 36 heures. Au chauffage l'anthracène est vaporisé puis décomposé, l'hydrogène est absorbé par Mg pour former $MgH_2$ et le carbone diffuse dans le composé métallique pour former son carbure. On introduit la quantité d'anthracène adéquate pour que le composé absorbe ~ 1 atome de carbone par formule.

### 4.1.a Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La Figure III-26 montre que les pics de diffraction sont décalés vers les bas angles (augmentation du paramètre de maille). La carburation a donc bien eu lieu en conservant la même structure cristallographique. En revanche, on ne peut être sûr que le composé ait exactement absorbé 1 atome de carbone par formule; il a pu en absorber moins. On observe également un épaulement de pic vers les grands angles, il semble donc qu'il y ait plusieurs niveaux de carburation dans l'échantillon liés au temps de diffusion de carbone de la périphérie vers le centre des particules métalliques.

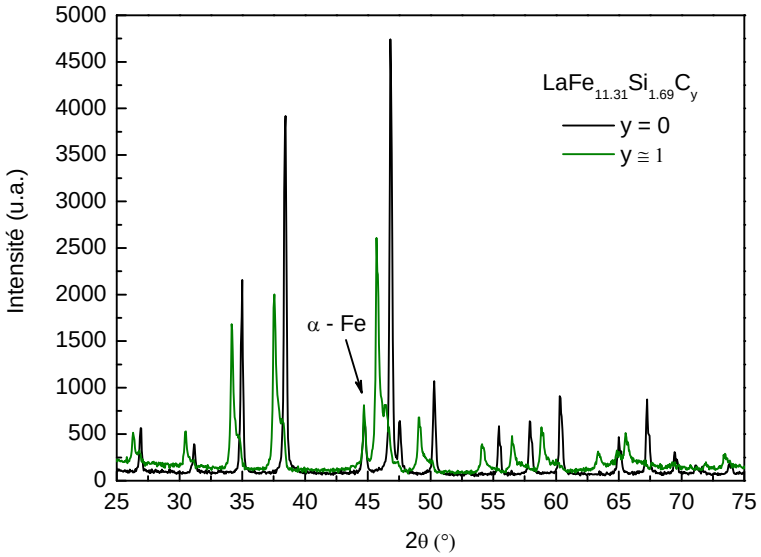



*Figure III-26 Diagramme de diffraction X sur poudre du composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ avant (bleu) et après carburation (vert)*

On s'attend donc a ce que la température de transition soit moins facilement identifiable. La formation de fer libre peut également être remarquée. Elle se traduit par l'augmentation de l'intensité du pic correspondant à la phase α-Fe. Il est possible qu'une petite quantité de lanthane ait été carburé (très fins cristallites), ce qui libérerait près de 12 fois plus de fer atomique.

### 4.1.b Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques

Pour réaliser les mesures magnétiques des composés carburés on a été amené à utiliser deux magnétomètres (l'un jusqu'à 300 K et l'autre à partir de 300 K). Les deux mesures sont ensuite juxtaposées sur la Figure III-27. La transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique est très étalée, elle semble maintenant du second ordre, ou encore que l'état de carburation inhomogène étale cette transition. A 300 K il semble y avoir une variation de la pente de la courbe, mais puisqu'il s'agit de la température où l'on a juxtaposé les deux mesures, on ne peut pas conclure univoquement sur sa signification. De manière générale, on ne peut pas donner une valeur pour la température de Curie à partir de cette courbe. Cependant, on peut espérer avoir un effet magnétocalorique étalé sur une large plage de température.

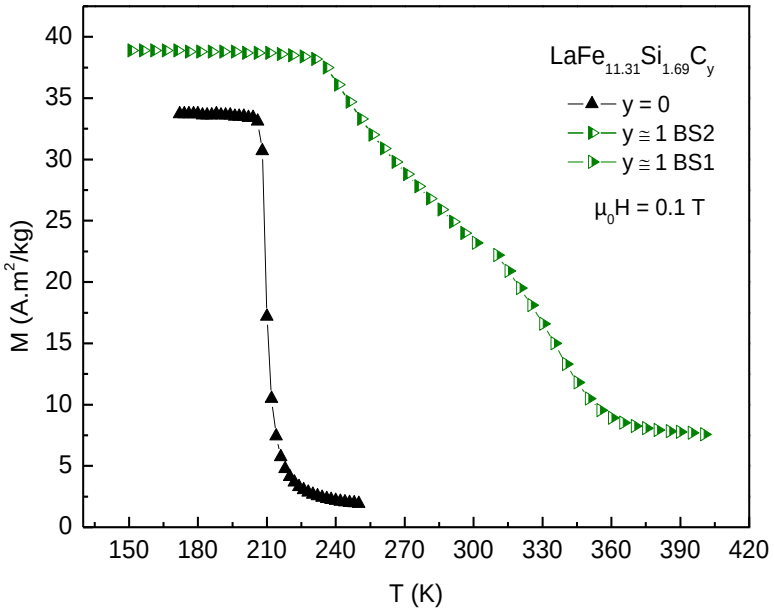



*Figure III-27 Courbes thermomagnétiques des composés $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ avant et après carburation.*

La variation d'entropie magnétique du carbure $LaFe_{11.31}Si_{1.69}C_y$ a diminué par rapport à celle du composé non carburé (Figure III-28). Sous une variation de champ de 0 à 5 T, elle passe

de -ΔS = 18 J/kg.K (T = 210 K) avant carburation à - ΔS = 6.74 J/kg.K (T = 250 K) après l'insertion du carbone ce qui reste encore meilleur que pour Gd. En revanche, la variation d'entropie est étalée sur une plage de température bien plus importante.

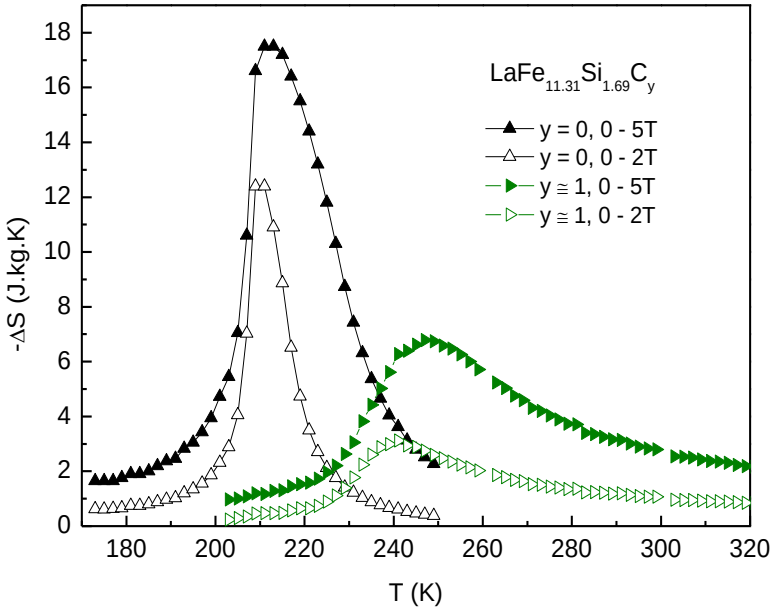
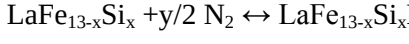



*Figure III-28 Variation d'entropie des composés $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ avant et après carburation.*

Plusieurs autres essais on été effectués en jouant sur des paramètres comme le nombre d'atomes insérés, la température et la durée de carburation. Ce travail n'a pas encore abouti sur la détermination des paramètres optimums pour obtenir un carbure homogène.

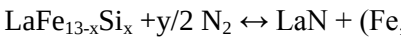
## 4.2.Nitruration

La nitruration permet également de changer la température de transition et de modifier les propriétés magnétocaloriques des $La(FeSi)_{13}$. Les nitrures sont obtenus par réaction solide–gaz. Cette méthode consiste à faire réagir les composés intermétalliques en phase solide avec de l'azote selon une réaction du type :



$$LaFe_{13-x}Si_x + y/2\ N_2 \leftrightarrow LaFe_{13-x}Si_xN_y$$

Il s'agit d'une opération délicate car si la nitruration est pratiquée à trop haute température, elle conduit à la décomposition de la phase 1 :13 et à la formation de fer libre :



$$LaFe_{13-x}Si_x + y/2\ N_2 \leftrightarrow LaN + (Fe,Si)$$

I. Popa a montré que pour le composé voisin de type 1:12, le domaine de température permettant de stabiliser le nitrure est étroit (entre 460 et 490 °C), alors que les cinétiques de réaction sont très lentes (de l'ordre de 8 h pour former un composé relativement homogène) (Popa, 2003).

Avant nitruration, les alliages réduits en poudre ont été tamisés à une taille de 100 µm. L'insertion de l'azote a été réalisée dans le même type d'autoclave que celui utilisé pour l'hydruration (décrit dans le chapitre II) à une pression de 20 bar. Le processus a été activé en chauffant la poudre à 390 °C pour un premier échantillon et à 400°C pour le deuxième et, dans les deux cas pendant 18 heures. Le nombre d'atomes d'azote insérés est déterminé par pesage, les échantillons étant pesés avant et après nitruration. Le nombre d'atomes d'azote absorbés par $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ est de 0.8 atomes par unité de formule pour le premier échantillon et de 1.8 pour le deuxième. L'absorption de l'azote a été confirmée par diffraction X.

*4.2.a.i. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X*

Les diagrammes de diffraction X de deux échantillons traités à l'azote sont présentés sur la Figure III-29. A gauche, est présenté le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ nitruré sous 20 bar pendant 18 h à 400 °C et à droite celui nitruré à 390 °C. Pour la nitruration effectuée à 400 °C, on observe que le composé conserve la même structure cristalline que l'alliage de départ. Le diagramme du nitrure se décale vers les faibles angles à cause de l'augmentation du paramètre de maille de 11.468 Å à 11.833 Å ce qui fait donc une expansion volumique de près de 10%.

La température de nitruration a une forte influence. Si on réalise la nitruration à 390 °C pendant 18 heures, on observe sur le diagramme de diffraction X (à droite) que la nitruration est incomplète. Il y a clairement un dédoublement de raies de diffraction. Une partie de l'échantillon n'a pas absorbé d'azote alors que l'autre partie à bien réagi.

L'optimisation des paramètres de réaction (température, durée et pression, taille des particules…) nécessiterait un travail bien plus important. On a vu ici que pour la même pression et durée l'augmentation de 10°C à suffit à améliorer le résultat de la réaction. Cependant le taux de α-Fe de 6.4% dans le composé de départ a augmenté à 7.3% dans la nitrure. Là encore la composition réelle en azote et aussi la distribution de cet élément sont à considérer quant aux performances magnétocaloriques par rapport à un étalement des caractéristiques magnétiques, comme on le voit par la suite.

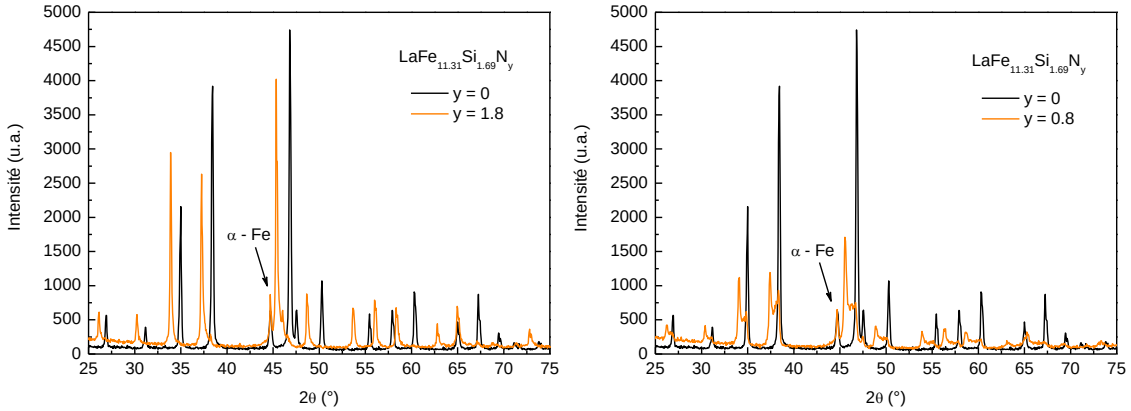



*Figure III-29 Diffractogrammes X sur poudre du composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ nitruré sous 20 bar pendant 18 heures à 400°C (à gauche) et à 390°C (à droite).*

*4.2.a.ii. Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques*

Comme dans le cas des carbures, les mesures d'aimantation en fonction de la température sont réalisées sur les deux magnétomètres. Elles sont effectuées sur le magnétomètre BS2 jusqu'à 300 K et sur le magnétomètre BS1 au delà de 300 K. Les deux mesures sont juxtaposées et comparées à celle réalisé sur le composé de départ sur la Figure III-30.

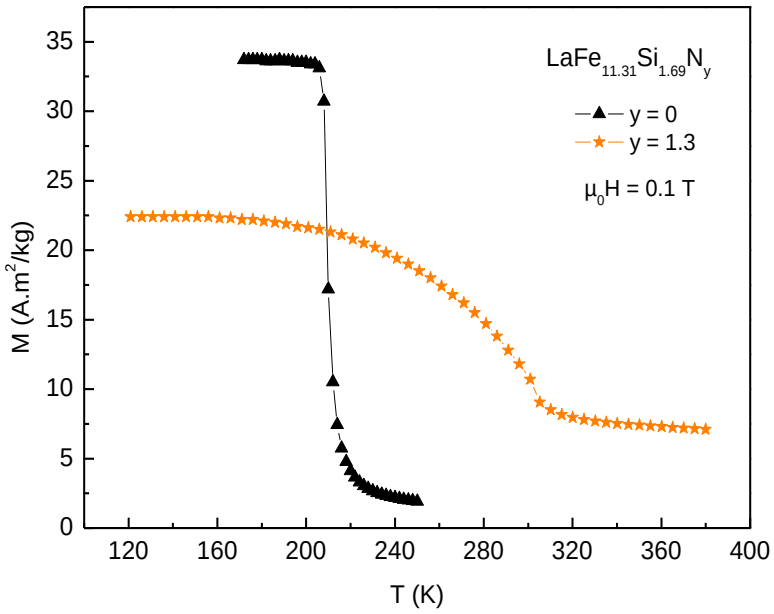



*Figure III-30 Courbes thermomagnétiques du composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ avant et après nitruration.*

Après nitruration, la température de transition passe de 210 K dans le cas de $La(Fe_{0.87}Si_{0.13})_{13}$ à une valeur très proche de 300 K pour $LaFe_{11.31}Si_{1.69}N_{1.8}$. Cependant, comme cela correspond justement au niveau du recouvrement des deux magnétomètres, il n'est pas possible de la déterminer précisément. Malgré tout, on peut dire que la température de transition du nitrure est très proche de celle de Gd ($T_C$ = 294 K) mais que la transition semble avoir complètement perdu son caractère de 1$^{er}$ ordre.

Le fait que cette transition soit très large montre que nos échantillons ne sont pas nitrurés de manière homogène et que l'on a probablement un gradient de composition entre la périphérie et le centre des grains de poudre du fait de la diffusion très lente de l'azote. Ce mécanisme a été mis en évidence dans des composés de type 1:12 par diffraction de neutrons in-situ (Popa et al., 2007).

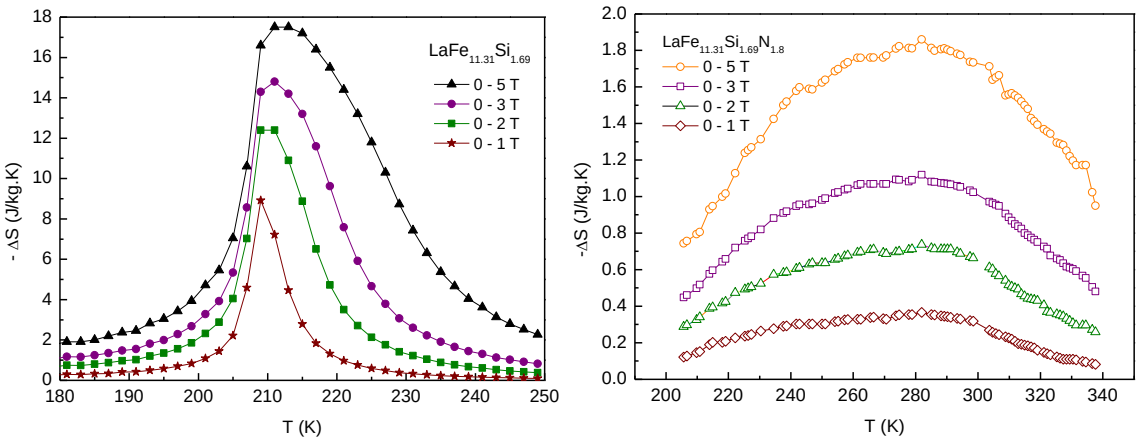



*Figure III-31 Variation d'entropie magnétique en fonction de la température a) pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ et b) pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}N_{1.8}$*

La Figure III-31 présente la variation d'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques pour le composé de départ et après nitruration. On remarque que le nitrure $LaFe_{11.31}Si_{1.69}N_{1.8}$ présente un effet magnétocalorique au voisinage de la température ambiante comme l'annonçait la température de Curie. Mais, comparé à l'alliage de départ, cet effet a drastiquement chuté, et il est près de 10 fois moins important. Le passage à une transition de second ordre a beaucoup élargi le pic de ΔS mais a fortement diminué la valeur maximale de la variation d'entropie. Cette diminution est si grande (valeur finale cinq fois plus faible que pour Gd) que la solution de nitruration ne semble pas être intéressante telle quelle pour les applications. Une étude plus fine des paramètres de réaction (pression, température et temps, granulométrie de la poudre…) doit être faite systématiquement pour espérer obtenir des échantillons plus

homogènes et plus performants.

Le même travail a été réalisé sur le composé de départ $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. Les résultats sont similaires (augmentation de la température du Curie mais très forte diminution de la variation d'entropie). Il a fait l'objet d'une publication dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials (Balli et al., 2009).

## 4.3.Hydruration

Presque tous les composés intermétalliques à base de terres rares et de métaux de transition 3d sont capables d'absorber des quantités d'hydrogène notables sous des pressions comprises entre quelques 100 Pa et quelques 100 KPa. Cette absorption dépend de la structure cristalline et de la composition relative en métal de terre rare. La grande différence entre les rayons atomiques des métaux de terres rares et de transition fait que la structure présente de nombreux interstices favorables à la formation d'hydrures. L'hydrogène en prenant place dans l'alliage crée de fortes contraintes à l'intérieur du réseau susceptible de modifier les distances interatomiques et donc le comportement magnétique des matériaux. L'absorption d'hydrogène a été effectuée dans un autoclave à une pression de 25 bar à 300 °C pendant 18 heures. Pour trois des composés élaborés et caractérisés dans le paragraphe 2 de ce chapitre, $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.3, 1.56, et 1.69, l'insertion de l'hydrogène dans le mêmes conditions de pression, température et durée a permis de synthétiser des composés $LaFe_{13-x}Si_xH_y$ avec différentes proportions d'hydrogène absorbé (y). On a obtenu pour x = 1.3, y = 3.3, pour x = 1.56, y = 2.3 et pour x = 1.69, y = 1.3. Plus il y a de Si moins il y aura d'hydrogène inséré en application d'une règle déterminée expérimentalement par S. Rundqvist et al, tenant au fait qu'avec la liaison s-d impliquant les électrons de l'hydrogène et du métal, il ne correspond pas une symétrie d'hybridation compatible avec les électrons de valence à caractère p du silicium (Rundqvist et al., 1984). Le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés est déterminé expérimentalement par pesage comme dans le cas de nitrures. Les échantillons sont pesés avant et après hydruration. Les mesures de diffraction X confirment l'insertion de l'hydrogène. En revanche, le nombre d'atomes d'hydrogène et leurs positions atomiques ne peuvent être déterminés par diffraction X puisque l'hydrogène n'est pas « visible » avec ce type de radiation. Des mesures de diffraction de neutrons sont nécessaires pour satisfaire ce besoin (Cf. chapitre IV).

*4.3.a.i. Caractérisation structurale*

L'hydrure conserve la même structure cristalline $NaZn_{13}$ que l'alliage, comme le montre le diagramme présenté sur la Figure III-32. Pour le composé x = 1.69 avant (en noir) et après l'insertion de 1.3 atomes l'hydrogène (rose).

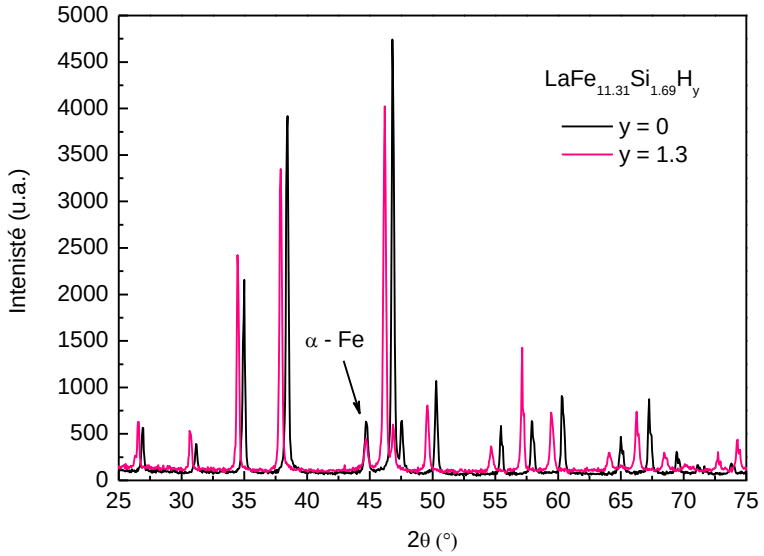



*Figure III-32 Diagramme de diffraction X sur poudre du composé avant et après hydruration*

On remarque que le diagramme de l'hydrure est décalé vers les bas angles ce qui traduit l'augmentation du paramètre de la maille cubique. Pour le composé présenté dans la figure, le paramètre de la maille augmente de 11.469 à 11.619 Å, soit une expansion volumique de 4%. Pour les deux autres compositions, les paramètres de maille à l'état hydruré sont très voisins de celui-ci alors que le nombre d'atome d'hydrogène est très différent pour ces trois échantillons. Il est clair que les contraintes élastiques du réseau liées à l'expansion de la maille à l'insertion sont un frein à l'insertion de plus grandes quantités d'hydrogène. Cependant la connaissance de la position exacte des atomes dans la maille permettra de mieux en comprendre ce phénomène en quantifiant le nombre et la nature des sites occupés. En l'occurrence, cela passe par une étude précise par diffraction neutronique, comme on le verra par la suite.

*4.3.a.ii. Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques*

Les résultats obtenus par hydruration sont intéressants car on a pu augmenter considérablement la température de transition jusqu'à environ 340 K. Il est intéressant de

remarquer que comme les paramètres de maille, cette température de transition est quasi constante pour les trois échantillons présentés ici alors que les nombres d'atomes d'hydrogène insérés apparaissent très différents.

La Figure III-33 ci-dessous montre l'évolution de la variation d'entropie avant et après l'hydruration des trois composés cités. Celle-ci n'a pas trop diminuée ; elle reste autour de 20 J/kg.K pour une variation de champ de 0 à 5 T et autour de 12 J/kg.K pour une variation de champ de 0 à 2 T. Ces valeurs sont détaillées dans le Tableau III-3.

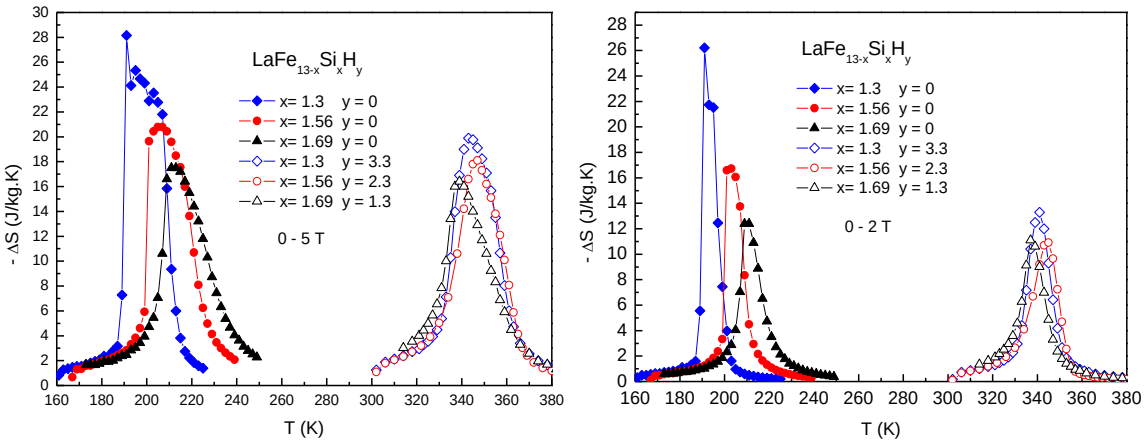



*Figure III-33 Variation d'entropie pour les composés avant et après hydruration sous une variation de champ de 0 à 5 T (à gauche) et de 0 à 2 T (à droite).*

| Composés $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}H_y$ | $T_C$ (K) | -ΔS (J/kg.K) | | RCP (J/kg) | | q (J/kg) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 - 2 T | 0 - 5 T | 0 - 2 T | 0 - 5 T | 0 - 2 T | 0 - 5 T |
| x = 1.3, y = 0 | 190 | 26.3 | 28.0 | 179.9 | 548.8 | 232.8 | 580.4 |
| x = 1.3, y = 3.3 | 341 | 13.3 | 19.8 | 162.7 | 475.0 | 228.1 | 582.2 |
| x = 1.56, y = 0 | 202 | 16.7 | 20.9 | 136.1 | 448.3 | 216.7 | 551.1 |
| x = 1.56, y = 2.3 | 345 | 10.8 | 18 | 154.8 | 429.3 | 207.0 | 538.5 |
| x = 1.69, y = 0 | 210 | 12.5 | 17.7 | 134.5 | 404.1 | 209.2 | 523.8 |
| x = 1.69, y = 1.3 | 337 | 11.2 | 16.5 | 140.9 | 384.9 | 195.7 | 495.2 |
| $LaFe_{11.31}Si_{1.69}N_{1.8}$ | ~290 | 0.7 | 1.9 | 83 | 230.6 | 73 | 196.5 |
| $LaFe_{11.31}Si_{1.69}C$ | ~250 | 3.1 | 6.8 | 129.9 | 353.8 | 179.3 | 444.6 |

*Tableau III-3 Résumé des propriétés magnétiques et magnétocaloriques des hydrures, nitrures et carbures.*

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature (Y.-F. Chen et al., 2002; Fujita et al., 2003). La variation d'entropie obtenue après hydruration est deux fois supérieure à celle rapportée (Pecharsky et Gschneidner Jr., 1997) ou mesurée (Annexe A) pour Gd.
A noter que d'autres appareillages comme la DSC (Differential. Scanning Calorimetry) peuvent être utilisés pour insérer l'hydrogène, opération par ailleurs réalisable avec d'autres techniques (broyage énergétique sous hydrogène) (Mandal et al., 2005).

On a vu ici que l'hydruration augmente considérablement la température de transition sans affecter d'une manière significative l'effet magnétocalorique. Parmi les différentes voies pour augmenter la température de Curie en gardant un bon effet magnétocalorique et qui ont été étudiées et présentées dans ce chapitre, l'hydruration semble bien la plus prometteuse. En contrôlant la quantité d'hydrogène absorbée par les composées $LaFe_{13-x}Si_x$ on devrait pouvoir couvrir une large gamme de température de réfrigération. Une étude dans ce sens sera présentée dans le chapitre V. On devra jouer sur des paramètres comme la pression d'hydrogène, la température et la durée de réaction pour pouvoir maîtriser le taux d'hydrogène inséré. Le groupe de Fujita a travaillé sur cette problématique (Fujita et al., 2003; Fujita et Fukamichi, 2005) mais sans donner d'information sur les conditions de pression, de température et de durée de réaction qu'ils ont pratiquées. Ils ont inséré dans le composé $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$, 0.5, 1 et 1.5 atomes d'hydrogène et ont augmenté la température de transition magnétique de 195 K à respectivement 233 K, 274 K et 323 K. La variation d'entropie restant quasiment constante, autour de 20 J/kg.K sous une variation de champ appliquée de 0 à 2 T.

# 5. Conclusions

Les composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ présentent un effet magnétocalorique important au voisinage de 200 K. Pour augmenter la température de transition et pour couvrir une très large gamme de température, différentes substitutions on été étudiées. La substitution partielle du La par d'autres métaux de terres rares comme Ce, Er et Dy, avec différentes compositions diminue ou augmente la température de transition sans diminuer les propriétés magnétocaloriques. Mais l'augmentation de la température de transition reste faible. Si la substitution du Fe par Co dans $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ augmente $T_C$ de 200 à 294 K, cet effet s'accompagne de la diminution de l'effet magnétocalorique, tout en restant supérieur à celui du Gd (métal). Ainsi l'application de tels composés couvrant une large plage de température autour de l'ambiante constitue une première

réponse.

Une autre approche consistant en l'insertion d'éléments interstitiels est ici proposée. Elle permet de couvrir largement la gamme de température au voisinage de l'ambiante tout en maintenant de hautes performances magnétocaloriques. Les modifications structurales induites par l'insertion d'éléments interstitiels sont à l'origine des importantes transformations des propriétés magnétiques fondamentales. Menée parallèlement, l'insertion de carbone ou d'azote permet aussi d'augmenter la température de transition magnétique mais cette augmentation s'accompagne d'une dégradation du caractère brutal de la transition réduisant d'autant la variation entropique. Contrairement à cela, le processus d'hydruration n'affecte pas sensiblement les propriétés magnétocaloriques alors qu'il permet d'augmenter la température de transition d'une centaine de degrés. Mais il importe de savoir contrôler très finement le processus d'hydruration, ce qui permet de générer des matériaux stables, de hautes performances, en vue de l'application effective à la réfrigération magnétique à l'ambiante.

# 6. Bibliographie

Balli, M., Fruchart, D., et Gignoux, D., 2007, Optimization of La(Fe,Co)13−xSix based compounds for magnetic refrigeration: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 19 (23), p. 236230 -236237.

Balli, M., Fruchart, D., Gignoux, D., Rosca, M., et Miraglia, S., 2007, Magnetic and magnetocaloric properties of La1-xErxFe11.44Si1.56 compounds: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 313, no. 1, p. 43 -46.

Balli, M., Rosca, M., Fruchart, D., et Gignoux, D., 2009, Effect of interstitial nitrogen on magnetism and entropy change of LaFe11.7Si1.3 compound: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, no. 2, p. 123 -125.

Buschow, K., 1977, Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals: Reports on Progress in Physics, v. 40, no. 10, p. 1179-1256.

Chen, Y., Wang, F., Shen, B., Hu, F., Sun, J., Wang, G., et Cheng, Z., 2003, Magnetic properties and magnetic entropy change of LaFe 11.5 Si 1.5 H y interstitial compounds: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 15, no. 7, p. L161.

Chen, Y., Wang, F., Shen, B., Hu, F., Cheng, Z., Wang, G., et J.-R., S., 2002, Large magnetic entropy change near room temperature in the LaFe11.5Si1.5H1.3 interstitial compound: Chinese Physics, v. 11, p. 0741-0744.

Chen, Y., Wang, F., Shen, B., Wang, G., et Sun, J., 2003, Magnetism and magnetic entropy change of LaFe11.6Si1.4Cx (x =0 - 0.6) interstitial compounds: Journal of Applied Physics, v. 93, no. 2, p. 1323 -1325.

Dupuis, C., 2009, Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique: Grenoble INP.

Foldeaki, M., Chahine, R., Bose, T.K., et Barclay, J.A., 2000, Foldeaki et al. Reply: Physical Review Letters, v. 85, no. 19, p. 4192.

Fruchart, D., Isnard, O., Miraglia, S., Obbade, S., Rillo, C., et Soubeyroux, J., 1992, Effects of interstitial elements in iron-rare earth alloys: Physica B: Condensed Matter, v. 180-181, no. Part 2, p. 632 -634.

Fujieda, S., Fujita, A., Fukamichi, K., Yamazaki, Y., et Iijima, Y., 2001, Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagneticLa(Fe0.88Si0.12)13Hy compounds: Applied Physics Letters, v. 79, no. 5, p. 653 -655.

Fujieda, S., Fujita, A., et Fukamichi, K., 2005, Control of large magnetocaloric effects in La1-zPrz(FexSi1-x)13Hy magnetic refrigerants working around room temperature, *dans* First IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature

Montreux, Switzerland,

Fujita, A., Akamatsu, Y., et Fukamichi, K., 1999, Itinerant electron metamagnetic transition in La(FexSi1−x)13 intermetallic compounds: Journal Applied Physics, v. 85, p. 4756-4758.

Fujita, A., Fujieda, S., Hasegawa, Y., et Fukamichi, K., 2003, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(FexSi1-x)13 compounds and their hydrides: Physical Review B, v. 67, p. 104416.

Fujita, A., et Fukamichi, K., 2005, Control of large magnetocaloric effects in metamagnetic La(FexSi1-x)13 compounds by hydrogenation: Journal of Alloys and Compounds, v. 404-406, p. 554 -558.

Gao, B., Hu, F.X., Wang, J., Shen, J., Sun, J.R., et G., S.B., 2009, Influence of the substitution of Cu for Si on magnetic entropy change and hysteresis loss in LaFe11.7(Si1−xCux)1.3 compounds: Journal of Applied Physics, v. 105, p. 07A916 -07A918.

Giguere, A., Foldeaki, M., Gopal, B.R., Chahine, R., Bose, T.K., Frydman, A., et Barclay, J.A., 1999, Direct measurement of the "giant" adiabatic temperature change in Gd5Si2Ge2: Physical Review Letters, v. 83, no. 11, p. 2262-2265.

Givord, D., et Lemaire, R., 1974, Magnetic Transition and Anomalous Thermal Expansion in RzFe17 Compounds: IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-10, no. 2, p. 109 -113.

Gschneidner, K.A., Pecharsky, V.K., Bruck, E., Duijn, H.G.M., et Levin, E.M., 2000, Comment on "Direct Measurement of the "Giant" Adiabatic Temperature Change in Gd5Si2Ge2": Physical Review Letters, v. 85, no. 19, p. 4190.

Han, M., et Miller, G., 2008, An Application of the “Coloring Problem”: Structure−Composition−Bonding Relationships in the Magnetocaloric Materials LaFe13-xSix: Inorganic Cheamistry, v. 47, p. 515 -528.

Hu, F.X., Gao, B., Sun, J.R., Shen, B.G., et Long, Y., 2009, Magnetic entropy change and hysteresis effect in La(Fe,Si,M)13 (M = Cu,Ga) systems, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

Hu, F.X., Qian, X.L., Sun, J.R., Wang, G.J., Zhang, X.X., Cheng, Z.H., et Shen, B.G., 2002, Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds La(Fe1-xCox)11.2Si1.8: Journal Applied Physics, v. 92, no. 7, p. 3620 -3623.

Hu, F., Shen, B., Sun, J., Cheng, Z., et Zhang, X., 2001, Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe11.4Si1.6: Applied Physics Letters, v. 78, no. 23, p. 3675-3677.

Hu, F., Shen, B., Sun, J., et Cheng, Z.A., 2000, Magnetic entropy change in La(Fe0.98Co0.02)11.7Al1.3: J. Phys.: Condens. Matter, v. 12, no. 46, p. L691 -L696.

Huang, M.Q., Wallace, W.E., Obermyer, R.T., Simizu, S., McHenry, M., et Sankar, S.G., 1996, Magnetic characteristics of RC013-xSix alloys (R=La, Pr, Nd, Gd, and Dy): Journal Applied Physics, v. 79, no. 8, p. 5949 -5951.

Ilyn, M., Tishin, A., Hu, F., Gao, J., Sun, J., et Shen, B., 2005, Magnetocaloric properties of the LaFe11.7Si1.3 and LaFe11.2Co0.7Si1.1 systems: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 290-291, no. Part 1, p. 712 -714.

Kim Anh, D.T., Thuy, N.P., Duc, N.H., Nhien, T.T., et Nong, N.V., 2003, Magnetism and magnetocaloric effect in La1-yNdy(Fe0.88Si0.12)13 compounds: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 262, no. 3, p. 427 -431.

von Krypiakewytsch, P., Zaretschniuk, O., Hladyschewskyj, E., et Bodak, O., 1968, Ternare Verbindungen vom NaZn13 - type: Zeitschrift fur anorhaniche und allgemeine Chimie, v. 358, p. 90 -96.

Lacheisserie, E.D.T.D., 2000, Magnétisme: Fondements: L'Editeur : EDP Sciences.

Lachevre, V., 1992, Proprietés d'alliages micro et nanostructurés, développement de leurs caractéristiques ferromagnétiques pour l'absorption des ondes électromagnétiques: Université Joseph Fourier.

Liu, J.P., Tang, N., de Boer, F.R., de Châtel, P.F., et Buschow, K.H.J., 1995, Magnetic properties of LaFe13 - xAlxNy compounds: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 140-144, no. Part 2, p. 1035 -1036.

Liu, X.B., Altounian, Z..., et Ryan, D.H., 2004, Magnetocaloric effect in La(Fe0.88Al0.12)13Cx interstitial compounds: Journal Phys. D: Appl. Phys, v. 37, p. 2469–2474.

Liu, X.B., et Altounian, Z., 2003, Effect of Co content on magnetic entropy change and structure of La(Fe1-xCox)11.4Si1.6: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 264, no. 2-3, p. 209 -213.

Liu, X.B., Altounian, Z., et Beath, A.D., 2004, Structure and magnetocaloric effect in the pseudobinary system LaFe11Si2–LaFe11Al2: Journal Applied Physics, v. 95, no. 11, p. 6924 -6926.

Liu, X., Liu, X., Altounian, Z., et Tu, G., 2005, Phase formation and structure in rapidly quenched La(Fe0.88Co0.12)13-xSix alloys: Journal of Alloys and Compounds, v. 397, no. 1-2, p. 120 -125.

Mandal, K., Gutfleisch, O., Yan, A., Handstein, A., et Müller, K., 2005, Effect of reactive milling in hydrogen on the magnetic and magnetocaloric properties of LaFe11.57Si1.43: Journal of Magnetism and Magnetc Materials, v. 290-291, p. 673-675.

Néel, L., 1940, Le ferromagnétisme et l'état métallique: J. Phys. Radium, v. 1, p. 242 -250.

Néel, L., 1978, Œuvres scientifiques: Paris.

Palstra, T.T.M., Mydosh, J.A., Nieuwenhuys, G.J., van der Kraan, A.M., et Buschow, K.H.J., 1983, Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic La(Fe, Si)13 compounds: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 36, no. 3, p. 290 -296.

Palstrat, T., Werijt, H., Nieuwenhuyst, G., Mydosht, J.A., de Boer, F.R., et Buschows, K.H.J., 1984, Metamagnetic transitions in cubic La(Fe, All - x)13 intermetallic compounds: J. Phys. F: Met. Phys., v. 14, p. 1961-1966.

Pathak, A., Basnyat, P., Dubenko, I., Stadler, S., et Ali, N., 2010, Influence of the small substitution of Z=Ni, Cu, Cr, V for Fe on the magnetic, magnetocaloric, and magnetoelastic properties of LaFe11.4Si1.6: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 322, no. 6, p. 692 -697.

Pecharsky, V.K., et Gschneidner Jr., K.A., 1997, Giant Magnetocaloric Effect in Gd5(Si2Ge2):

Phys. Rev. Lett., v. 78, no. 23, p. 4494-4497.

Popa, I., 2003, Procédés d'optimisation des caractéristiques structurales et magnétiques des matériaux NdFe12-xVx à vocation d'aimants permanents: Universite Joseph Fourier.

Popa, I., Rivoirard, S., de Rango, P., et Fruchart, D., 2007, In situ neutron diffraction study of the nitrogenation process applied to NdFe10.5V1.5 alloys: Journal of Alloys and Compounds, v. 428, no. 1-2, p. 44 -48.

von Ranke, P.J., Gama, S., Coelho, A.A., de Campos, A., Carvalho, A.M.G., Gandra, F.C.G., et de Oliveira, N.A., 2006, Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs: Physical Review B, v. 73, no. 1, p. 014415-5.

Rocco, D., Gama, S., Coelho, A., et Persiano, A., 2009, On the existence of a ternary liquid miscibility gap and phase relations in the Fe-rich corner of the La-Fe-Si system, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

Rundqvist, S., Tellgren, R., et Andersson, Y., 1984, Hydrogen and deuterium in transition metal-p element compounds: Crystal chemical aspects of interstitial solid solubility and hydride phase formation: Journal of the Less Common Metals, v. 101, p. 145-168.

Shcherbakova, Y.V., et Ivanova, G.V., 2004, Magnetic properties of novel LaFe13-xGaxC compounds: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 279, no. 1, p. 69 -75.

Sun, J.R., Hu, F.X., et Shen, B.G., 2000, Comment on "Direct Measurement of the "Giant" Adiabatic Temperature Change in Gd5(Si2Ge2)": Physical Review Letters, v. 85, no. 19, p. 4191.

Wang, F., Chen, Y., Wang, G.J., Sun, J.R., et Shen, B.G., 2004, The large magnetic entropy change and the change in the magnetic ground state of the antiferromagnetic compound LaFe 11.5 Al 1.5 caused by carbonization: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 16, no. 12, p. 2103.

Wang, F., Chen, Y.W., et Shen, B., 2003, The effect of Mn substitution in LaFe11.7Si1.3 compound on the magnetic properties and magnetic entropy changes: Journal of Physics D: Applied Physics, v. 36, no. 1–3, p. 3727-3729.

Wang, G., Song, L., Li, F., Ou, Z., Tegus, O., Brück, E., et Buschow, K., 2009, Magnetocaloric effect in the La0.8Ce0.2Fe11.4-xCoxSi1.6 compounds: Journal of Magnetism and

Magnetic Materials, v. 321, no. 21, p. 3548 -3552.

Weihua, T., Jingkui, L., Guanghui, R., et Fuming, Y., 1995, Structure and magnetic properties of NdC013 - xSix: Journal Applied Physics, v. 78, no. 3, p. 1884 -1886.

Zhang, X.X., Wen, G.H., Wang F. W., Wang, W.H., Yu, C.H., et Wu, G.H., 2000, Magnetic entropy change in Fe-based compound LaFe10.6Si2.4: Applied Physics Letters, v. 77, no. 19, p. 3072 -3074.

# Chapitre IV.

# Optimisation des composés et études par diffraction neutronique

Après la présentation générale de la famille de composés $LaFe_{13-x}Si_x$ et des possibilités de substitutions chimiques et d'insertion d'éléments interstitiels menée dans le précédent chapitre, les compositions les plus prometteuses se sont révélées être celles de type $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ et les hydrures $LaFe_{13-x}Si_xH_y$. Ils présentent une température de transition ajustable autour la température ambiante et une variation d'entropie toujours importante. Ce chapitre traite d'abord de l'optimisation du procédé d'élaboration du composé mère $LaFe_{13-x}Si_x$ en passant du four à arc au four à induction et en analysant la problématique du recuit souvent très long. Ainsi, nous avons pu élaborer des composés propices aux études par diffraction neutronique de matériaux portés vers l'application magnétocalorique à l'ambiante.

Chapitre IV. **Optimisation des composés et études par diffraction neutronique . 119**

1. Optimisation du procédé d'élaboration ..... 121

*1.1. Synthèse des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ par fusion HF ..... 121*

*1.2. Diminution du temps de recuit ..... 130*

*1.3. Recuit « in situ » dans le four HF ..... 133*

*1.4. Méthodes d'élaboration étudiées par d'autres groupes de recherche ..... 141*

2. Etudes par diffraction de neutrons ..... 145

*2.1. Position de l'atome Si dans les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ ..... 146*

*2.2. Position de l'atome H dans les composés $LaFe_{13-x}Si_xH_y$ ..... 149*

*2.3. Evolution des moments magnétiques avec la température ..... 153*

*2.4. Evolution des distances interatomiques avec la température ..... 157*

*2.5. Le composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$ ..... 161*

3. Conclusions ..... 164

4. Bibliographie ..... 166

# 1. Optimisation du procédé d'élaboration

Comme on l'a vu précédemment, la synthèse des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ par fusion à arc présente des inconvénients comme la présence d'une couche externe hétérogène que l'on doit systématiquement supprimer. L'optimisation du procédé de synthèse passe donc par la suppression de cette couche. Ainsi, une autre mode d'élaboration à été étudié : la fusion HF.
Un second problème dans l'élaboration de ces composés est le temps de recuit de 15 jours. L'objectif de ce travail est d'étudier un matériau susceptible d'être utilisé comme élément actif dans des systèmes de réfrigération magnétique et ce, à grande échelle. Or, un recuit aussi long n'est pas acceptable dans le contexte d'un procédé industriel. Nous avons donc cherché à réduire la durée du recuit autant que possible.
Il existe encore d'autres voies pour l'élaboration des ces composés et d'autres groupes de recherche travaillent sur ces voies qui sont présentées à la fin de cette partie.

## 1.1. Synthèse des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ par fusion HF

La méthode de synthèse par fusion haute fréquence (HF) a été décrite dans le chapitre II au paragraphe 1.2. Les éléments sont placés dans le creuset froid. La fusion est effectuée puis l'échantillon est trempé par contact avec le creuset. L'opération est répétée plusieurs fois pour améliorer l'homogénéité. Les échantillons résultants présents entre 10 et 30 g.

La fusion par HF est ensuite suivie d'un traitement thermique. Les échantillons sont enveloppés dans une fine feuille de fer puis, le tout est scellé en tube de silice sous argon. Ainsi, la feuille de fer protège le composé d'une éventuelle réduction de la silice par le lanthane pendant le chauffage. Les paramètres du recuit sont identiques à ceux utilisés pour les échantillons élaborés par fusion à arc afin de pouvoir comparer l'effet de la méthode de fusion. La durée du traitement thermique qui est appliqué ensuite est également de 15 jours à 1050 °C. Sorti du four, le tube de silice contenant l'échantillon est immédiatement trempé à l'eau.

Nous avons préparé plusieurs fois les trois mêmes compositions $x = 1.3$, $x = 1.56$ et $x = 1.69$ antérieurement préparées par fusion à l'arc pour que la comparaison soit significative.

Le premier examen effectué sur les échantillons est un contrôle visuel. Après les avoir fracturés, on a ainsi une première indication sur leur homogénéité. L'amélioration de leur homogénéité est déjà visible avant l'étape de recuit. Sur tous les échantillons, on note l'absence

de la couche périphérique riche en fer qui avait été rencontrée avec la fusion à l'arc.

Ensuite les composés ont été caractérisés au plan structural et magnétique, avant et après le traitement thermique.

### 1.1.a Caractérisations structurales avant et après traitement thermique

Les caractérisations structurales ont été réalisées avec un diffractomètre Philips PW 3830, ($\lambda = K_{\alpha}Cu$ et monochromateur arrière). Les mesures ont été réalisées dans le domaine $2\theta = 25$ à 65°, avec un pas de 0.05° et un temps de comptage de 25 s par pas.

L'analyse X a été systématiquement effectuée d'abord pour vérifier leur composition. Les diffractogrammes ont été ajustés avec le logiciel WinPlotr. La Figure IV-1 en montre un exemple. L'accord expérience / calcul est très bon.

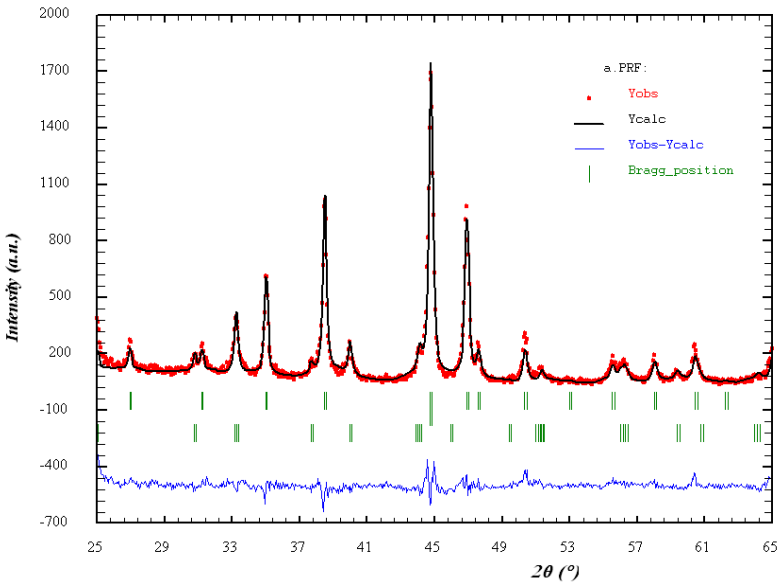



*Figure IV-1 Diffractogramme X sur poudre à $\lambda$ = Cu(Kα) du composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ réalisé juste après la fusion HF. Les points représentent la mesure, le trait noir correspond à l'affinement par la méthode de Rietveld et le trait bleu en bas de la figure est la différence entre la mesure et l'affinement. La position des réflexions de Bragg pour les structures de type $NaZn_{13}$, α–Fe et LaFeSi sont indiquées par les traits verticaux verts.*

On a détecté la présence de trois phases. Une phase de type $NaZn_{13}$ (groupe d'espace Fm-3c), une phase LaFeSi (groupe d'espace P4/nmm) et enfin une phase de type α-Fe (groupe d'espace Im-3m). Le pourcentage massique de ces phases a été calculé. Pour le composé avec x = 1.69 on trouve environ 45 % de phase magnétocalorique $LaFe_{13-x}Si_x$, 20 % de phase LaFeSi et

environ 35 % de la phase α-Fe. On constate que malgré la disparition de la couche externe par rapport à la fusion à arc, le recuit reste nécessaire pour recombiner l'ensemble une phase unique $LaFe_{13-x}Si_x$.

La quantité importante de phase α-Fe-Si et LaFeSi est confirmée par microscopie électronique à balayage (Figure IV-2) et microanalyse X (Tableau IV-1). Les zones blanches correspondent à la phase de type LaFeSi, les zones noires correspondent à la phase de type α-Fe-Si et les zones grises à la phase de type 1 :13. Cette dernière ayant été déterminée comme majoritaire par rayons X semble cependant moins répandue sur l'image.

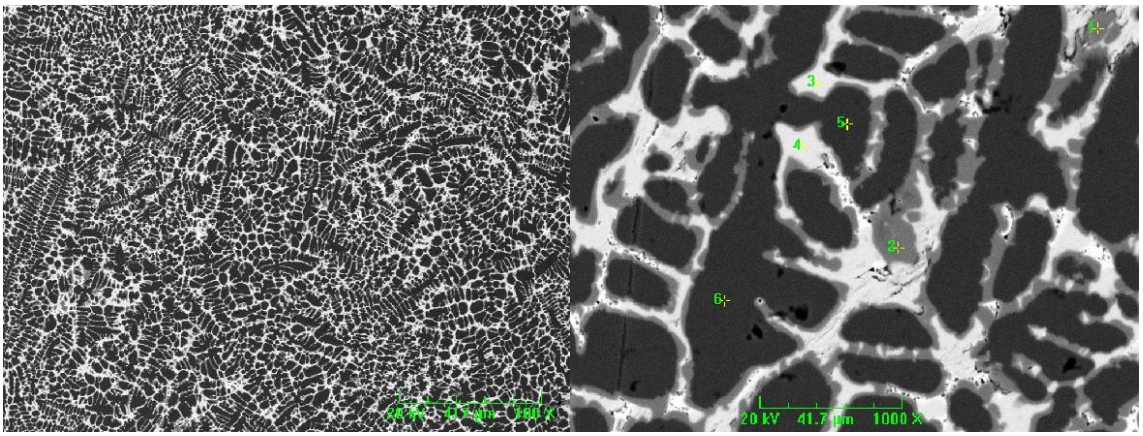



*Figure IV-2 Image MEB en électrons rétrodiffusés pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ élaboré par fusion HF.*

| Composé | Phase | La ( % at.) | Fe ( % at.) | Si ( % at.) |
|---|---|---|---|---|
| x = 1.69 | Phase grise | 8.25 | 81.63 | 10.12 |
| | Phase légère | 0.43 | 94.82 | 4.74 |
| | Phase lourde | 36.39 | 34.42 | 29.19 |

*Tableau IV-1 Compositions des phases présentes dans l'échantillon $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ déterminées par microanalyse X avant recuit. L'incertitude est estimée à ± 3 %.*

La Figure IV-3 donne l'exemple du diffractogramme d'un des composés après recuit. Dans les trois cas x = 1.3, 1.56 et 1.69, le recuit a fait disparaitre la phase LaFeSi. On n'observe plus qu'une phase majoritaire type $NaZn_{13}$ et environ 3 à 4 % d'une phase type α-Fe. Celle-ci augmente avec l'augmentation du taux de silicium comme dans le cas des échantillons préparés par fusion à arc. Cette phase de type α-Fe se retrouve quelle que soit la technique d'élaboration utilisée (Zhang et al., 2000; Lyubina et al., 2008; M. Katter et al., 2009). La préparation

d'échantillons homogènes avec une phase unique cubique de type $NaZn_{13}$ reste assez difficile en raison de l'inachèvement intrinsèque d'une réaction péritectique (Raghavan, 2001; Rocco et al., 2009). Un des rares groupes ayant rapporté avoir obtenu une phase unique est celui de Fujita en utilisant la fusion à arc suivie de 7 jours de traitement thermique à 1320 K (Fujita et al., 2001).

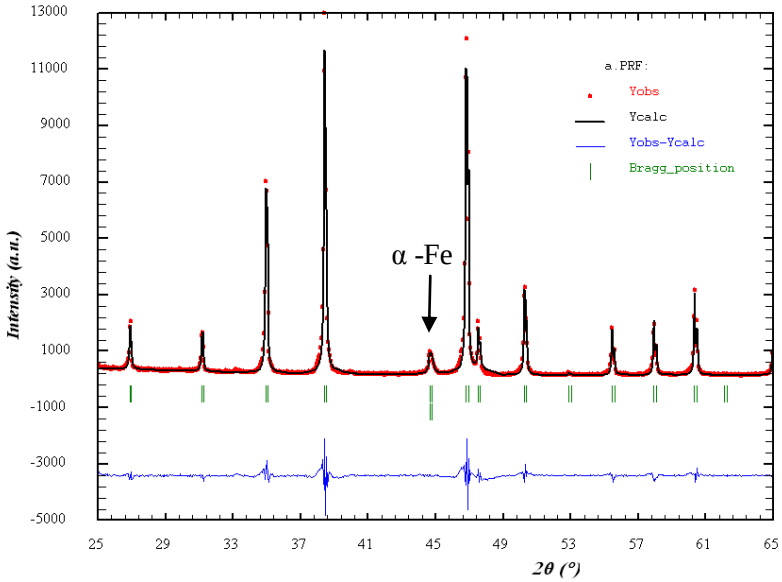



*Figure IV-3 Diffractogramme X sur poudre à λ = Cu(Kα) du composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ après recuit de 15 j. à 1050 °C. Les points représentent la mesure, le trait noir correspond à l'affinement par la méthode de Rietveld et le trait bleu en bas de la figure est la différence entre la mesure et l'affinement. Les positions des réflexions de Bragg pour les structures de type $NaZn_{13}$ et α – Fe sont indiquées par les traits verticaux verts.*

| Composé | Phase 1 :13 | | Phase α-Fe | | χ |
|---|---|---|---|---|---|
| | a = b = c (Å) | % at. de phase | a = b = c (Å) | % at. de phase | |
| x = 1.3 | 11.4785 [09] | 97.76 [1.78] | 2.8635 [07] | 2.24 [0.18] | 3.23 |
| x = 1.56 | 11.4666 [07] | 96.83 [1.85] | 2.8637 [06] | 3.17 [0.25] | 4.71 |
| x = 1.69 | 11.4571 [09] | 96.36 [1.45] | 2.8621 [07] | 3.64 [0.28] | 2.04 |

*Tableau IV-2 Résultat des affinements des diffractogrammes X : paramètres de maille, pourcentages massiques et facteur de mérite χ. Les incertitudes figurent entre crochets.*

Le Tableau IV-2 regroupe les résultats d'affinement pour les trois composés : paramètres de maille, pourcentage atomique des phases et facteur de convergence $\chi$. Après un traitement thermique de 15 jours à 1050°C on obtient des composés assez homogènes. Le faible taux de Fe-α résiduel pourrait résulter des conditions de recuit (refroidissement, proportion finale de lanthane).

D'après l'analyse structurale, la comparaison des composés obtenus par HF avec ceux obtenus à l'arc, révèle une meilleure homogénéisation qui va avec la diminution du pic de Fe-α. Dans le cas des composés synthétisés à l'arc, on obtient ~ 7 % de α-Fe (en ayant ôté la couche externe au préalable). En revanche, dans le cas des composés synthétisés par HF il ne reste que ~ 3 - 4 % de cette phase. Le gradient thermique établi sur l'échantillon lors de la fusion a certainement une grande influence car c'est le principal paramètre qui change entre les deux méthodes d'élaboration. En effet, le recuit après fusion est identique pour les deux méthodes et se fait en conditions isothermes mais le gradient au cours de la fusion HF est bien moindre puisque l'échantillon est en lévitation au dessus du creuset froid alors qu'il est en contact lors d'une fusion à arc.

Pour compléter l'analyse par diffraction X, les échantillons présentant après recuit les taux de phase α-Fe le plus important (x = 1.69) et le moins important (x = 1.3) ont été analysés par microscopie électronique à balayage avec microanalyse X. Le microscope électronique utilisé est de type JEOL JSM-5600LV. Pour les deux échantillons, l'observation a mis en évidence la présence de trois phases. Les figures IV-4 et IV-5 donnent les images obtenues en mode électrons rétrodiffusés respectivement pour x = 1.69 et x = 1.3. Le Tableau IV-3 ci-dessous détaille les résultats des microanalyses X réalisées sur ces deux échantillons. La matrice (grise) correspond à la phase recherchée $LaFe_{13-x}Si_x$ ; la phase légère (noire) est riche en fer (phase de type α-Fe-Si) et la phase lourde (blanche) correspond à la phase LaFeSi. Cette dernière présente en plus faible quantité n'est pas visible aux rayons X.

Le composé avec x = 1.3 qui contenait moins de phase α-Fe d'après la diffraction X est effectivement plus homogène comme on peut le voir sur l'image MEB. Certes, il y a toujours la présence de trois composantes, mais les phases α-Fe-Si en noir et LaFeSi en blanc sont sous forme de très petits précipités. On peut voir que la phase que de type LaFeSi est plus riche en Fe que pour le composé x = 1.69. La taille de précipités blancs étant tellement petite, il se peut que le point d'analyse déborde dans la matrice autour du précipité, faussant ainsi le résultat.

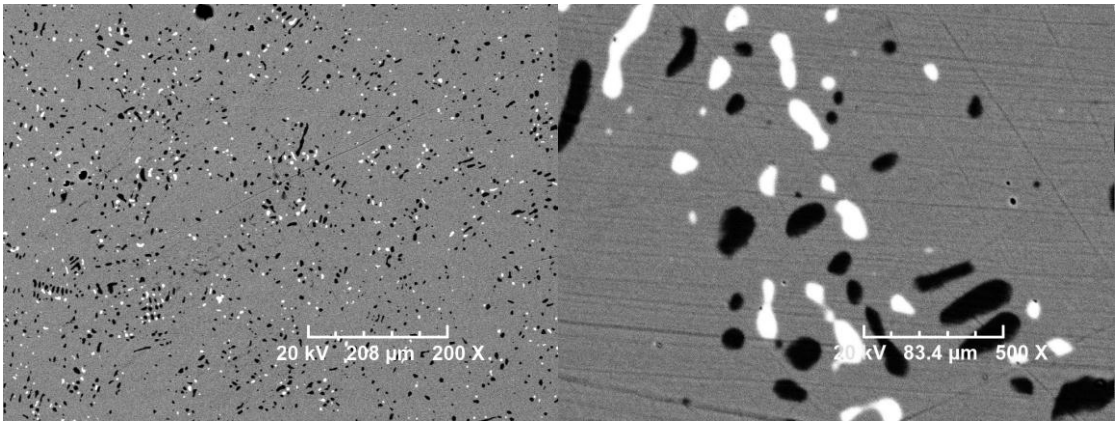



*Figure IV-4 Image MEB en électrons rétrodiffusés pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ élaboré par fusion HF suivie d'un traitement thermique de 15 jours à 1050 °C*

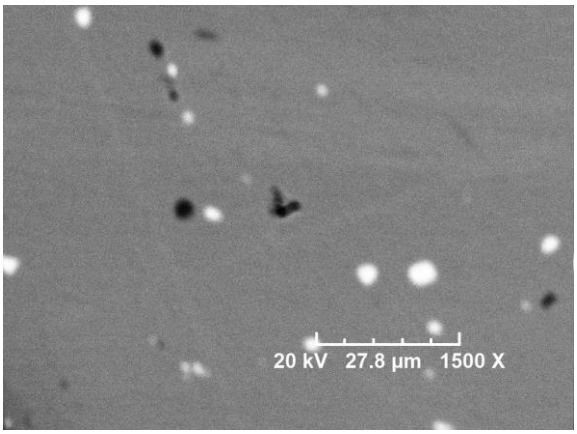



*Figure IV-5 Image MEB en électrons rétrodiffusés pour le composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ élaboré par fusion HF suivie d'un traitement thermique de 15 jours à 1050 °C*

| Composé | Phase | La ( % at.) | Fe ( % at.) | Si ( % at.) |
|---|---|---|---|---|
| x = 1.69 | Matrice | 7.07 | 80.34 | 12.59 |
| | Phase légère | 0.54 | 96.12 | 3.35 |
| | Phase lourde | 37.89 | 31.74 | 30.37 |
| x = 1.3 | Matrice | 7.84 | 83.09 | 9.07 |
| | Phase légère | 1.11 | 96.54 | 2.35 |
| | Phase lourde | 32.55 | 40.31 | 27.14 |

*Tableau IV-3 Compositions des phases présentes dans les échantillons $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ et $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ déterminées par microanalyse X. L'incertitude est estimée à ± 3 %.*

### 1.1.b Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques

Les mesures magnétiques sont également réalisées sur les composés avant et après traitement thermique. La Figure IV-6 présente les courbes thermomagnétiques du composé x = 1.69 ($LaFe_{11.31}Si_{1.69}$) brut de fusion HF. La valeur obtenue pour la température de transition magnétique est 236 K en température croissante et 220 K en température décroissante. On note également que la transition magnétique est très étalée entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique. La présence dans cet échantillon de 55 % d'impuretés de type LaFeSi et α-Fe, est visible sur la figure par le fait que la courbe M(T) ne tend pas vers zéro après la transition. Si l'on avait pu réaliser la mesure à plus haute température, on aurait certainement trouvé une seconde transition correspondant à celle de la phase de type de α-Fe, la phase LaFeSi n'étant pas magnétique.

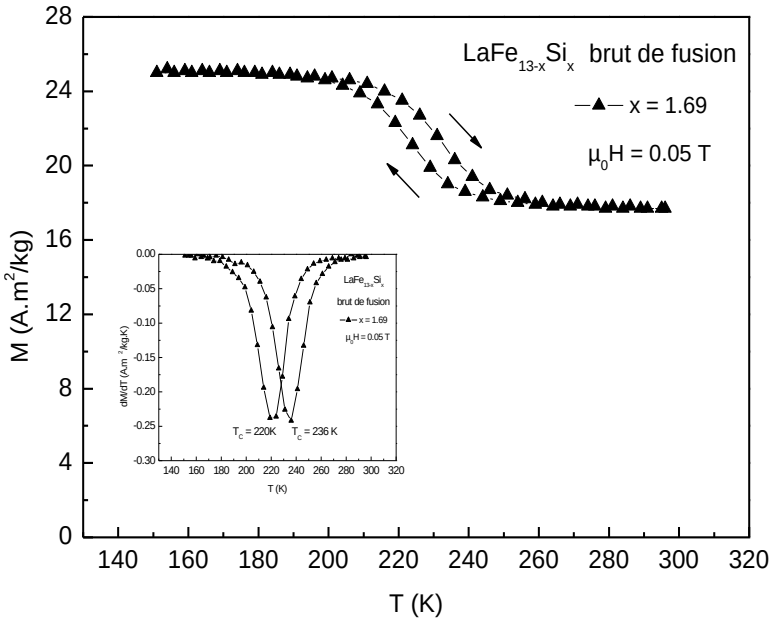



*Figure IV-6 Courbes thermomagnétiques sous 0.05 T et de δM/δT pour déterminer $T_C$.*

Les courbes d'aimantation isothermes pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ avant recuit sont mesurées au voisinage de la température de transition dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 5 T. La plage de température analysée est comprise entre 180 et 260 K, avec un pas de 2 K. La variation de l'entropie magnétique en fonction de la température a été calculée pour différentes variations de champ magnétique. Ces courbes sont présentées en Figure IV-7. En cohérence avec l'évolution de l'aimantation en fonction de la température de la figure précédente,

la variation d'entropie est étalée avec un maximum faible, autour de 2.5 J/kg.K pour un champ variant de 0 à 5 T. Cette faible valeur est directement reliée à la non homogénéité du composé contenant seulement 45 % de phase active. L'analyse par diffraction X indiquant qu'après recuit, le taux de phase active augmentait autour de 97 %, on s'attend à une nette amélioration des propriétés magnétocaloriques des composés après traitement thermique.

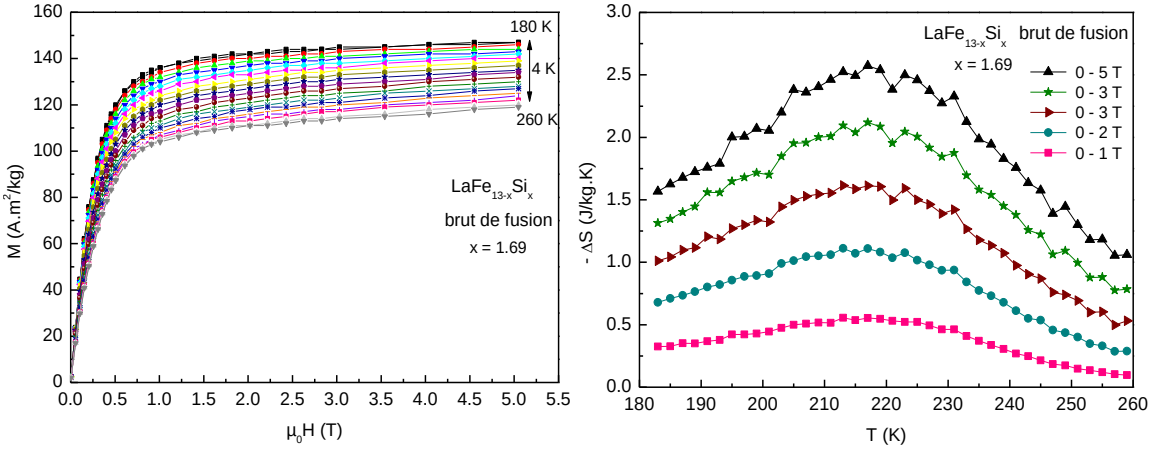



*Figure IV-7 Courbes d'aimantation isotherme et variation de l'entropie magnétique en fonction de la température et du champ pour $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ brut de fusion HF*

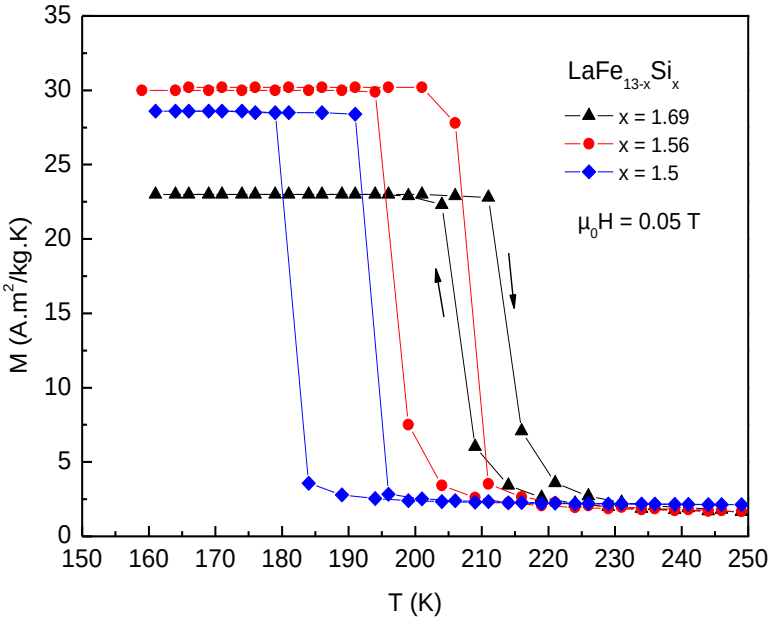



*Figure IV-8 Courbes thermomagnétiques sous 0.05 T de 3 composés $LaFe_{13-}$*

*$_xSi_x$ après traitement thermique de 15 jours à 1050 °C.*

La Figure IV-8 présente les courbes thermomagnétiques des composés x = 1.3, 1.56, 1.69 après recuit. On retrouve la transition magnétique de 1$^{er}$ ordre ferro-para pour ces composés. La température de Curie est à 193, 208 et 213 K à température croissante, et 181, 196 et 206 K au refroidissement, respectivement. On a donc une hystérésis de l'ordre de 10 K. La valeur de cette hystérésis, caractéristique d'une transition de 1$^{er}$ ordre, est voisine de celle trouvée par exemple pour MnAs (Fjellvåg et al., 1989), $Gd_5Ge_2Si_2$ (Raj Kumar et al., 2009). Pour l'application, l'hystérésis thermique est à minimiser car elle induit des pertes dans les systèmes de réfrigération.

Contrairement à la mesure avant recuit, on observe ici que les courbes M(T) tendent nettement plus vers zéro après la transition, ce qui confirme le faible pourcentage d'impuretés (3–4 %).

La Figure IV-9 présente les courbes d'aimantation isothermes pour x = 1.69 au voisinage de la température de transition. Ces courbes ont été obtenues dans l'intervalle de 0 à 5 T et la plage de température 180-250 K, avec un pas de 2 K. Au dessus de la température de Curie, la relation M vs $\mu_0H$ devient linéaire, ce qui traduit le comportement paramagnétique. Sur la même figure, à droite, la variation d'entropie met en évidence la nécessité du traitement thermique puisque comparé à la Figure IV-7 avant recuit, la variation d'entropie a nettement augmenté.

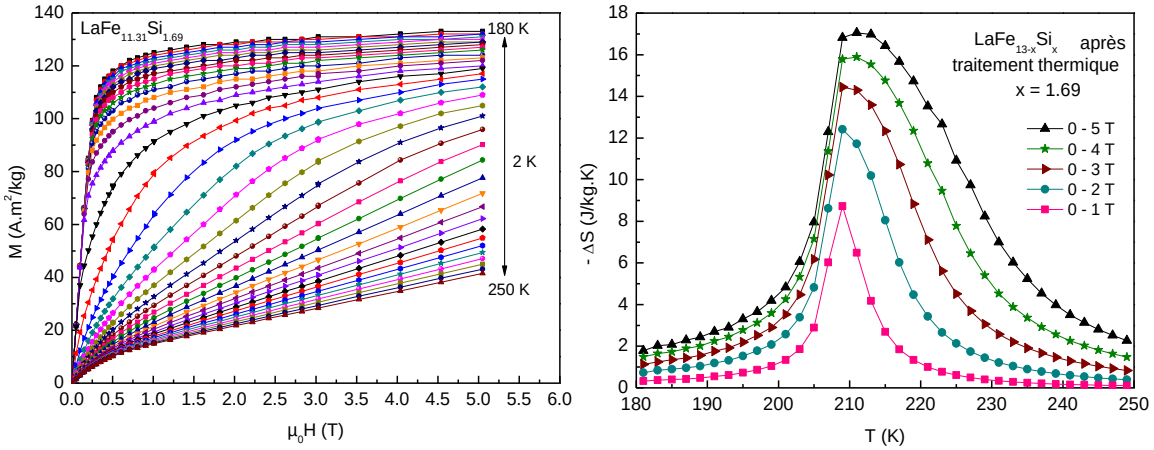



*Figure IV-9 Aimantation isotherme en fonction du champ magnétique appliqué et variation d'entropie en fonction de la température à différentes variation de champ pour $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ après traitement thermique de 15 jours à 1050 °C.*

La Figure IV-10 présente les variations d'entropie magnétique déterminées pour les 3

composés x = 1.3, 1.56 et 1.69 pour des variations de champ de 0 à 5 T et de 0 à 2 T. La valeur maximale de -ΔS pour une variation de champ $\mu_0\Delta H = 5$ T vaut 52 J/kg.K à 191 K pour $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. De nouveau, on voit l'apparition d'un pic suivi d'un plateau ainsi que discuté dans le paragraphe 3.1 du troisième chapitre. Cette anomalie n'est présente que dans le cas du composé avec x = 1.3 ; probablement en raison de caractère plus abrupt de la transition ferro-paramagnétique (cf. figures IV-8 et III-17). Le pourcentage de la phase α-Fe ayant diminué par rapport au composé élaboré à arc, la variation d'entropie se trouve augmentée pour les préparations par fusion HF.

L'élaboration de ces composés par fusion HF offre donc les avantages suivants :

- les échantillons bruts ne présentent pas de couche externe à enlever,
- on peut préparer de plus grosses quantités d'alliages (30 à 100 g),
- les caractéristiques structurales et magnétiques sont meilleures.

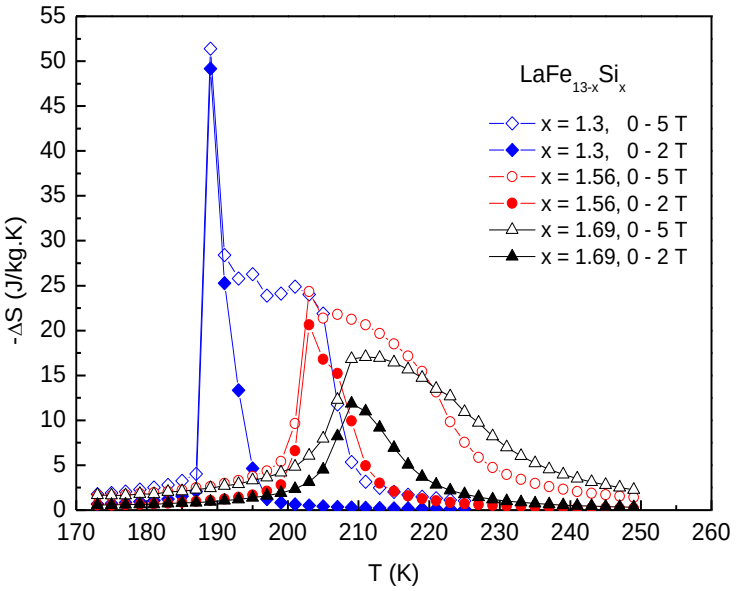



*Figure IV-10 Variation de l'entropie magnétique (0 à 2 et 5 T) en fonction de la température pour 3 composés élaborés par fusion HF avec traitement thermique de 15 jours à 1050 °C.*

## 1.2. Diminution du temps de recuit

La nécessité d'un traitement thermique d'homogénéisation après la fusion des éléments reste indispensable quelle que soit la méthode de fusion. Or, comme déjà exprimé au chapitre III, on ne trouve pas dans la littérature de paramètres température/durée faisant l'unanimité. Aucune

étude sur l'optimisation des paramètres de recuit n'a été reportée à ce jour. De plus, les durées de recuits rapportées, tout comme celles que nous avons appliquées (15 jours), sont trop longues et seront un frein au développement à grande échelle.

Nous avons alors testé des recuits de plusieurs durées pour analyser la recristallisation de la phase $LaFe_{13-x}Si_x$. Le but n'étant pas de faire un travail d'optimisation exhaustif du recuit sur ces composés mais de voir l'intérêt d'un tel travail d'optimisation portant sur 11 échantillons élaborés par fusion HF. Ils ont ensuite subi chacun un traitement thermique en tube de silice et four résistif d'une durée variant entre 2 et 15 jours, la température de recuit unique étant 1050 °C.

### 1.2.a Caractérisation structurale

La détermination des phases présentes dans les échantillons et leur quantification a été faite comme précédemment par analyse de Rietveld. Le Tableau IV-4 regroupe les résultats de l'analyse. La Figure IV-11 montre l'évolution du taux « d'impuretés » (α-Fe et LaFeSi) en fonction du temps de recuit. Ce taux diminue globalement avec l'augmentation de la durée de traitement thermique. Ainsi, on voit qu'il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à 15 jours. Au contraire, le minimum d'impureté se trouve à 9 jours de recuit, au-delà on observe une remontée du taux de phase α–Fe qui pourrait résulter de la perte de lanthane par réduction superficielle de la silice du tube. On remarque également que le taux de phase LaFeSi diminue plus vite que celui de phase α–Fe. En deux étapes le taux passe de ~ 40 à 5 % en 4 jours puis, il stagne avant de devenir nul au 7$^{ème}$ jour.

| Jours de recuit | $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ ( % at.) | α–Fe ( % at.) | LaFeSi ( % at.) |
|---|---|---|---|
| 0 | 42.4 (3.3) | 19.8 (2.5) | 37.8 (2.6) |
| 2 | 73.2 (3.7) | 13.4 (2.2) | 13.5 (1.4) |
| 4 | 84.0 (4.6) | 10.7 (2.7) | 5.4 (1.0) |
| 5 | 85.7 (4.4) | 8.6 (2.0) | 5.7 (1.6) |
| 6 | 86.1 (5.0) | 10.7 (2.8) | 3.2 (1.4) |
| 7 | 93.4 (4.1) | 6.7 (5.3) | 0 |
| 8 | 98.3 (4.5) | 1.7 (0.7) | 0 |
| 9 | 99.8 (4.7) | 0.2 (0.2) | 0 |
| 10 | 99.2 (4.3) | 0.8 (0.4) | 0 |
| 12 | 98.1 (4.7) | 2.0 (0.8) | 0 |
| 15 | 96.8 (4.6) | 3.2 (1.1) | 0 |

*Tableau IV-4 Pourcentage atomique des phases présentes en fonction de la durée de recuit..*

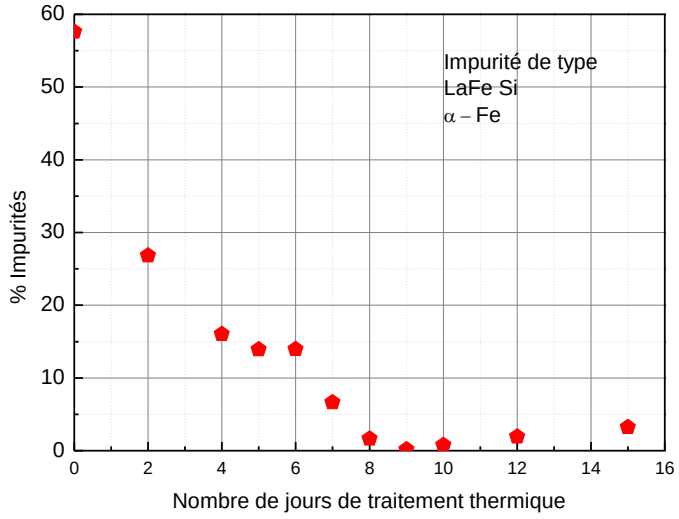



*Figure IV-11 Pourcentage d'impuretés en fonction de nombre de jours de traitement thermique à 1050 °C.*

### 1.2.b Propriétés magnétiques et magnétocaloriques

La caractérisation par diffraction X montre que l'échantillon recuit pendant 9 jours à 1050 °C présente le plus faible pourcentage d'impuretés α–Fe soit 0.19 % at. Si on compare la variation d'entropie de cet échantillon avec celle de l'échantillon traité thermiquement pendant 15 jours (3.22 % at. Fe), on note une amélioration de ~ 8% de l'effet magnétocalorique avec le

maximum de la variation d'entropie passant de 17 à 18.4 J/kg.K.

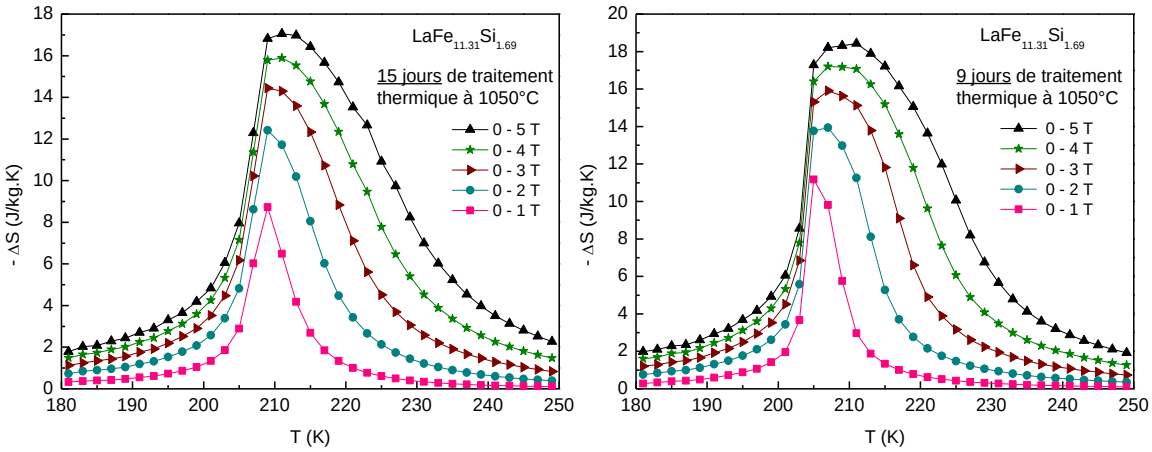



*Figure IV-12 Variation d'entropie en fonction de la température pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ (à gauche) et pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ (à droite) après 15 jours de traitement thermique à 1050 °C*

Ce travail montre que la qualité des échantillons de ce type de composés peut être réellement améliorée par l'optimisation du recuit. Il est nécessaire d'approfondir la connaissance des mécanismes de dissolution des phases LaFeSi et α–Fe. Il faut également étendre cette analyse aux autres paramètres du traitement thermique, comme température et vitesse de refroidissement.

Néanmoins, ce travail nous a permis de diminuer de 40 % la durée du recuit par rapport à ce qui était préconisé auparavant et d'améliorer l'effet magnétocalorique (+ 8 %).

## 1.3. Recuit « in situ » dans le four HF

Toujours dans le but d'optimiser l'élaboration de ces composés et surtout de réduire encore le temps de recuit, nous avons essayé de réaliser des recuits in situ en four HF. Ainsi, il serait possible de travailler à plus haute température, sans les inconvénients et les risques de l'ampoule de silice et pour de plus gros échantillons. Une première fusion des éléments a été réalisée dans le four HF. Ensuite l'échantillon a été placé dans un creuset en alumine, le tout dans le creuset froid du four HF. Le creuset en alumine est préalablement chauffé pour le dégazer. Il est utilisé pour diminuer le gradient thermique qui aurait pu exister si le recuit avait été fait directement dans le creuset froid.

### 1.3.a Analyse thermique différentielle (ATD)

Pour aider au choix de la température de traitement thermique, l'échantillon brut de fusion

est caractérisé par analyse thermique différentielle (ATD).

Les courbes ATD sont présentés sans correction de ligne de base. L'objet de l'étude étant une caractérisation, sans recherche de données thermodynamiques, nous avons déterminé les températures de fusion et de solidification de chaque phase existante dans notre échantillon.

La Figure IV-13 présente les courbes d'ATD pour le composé $LaFe_{13-x}Si_x$, avec x = 1.69, brut de fusion. Les mesures ont été réalisées entre 30°C et 1500°C au chauffage (courbe rouge) et au refroidissement (courbe bleue) avec une vitesse de chauffage de 10 °/min, sous atmosphère d'argon. Sur la courbe de chauffage, on observe la présence de plusieurs pics endothermiques bien qu'aux rayons X seulement trois phases ont été déterminées. L'interprétation de tous ces pics n'est pas facile étant donné que les diagrammes de phase concernant les combinaisons des éléments La, Fe et Si ne sont pas tous correctement établis. En se basant sur les diagrammes existants (annexe B) on peut formuler plusieurs hypothèses.

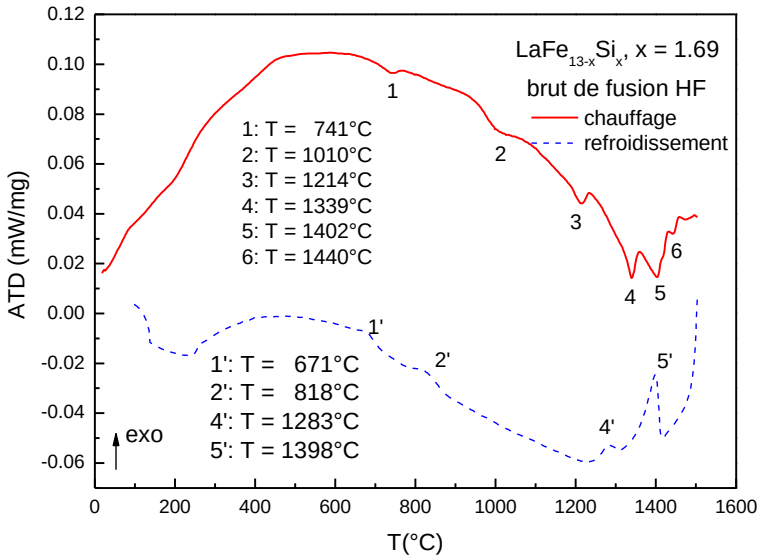



*Figure IV-13 Courbes ATD du composé $LaFe_{13-x}Si_x$, avec x = 1.69, brut de fusion.*

Au chauffage, le pic n° 1 à 741 °C peut correspondre à la transition magnétique du fer, mais il peut aussi correspondre à la fusion d'un eutectique de type La-Si (~ 12% at. Si). Bien que le diagramme La-Si ne soit pas répertorié dans nos bases de données, cette température est très voisine des eutectiques qui existent dans les systèmes La-Ge et Nd-Si pour des concentrations de Ge et Si de l'ordre de 12% at.

Comme le montre le diffractogramme X de l'échantillon brut de fusion (Figure IV-1), nous

notons la présence de la phase LaFeSi riche en lanthane. Ceci peut expliquer la succession de pics endothermiques, notés 2 et 3. En effet, la température du pic 2 est voisine de la température de fusion du lanthane. Si nous traçons une ligne de base partant de la température de l'onset du pic 2 (début du pic) à 949 °C jusqu'à l'onset de fin du pic 3 à 1234 °C nous nous apercevons que les deux pics sont liés. Ce qui nous permet de dire que la fusion du composé LaFeSi se déroule en deux étapes successives :

- 1010 °C : amorce de la fusion du composé LaFeSi à partir d'une solution solide base La
- 1214 °C : fusion totale de LaFeSi autour de 1234 °C

Les pics n° 4 à 1339 °C va correspondre à la fusion du composé $La(FeSi)_{13}$ qui serait une fusion de type péritectique. Cela expliquerait les pics 5 et 6 à partir de 1402 °C qui peuvent être attribués à la fusion de phases de type α-Fe dopés Si.

Au refroidissement nous observons la présence de pics exothermiques décalés vers les basses températures par rapport aux pics endothermiques du chauffage. Le pic 5' (Figure IV-13) correspond au pic de solidification de la phase de type α-Fe dopé Si et La. Le pic 4' serait la solidification de la phase $La(FeSi)_{13}$ et les pics 2' et 1' sont attribués aux phases LaFeSi et l'eutectique La-Si. Vu qu'au refroidissement la dernière transformation est exothermique, cela élimine l'hypothèse de la transition magnétique que nous avons faite au départ quand au pic 1. La courbe fait apparaître un effet d'oxydation du La entre 600 et 200 °C qui est d'ailleurs amplifiée lors de la sortie à l'air de l'échantillon après la mesure car celui-ci devient blanc en surface.
L'hypothèse d'une large solidification de phase de type α-Fe dopée est confirmée par de rayons X (Figure IV-14). Seuls les pics de diffraction d'une phase α-Fe(Si) avec un paramètre de maille diminué apparaissent. Ici, a = 2.855 Å par rapport à 2.866 Å pour α-Fe et 2.860 Å pour $Fe_{0.905}Si_{0.095}$ (selon les fiches PDF#06-0696 et PDF#65-6323) ce qui montre un fort taux de dopage en Si (presque tout le silicium est « consommé » par le fer). Les pics de diffraction correspondant aux phases $La(Fe,Si)_{13}$ et LaFeSi correspondant aux pics ATD 4' et 2' ne sont pas visibles certainement à cause de leur faible quantité dans l'échantillon.

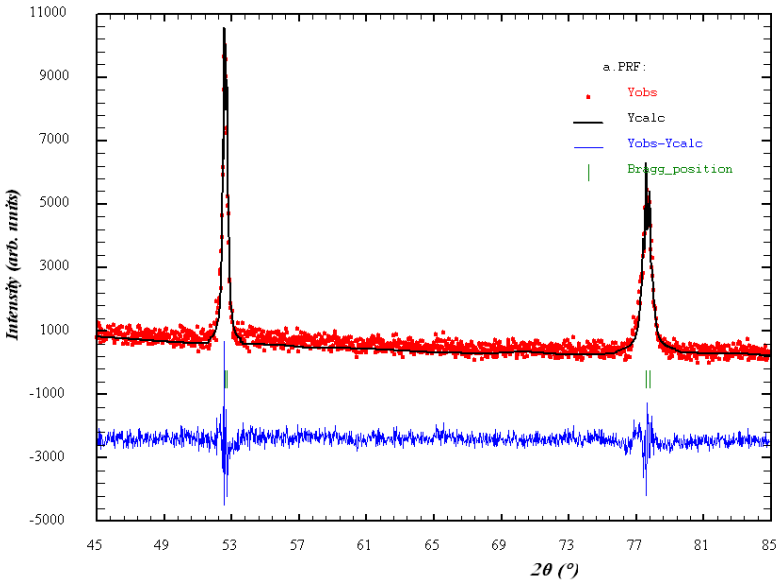



*Figure IV-14 Diffractogramme X à température ambiante de l'échantillon après ATD.*

Au vu de la courbe ATD, nous avons choisi la température de fin de recristallisation des phases α-Fe-Si et $La(Fe,Si)_{13}$ (1200°C) pour faire un maintien de 4 heures afin de laisser la phase $La(Fe,Si)_{13}$ se redévelopper. On a ainsi réalisé des synthèses par fusion HF en creuset froid suivies de recuits de 4 heures en diminuant faiblement la puissance pour stabiliser la température au dessous du point de solidification. La température de recuit a été contrôlée avec un pyromètre optique à deux longueurs d'onde en surface de l'échantillon. Différentes formules ont ainsi été testées, mais principalement $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$.

Afin de vérifier l'efficacité du traitement thermique, nous avons caractérisé les échantillons par diffraction de rayons X, MEB et mesures magnétiques.

### 1.3.b Caractérisation structurale

En cassant l'échantillon après recuit, deux zones différentes sont visibles à l'œil nu. L'une est brillante, au fond du creuset, l'autre est mate. Sur l'image MEB en électrons rétrodiffusés présentée à la Figure IV-15, on peut distinguer très clairement la présence des deux parties : la partie appelée « mate » en haut de l'image et la partie appelée « brillante » en bas.

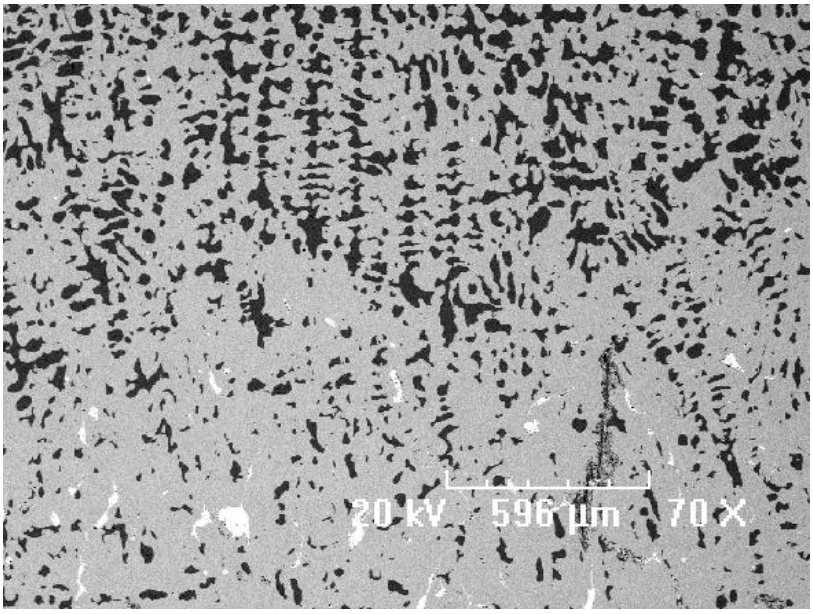



*Figure IV-15 Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 recuit 4 h dans le creuset du four HF.*

Les deux parties ont été suivies par microanalyse X. Sur la partie mate on remarque la présence de deux phases (Figure IV-16), la matrice en gris et une phase légère en noir. Sur la partie brillante trois phases sont identifiées (Figure IV-17). Il y a toujours la matrice en gris, mais aussi une phase légère en noir et une phase lourde en blanc. La proportion de la phase noire par rapport à la matrice est moins importante dans la partie brillante que dans la partie mate. Les résultats de l'analyse sont donnés dans le Tableau IV-5. La matrice dans les deux cas est de type 1:13. La phase légère est de type Fe-Si. Contrairement aux cas précédents, la composition donnée pour la phase lourde s'approche moins d'une phase LaFeSi que d'une phase de type La-Si riche en La. Mais, il faut rester prudent avec l'interprétation de telles analyses de type ponctuel.

| Partie | Phase | La ( % at.) | Fe ( % at.) | Si ( % at.) |
|---|---|---|---|---|
| mate | Matrice | 8.36 | 80.60 | 11.04 |
| | Phase légère | 0.15 | 95.70 | 4.16 |
| brillante | Matrice | 8.58 | 80.13 | 11.28 |
| | Phase légère | 0.20 | 95.66 | 4.14 |
| | Phase lourde | 67.00 | 0.70 | 32.30 |

*Tableau IV-5 Résultats de la microanalyse X de l'échantillon $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 recuit 4 h dans le creuset du four HF.*

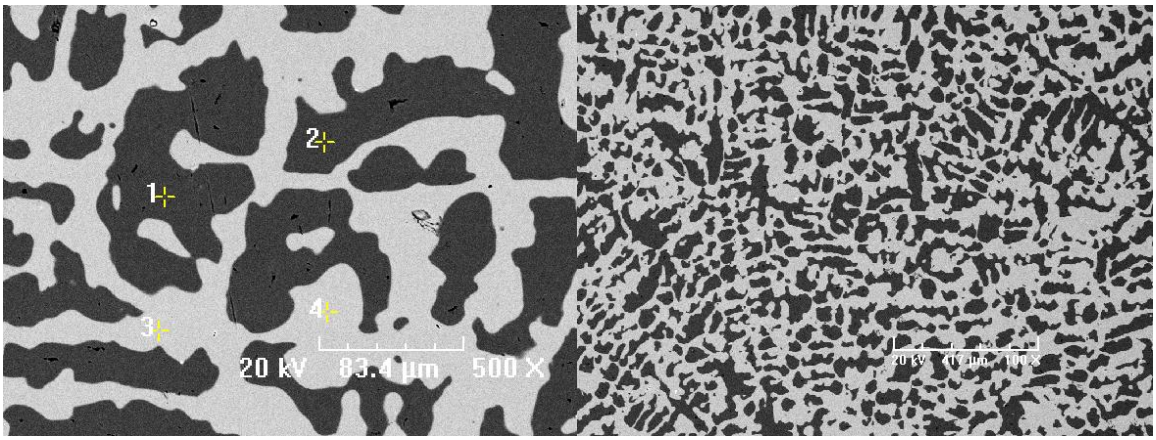



*Figure IV-16 Images MEB sur la partie mate de l'échantillon $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 recuit 4 h dans le creuset du four HF.*

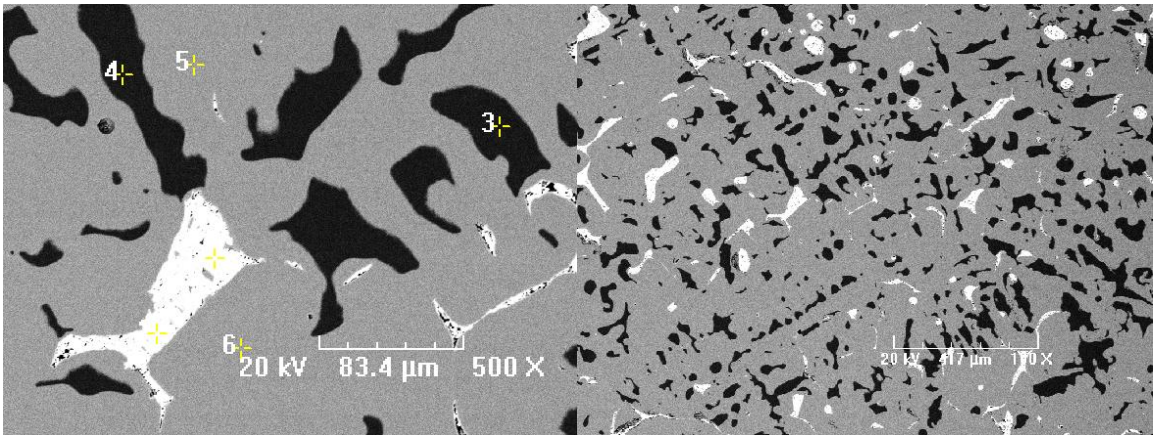



*Figure IV-17 Images MEB sur la partie brillante de l'échantillon LaFe13-xSix avec x = 1.69 recuit 4 h dans le creuset du four HF.*

L'analyse X des deux parties de l'échantillon avec la méthode de Rietveld montre la présence des deux phases habituelles (Figure IV-18 et Figure IV-19), la phase majoritaire de type $LaFe_{13-x}Si_x$ et une proportion relativement importante de phase α-Fe-Si. Dans la partie mate le pourcentage de la phase α-Fe-Si est plus important que dans la partie brillante. Mais dans les deux cas elle reste importante et sera détrimentale pour la variation d'entropie. Les résultats d'affinement sont donnés dans le Tableau IV-6. La présence d'une proportion importante de phase α-Fe est confirmée par l'analyse MEB. En revanch, sur la partie brillante, la phase La-Si riche en La n'est pas révélée par diffraction à cause de son faible pourcentage.

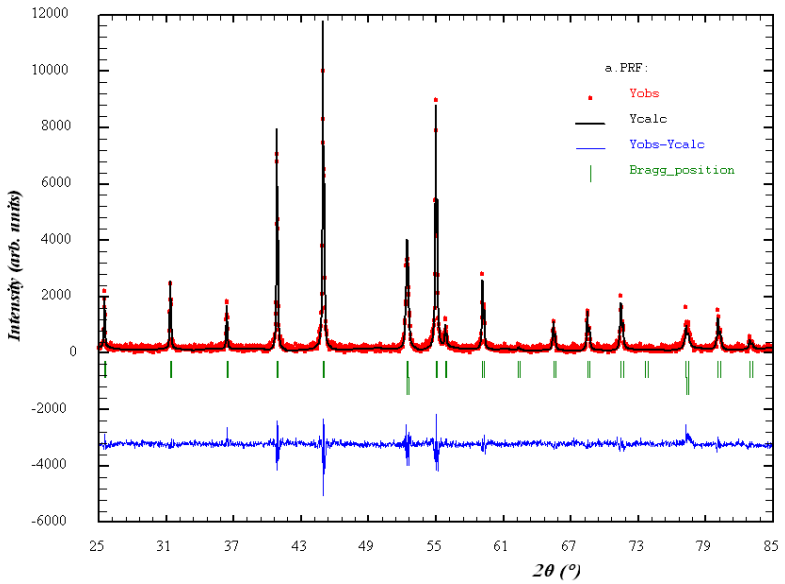



*Figure IV-18 Diffractogramme X sur poudre avec λ=Kα(Co) sur la partie mate de l'échantillon $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 après 4 h de recuit in situ en four HF.*

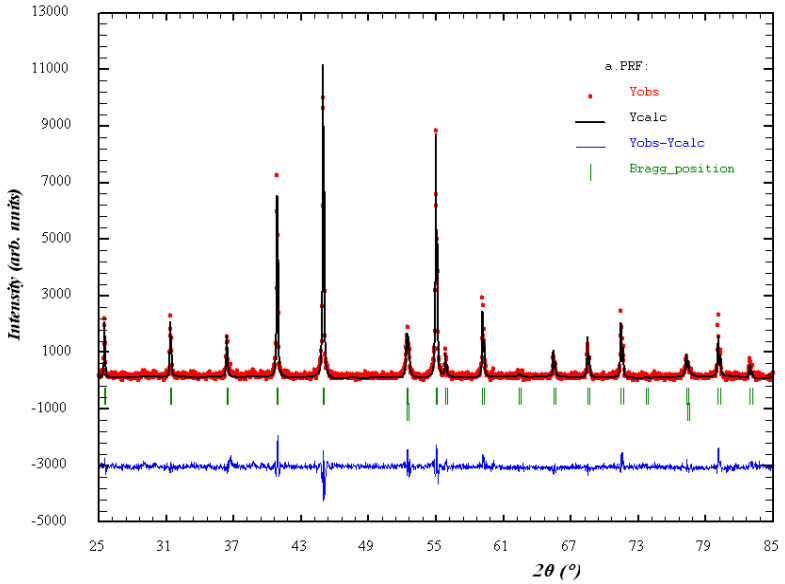



*Figure IV-19 Diffractogramme X sur poudre avec λ=Kα(Co) sur la partie brillante de l'échantillon $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 après 4 h de recuit in situ en four HF.*

| Partie | Phase 1 :13 | | Phase α-Fe | | $\chi^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | a = b = c (Å) | %at. de la phase | a = b = c (Å) | %at. de la phase | |
| mate | 11.4635 [02] | 76.67 [1.48] | 2.8647 [02] | 23.33 [2.95] | 27.3 |
| brillante | 11.4623 [08] | 86.67 [1.45] | 2.8625 [03] | 13.33 [0.84] | 29.7 |

*Tableau IV-6 Résultats des affinements des diffractogrammes X de l'échantillon $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 après 4 h de recuit in situ en four HF.*

### 1.3.c Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques

La courbe thermomagnétique mesurée sous 0.05 T est donnée à la Figure IV-20 à gauche pour la partie mate et à droite pour la partie brillante de l'échantillon. La température de transition magnétique est mesurée à 228 K en température montante et 221 K en température descendante pour la partie mate et à 224 et 231 K pour la partie brillante.

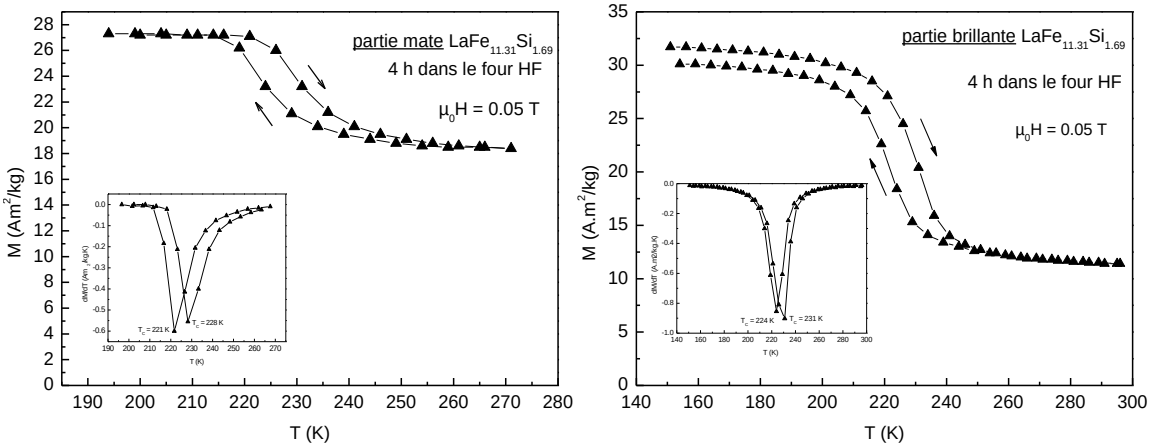



*Figure IV-20 Courbes thermomagnétiques du composé $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 après 4 h de recuit in situ en four HF.*

Le fait que la courbe M (T) obtenue sur la partie mate ne tende pas vers zéro après la transition ferro-para est en accord avec l'analyse X et avec l'image MEB. Une deuxième transition magnétique correspondant à la phase de type α-Fe-Si existe à plus haute température (~ 740 °C). De ce fait, la variation d'entropie est très réduite (Figure IV-21 à gauche) pour la partie mate en référence aux composés préparés à l'arc ou par HF, suivi de recuits classiques (Figure IV-9) présentés auparavant. Ici la variation d'entropie n'est que de -ΔS = 5.5 J/kg.K sous une variation de champ de 5 T, à comparer avec - ΔS = 17 J/kg.K pour l'échantillon du paragraphe 1.1.b élaboré par HF avec 15 jours de recuit. En revanche, la variation d'entropie pour la partie brillante (Figure IV-21 à droite) est très proche (16 J/kg.K) de celle de l'échantillon

recuit pendant 15 jours à 1050 °C. En revanche, le maximum de la variation d'entropie se trouve autour de 225 K par rapport à 210 K pour l'échantillon recuit pendant 15 jours à 1050°C. Cela peut s'expliquer par une composition en silicium plus importante que celle désirée.

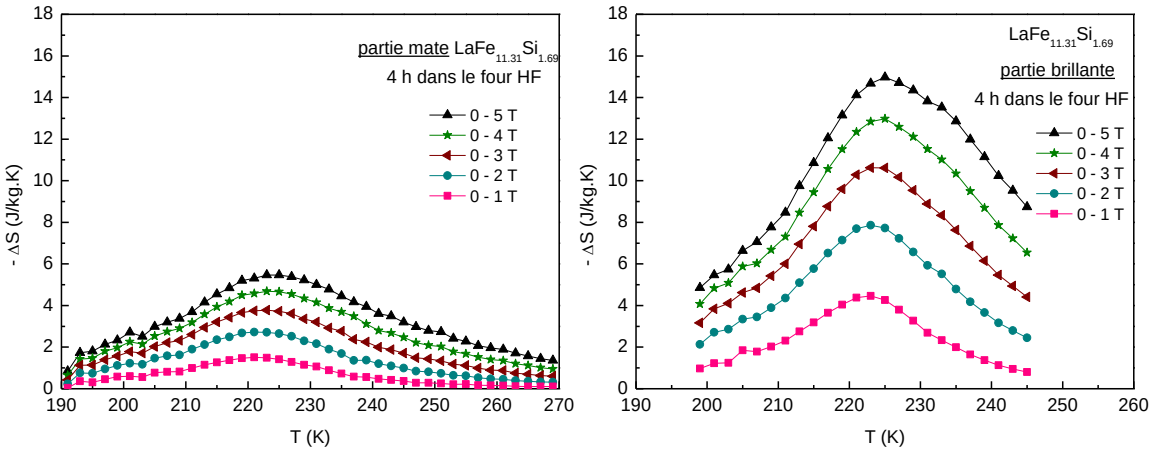



*Figure IV-21 Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température du composé $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 1.69 après 4 h de recuit in situ en four HF : partie mate à gauche et partie brillante à droite.*

La voie d'élaboration HF et recuit court « in-situ » présente des aspects très intéressants, car elle permet de réduire la durée de recuit. Cependant, elle est à améliorer au plan de l'homogénéité de l'échantillon. Un paramètre important à contrôler apparaît être le profil de température lors du recuit et surtout du refroidissement. Nous pensons que l'apparition de deux parties mate et brillante survient lors du refroidissement en fin de recuit. La partie en contact avec le creuset en alumine qui lui-même est en contact avec le creuset froid est refroidie plus rapidement et il y a donc plus de phase 1:13 formée.

Ce procédé d'élaboration des matériaux a été reproduit similairement plusieurs fois dans les mêmes conditions ou dans des conditions un peu différentes (température, composition) que celles décrites ci-dessus. On confirme les résultats précédents avec les mêmes valeurs au plan structural et magnétique. Il sera intéressant de regarder l'effet des durées de recuit plus courtes ou plus longues.

## 1.4. Méthodes d'élaboration étudiées par d'autres groupes de recherche

Pour optimiser le procédée d'élaboration des composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ et pour diminuer la durée de leur élaboration deux autres méthodes sont envisagées par d'autres groupes

de recherche. Il s'agit de l'hypertrempe et de la métallurgie des poudres qui sont présentées ci-dessous.

Un troisième procédé permettant d'élaborer des matériaux en masse est l'atomisation. Nous avons utilisé cette technique à travers la collaboration avec le centre de recherche d'Imphy d'Arcelor Mittal. Cela fait l'objet du prochain chapitre.

### 1.4.a Hypertrempe

L'hypertrempe est un procédé au cours duquel un liquide métallique en fusion est refroidi à des vitesses extrêmement élevées pour former des phases amorphes ou nanocristallines. Un dispositif d'hypertrempe sur roue consiste en un four à induction dont le fond du creuset présente une ouverture. Une pression de gaz projette le métal en fusion par l'ouverture sur une roue de cuivre en rotation. Le liquide est alors figé au contact de la roue froide et projeté tangentiellement sous forme d'un ruban. Cette technique demande un grand savoir-faire car divers paramètres peuvent influencer la vitesse de refroidissement et donc la structure du ruban. Elle est connue et utilisée industriellement pour la fabrication d'alliages ferromagnétiques et certaines variétés d'alliages d'aluminium.

Deux groupes de recherche ont rapporté travailler sur cette technique. La division recherche et développement de l'entreprise Neomax du groupe Hitachi au Japon (Hirosawa et al., 2006) et le groupe de O. Gutefleisch au laboratoire Leibniz Institute for Solid State and Materials Research à Dresde en Allemagne. Ces derniers ont appliqué cette méthode pour élaborer des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ (O. Gutfleisch et al., 2005; Yan et al., 2005) et $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ (Lyubina et al., 2008; Yan et al., 2008). Trois étapes sont nécessaires : une fusion préalable à arc, l'hypertrempe et enfin un traitement thermique. L'avantage est que la durée de recuit se trouve diminuée autour de 2 h à environ 1000 °C.

La phase α–Fe est également rencontrée dans leurs composés $LaFe_{13-x}Si_x$ mais ils indiquent que le pourcentage est plus faible comparé aux matériaux préparé par fusion à arc et recuit pendant plusieurs jours. Cependant, ils ne donnent pas de valeurs numériques dans la publication (Yan et al., 2005). Il a été constaté aussi que la température de Curie augmente et que l'hystérésis thermique et magnétique est diminuée dans les matériaux hypertrempés pour la même stœchiométrie désiré.

La Figure IV-22 illustre les courbes thermomagnétiques (à gauche) et les isothermes d'aimantation (à droite) tirées des travaux de Yan et al. sur $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$. La température de

transition augmente de 192 K pour le composé élaboré à l'arc et recuit pendant 10 jours à 1000 °C à 210 K pour le composé préparé par hypertrempe. L'hystérésis thermique diminue de 6 à 0.4 K.

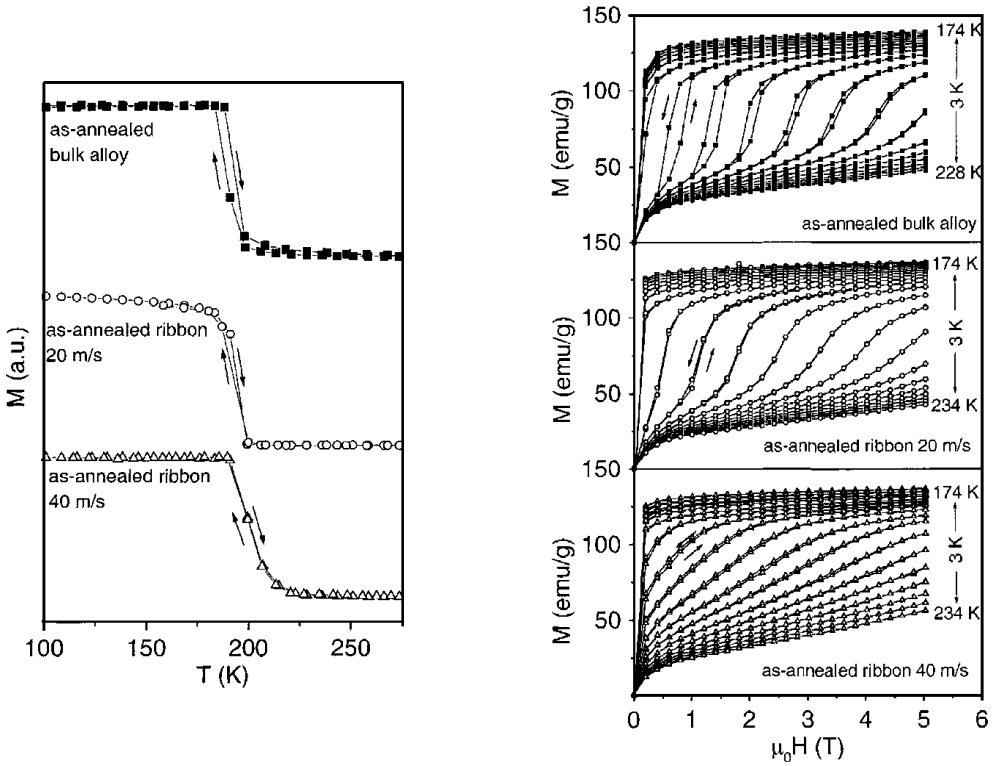



*Figure IV-22 Courbes d'aimantation en fonction de la température sous 0.01 T (gauche) et Isothermes d'aimantation entre 0 et 5 T (droite) pour le composé $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ élaboré par fusion à l'arc avec recuit de 10 jours à 1000 °C et par trempe sur roue à différentes vitesses de refroidissement et recuit 2 h à 1000 °C (Yan et al., 2005).*

L'augmentation de la température de Curie est expliquée sur la base d'une composition en silicium plus proche de celle désirée. En effet, comme on a pu le voir dans les paragraphes précédents, la formation de la phase 1 :13 par fusion suivie d'un traitement thermique est accompagné d'une phase de type α–Fe et d'une phase de type LaFeSi non détectée par rayons X mais visible à la microanalyse X. La stœchiométrie en silicium de ces échantillons est donc plus faible que prévue en raison de la ségrégation du silicium. Dans le cas des échantillons hypertrempés, il y a diminution de cette phase riche en Si en raison d'une microstructure plus homogène donc plus d'atomes de silicium seraient dissouts dans la phase 1:13. Vu que la température de transition augmente avec l'augmentation du taux de silicium cela explique leur observation. Mais comme on l'a vu sur nos composés, cette augmentation de la température de Curie avec le taux de Si est accompagnée d'une diminution de la variation d'entropie. Dans leur

cas, elle passe de 21.1 à 17.8 J/kg.K pour $\mu_0\Delta H = 5T$.

L'avantage de la méthode d'hypertrempe est la diminution de la durée de recuit de quelques jours à quelques heures. Cependant cette technique reste coûteuse et nous semble délicate à mettre en place au vu des très hautes températures à entretenir dans la buse d'injection d'hypertrempe.

### 1.4.b Métallurgie de poudres

La méthode d'élaboration par la métallurgie de poudres est appliqué par l'entreprise Vacuumschmelze pour le composé $La(Fe,Co,Si)_{13}$. Le procédé est le suivant : broyage des poudres de Fe, Si et $LaH_x$ avec des alliages précurseurs La-Fe-Co-Si, compactage du mélange puis recuit autour de 1400 °C pendant quelques heures (4 à 8 h) (Hansen et al., 2009; M. Katter et al., 2009; Matthias Katter et al., 2008). Cette technique à l'avantage d'utiliser les mêmes moyens utilisés pour la fabrication des aimants permanents NdFeB. Cependant, si les composés sont fabriqués rapidement et semblent bien homogènes, on observe toujours une diminution du maximum d'entropie à mesure que le taux de cobalt augmente (Figure IV-23) comme pour la fusion à arc (Cf. Chap.III et (Balli et al., 2007)), ou la trempe sur roue (Lyubina et al., 2008).

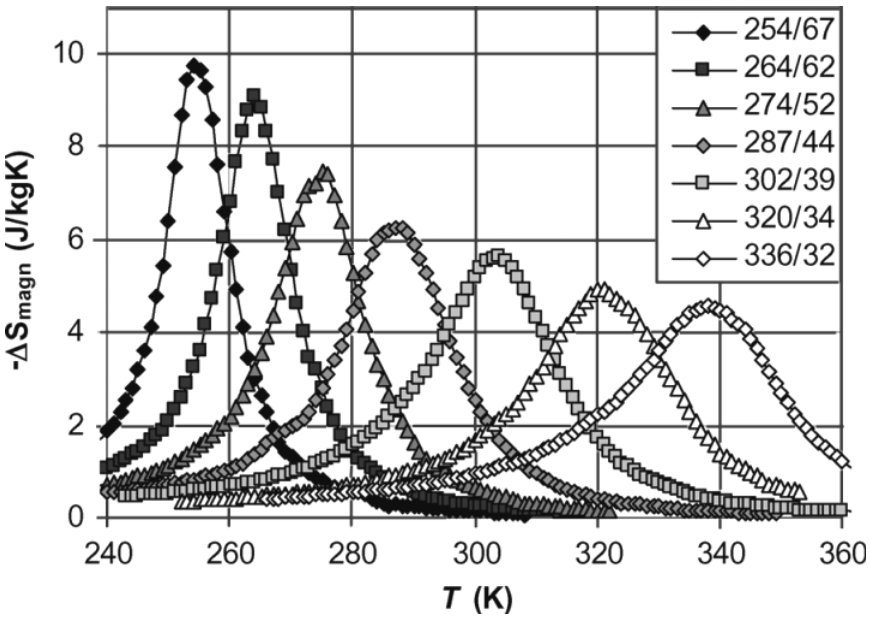



*Figure IV-23 Variation de l'entropie en fonction de la température pour les composés $La(Fe_{0.915-x}Co_xSi_{0.085})_{13}$ avec x = 0.05, 0.058, 0.065, 0.075, 0.087, 0.099 et 0.112 sous champ magnétique de 1.6 T (Matthias Katter et al., 2008).*

# 2. Etudes par diffraction de neutrons

La diffraction des neutrons est une méthode permettant d'analyser la structure d'un composé similairement à la diffraction X. La différence se situe dans la nature de l'interaction du rayonnement avec la matière. Les neutrons du faisceau incident interagissent d'une part avec le moment nucléaire des atomes du système étudié et d'autre part, comme les neutrons portent un spin, ils interagissent avec les sous-couches électroniques non saturées, celles donnant le magnétisme de la matière. On obtient alors des informations sur l'arrangement atomique et magnétique dans la matière.

Comme vu au chapitre 3 les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ cristallisent dans la structure cubique de type $NaZn_{13}$ (groupe d'espace Fm-3c). Dans la structure hypothétique $LaFe_{13}$ les atomes de fer se trouvent sur deux sites différents, soit Fe(I) sur le site 8b (0, 0, 0) et Fe(II) sur le site 96i (0, y, z), dans un rapport de 1:12. Les atomes de lanthane se trouvent sur le site 8a (1/4, 1/4, 1/4) (H. Li et Coey, 1991).

Vu que la variation des propriétés magnétiques des ces composés est directement corrélée à la composition et à l'évolution de la maille cristallographique (distances entre atomes métalliques) il est important de connaître l'évolution de la structure (occupation des sites 96i et 8b, distances interatomiques) dans les systèmes de type $LaFe_{13-x}Si_x$.

Ainsi, nous avons étudié plus finement par diffraction des neutrons 3 types de composés:

- Les composés de bases $LaFe_{13-x}Si_x$ pour lesquels la littérature ne s'accorde pas sur la répartition des atomes de fer et de silicium.
- Les composés $LaFe_{13-x}Si_xH_y$ qui n'ont pas encore été étudiés par diffraction de neutrons
- Les composés $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ qui, non plus, n'ont été étudiés par diffraction neutronique.

L'étude des composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ par diffraction neutronique a été effectuée à l'ambiante et à basse température. L'analyse a été faite selon le schéma suivant : les données à l'ambiante sont d'abord traitées. Si la température est suffisante pour être au dessus de la température de transition du composé, cela permet de s'affranchir des contributions magnétiques et donc de faciliter l'analyse. On détermine ainsi les occupations des sites. Ensuite, en fixant ces occupations dans l'analyse des données à basse température, on affine les moments magnétiques.

Pour chacun des composés, plusieurs hypothèses d'occupation des sites ont été émises puis confirmées ou infirmées par analyse des diagrammes.

Tous les composés analysés par diffraction neutronique sont élaborés par fusion HF suivie de 15 jours de recuit à 1050 °C. On peut remarquer ici que dans le paragraphe 1.2, nous avons établi qu'un recuit plus court (9 jours) conduisait à des échantillons de meilleure qualité et qu'il aurait donc été préférable d'utiliser ce temps de recuit. En réalité, le travail d'optimisation de l'élaboration et l'étude des composés par diffraction de neutrons ont été fait en parallèle. Et il se trouve que le résultat sur la durée de recuit n'avait pas été obtenu à temps pour être appliqué ici.
Deux diffractomètres de neutrons sur poudre on été utilisés, le D20 de l'Institut Laue Langevin à Grenoble e le G41du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay.
Les mesures pour les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ et $LaFe_{13-x}Si_xH$ avec x = 1.3, 1.56 et 1.69 ont été collectées sur l'instrument D20 avec un rayonnement incident de longueur d'onde de $\lambda$ = 2.4189 Å. Elles ont été effectuées entre 2θ = 20° et 140° avec un pas de 0.1° pour des températures comprises entre 50 et 300 K
Pour le composé $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ les mesures ont été collectées sur l'instrument G4.1 avec un rayonnement incident de longueur d'onde de $\lambda$ = 2.4226 Å entre 2θ = 18° et 2θ = 98° avec un pas de 0.1° pour des températures comprises entre 4 K et 309 K.
La contribution magnétique du fer est biensur présente à 300 K ce qui explique pourquoi le pic correspondant à la phase α–Fe est plus intense sur les diffractogrammes neutroniques que sur ceux de rayons X. Nous n'avons pas ajouté dans les affinements de la phase α–Fe « nucléaire » une phase α–Fe « magnétique ». Cela augmente artificiellement le taux de cette phase dans les résultats mais comme la détermination du pourcentage de phases ne nous intéresse pas ici, cela nous a permis de faciliter l'analyse en supprimant une variable d'affinement.

## 2.1. Position de l'atome Si dans les composés $LaFe_{13-x}Si_x$

Dans la structure hypothétique $LaFe_{13}$ les atomes de fer se trouvent sur deux sites différents : les atomes Fe(I) sur le site 8b (0, 0, 0) et les atomes Fe(II) sur le site 96i (0, y, z). Trois hypothèses peuvent donc être formulées sur la position des atomes de silicium dans les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ :

- **Hypothèse 1** : on suppose que le site 8b est entièrement occupé par le silicium et le site 96i est partagé par le fer et par le reste de silicium.
- **Hypothèse 2** : on suppose que les deux sites 8b et 96i sont occupés par Fe et par Si.
- **Hypothèse 3** : on suppose que le site 8b n'est occupé que par Fe et le site 96i est partagé

par Si et par le reste de Fe.

Pour déterminer les positions atomiques et les occupations de sites, la méthode d'affinement de profil a été appliquée sur les diffractogrammes à 300 K. Les figures Figure IV-24 et Figure IV-25 montrent les affinements pour le composé x = 1.69. Les résultats pour les trois hypothèses sont regroupés dans le Tableau IV-7.

Comme on peut le remarquer, les pics sont très larges aux grands angles. Cette moins bonne statistique ne permet pas de faire une observation détaillée d'une coexistence de deux phases – l'une avec une maille plus grande et l'autre plus petite – pour les températures autour de la transition, comme déjà montré par Wang et al. (F. Wang et al., 2003).

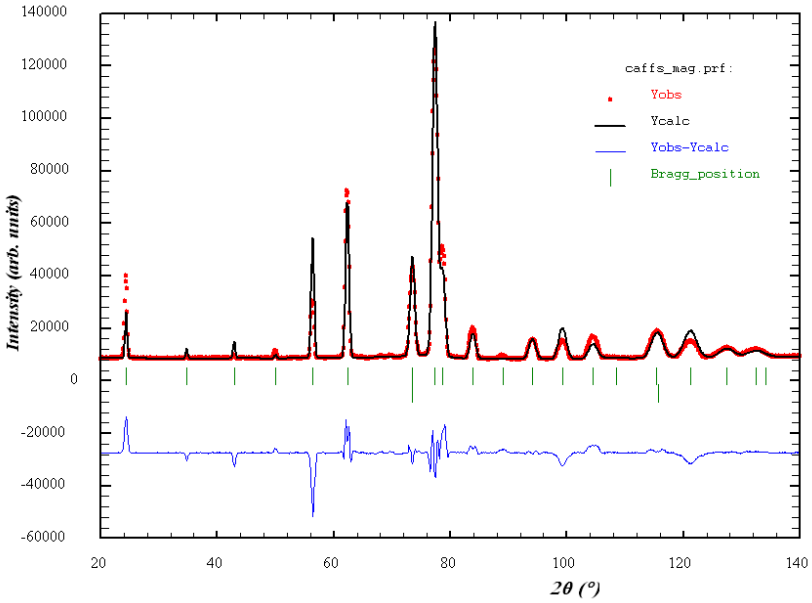



*Figure IV-24 Diagramme de diffraction neutronique sur poudre à 300 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ affiné selon l'hypothèse 1.*

Sur la Figure IV-24 on peut voir qu'il y a une grande différence entre l'intensité observée et celle calculée. L'affinement n'est pas satisfaisant : les facteurs de convergence sont trop élevés. Dans le cadre de cette hypothèse, le taux d'occupation du site 8b a été fixé à 1 pour Si et 0 pour Fe. Le taux d'occupation du site 96i a été défini en concordance avec la stœchiométrie supposée de 11.31 atomes Fe et 1.69 atomes, c'est-à-dire une occupation de 11.31 pour Fe et 0.69 pour Si sur ce site. Après affinement, les valeurs obtenues sont trop éloignées des valeurs attendues donnant une composition incorrecte : 7.3 atomes Fe et 5.7 Si.

La deuxième hypothèse a posé plus de problèmes. Le site 8b doit être occupé à la fois par Fe et Si. Si on part avec des valeurs très aléatoires sur ce site, par exemple si l'on suppose qu'il est occupé ½ par Si et ½ par Fe l'affinement donne des occupations négatives pour Si. En revanche, si l'on suppose qu'il y a très peu de Si sur 8b, l'affinement donne des occupations plausibles (Tableau IV-7). Le diagramme affiné selon l'hypothèse 2 est représenté dans l'annexe C.

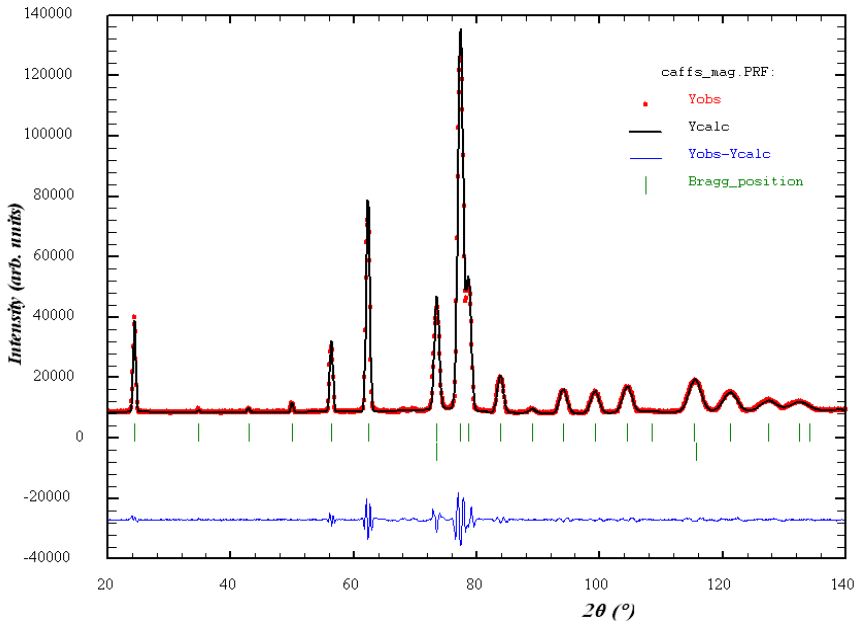



*Figure IV-25 Diagramme de diffraction neutronique pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ à 300 K affiné selon l'hypothèse 3.*

| Paramètres | | | Hypothèse 1<br>8b : Si uniquement | | Hypothèse 2<br>Fe et Si sur 8b et 96i | | Hypothèse 3<br>8b : Fe uniquement | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **a = b = c (Å)** | | | 11.4513 | (0.0003) | 11.4512 | (0.0003) | 11.4512 | (0.0003) |
| **site 96i (0, y, z) y** | | | 0.1782 | (0.0003) | 0.1791 | (0.0001) | 0.1791 | (0.0001) |
| **(Å) z** | | | 0.1171 | (0.0003) | 0.1168 | (0.0001) | 0.1168 | (0.0001) |
| **Occupations** | **8a** | **La** | 1.0 | | 1.0 | | 1.0 | |
| | **8b** | **FeI** | 0.0 | | 0.972 | (0.028) | 1.0 | |
| | | **Si** | 1.0 | | 0.028 | (0.028) | 0.0 | |
| | **96i** | **FeII** | 7.286 | (0.276) | 10.039 | (0.247) | 10.238 | (0.147) |
| | | **Si** | 4.714 | (0.276) | 1.961 | (0.247) | 1.762 | (0.147) |
| **$B_{ov}$ (Å$^2$)** | | | 0.807 | (0.140) | 0.304 | (0.590) | 0.283 | (0.540) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\chi^2$ | 80 | 11.8 | 11.8 |
| $R_B$ ( %) | 19 | 0.787 | 0.787 |
| $R_{wp}$( %) | 25.4 | 10 | 10 |

*Tableau IV-7 Résultats de l'analyse des données de diffraction neutronique à 300 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$. Les valeurs entres parenthèses correspondent aux incertitudes.*

La troisième hypothèse qui suppose que le site 8b est occupé entièrement par Fe donne également un bon résultat. Ceci est visible sur la Figure IV-25 et dans le Tableau IV-7.

Les résultats d'affinement pour les deux dernières hypothèses sont très proches ; les facteurs de convergence sont les mêmes. En revanche, les incertitudes obtenues sur les paramètres affinés (position atomiques) sont plus faibles pour la 3ème hypothèse.
De plus, si l'on compare les résultats des deux derniers affinements, les taux d'occupation obtenus selon l'hypothèse 3 (1 atome La, 11.24 Fe et 1.76 Si) s'approchent plus de la composition nominale $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$. Enfin, il faut remarquer la faible valeur du taux d'occupation de Si sur le site 8b dans l'hypothèse 2 et surtout l'importance relative de son incertitude (100 % de la valeur). Cela met donc un doute sur la réelle présence de silicium sur ce site.

Pour les autres composés étudiés de la même manière (x = 1.3 et x = 1.56), les résultats vont dans le même sens. La conclusion que l'on peut tirer est que le silicium doit se trouver uniquement sur le site 96i.

Notre conclusion est en désaccord avec celle présentée par Wang et al. relative au composé $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ (F. Wang et al., 2003). Ils affirment que les atomes de silicium sont répartis sur les deux sites 8b et 96i. Cependant, des mesures de spectroscopie Mössbauer ont également situé le silicium exclusivement sur le site 96i (Hamdeh et al., 2004). De plus, dans les composés similaires $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$, plusieurs études ont déterminé que l'atome Al se trouve lui aussi uniquement sur le site 96i. Palstra et al. par diffraction de neutron et spectroscopie Mössbauer (Helmholdt et al., 1986; Palstra et al., 1986) et Moze et al. par méthode du temps de vol (Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction) (Moze et al., 1999).

## 2.2. Position de l'atome H dans les composés $LaFe_{13-x}Si_xH_y$

Lors de l'hydruration, la molécule d'hydrogène $H_2$ se dissocie et les atomes d'hydrogène s'installent dans des interstices du réseau métallique. C'est la raison pour laquelle l'hydrogène est appelé élément interstitiel. La diffraction de neutrons permet de distinguer les atomes d'hydrogène

alors qu'ils sont peu visibles pour les rayons X à cause de leurs faible nombre d'électrons. Cela doit donc nous permettre en utilisant la même procédure d'analyse que pour la détermination de la position du silicium de définir sur quel site se place l'atome H.

Plusieurs sites sont susceptibles d'accueillir l'hydrogène : le site 48f (x, ¼, ¼), le site 48e (x, 0, 0), le site 24d (0, ¼, ¼) et le site 24c (1/4, 0, 0). Les sites 48e et 24c ne sont pas considérés car ils sont trop petits pour accueillir l'atome d'hydrogène.
Deux hypothèses ont donc été considérées :

- **Hypothèse a** : les atomes d'hydrogène se placent sur le site 24d
- **Hypothèse b** : les atomes d'hydrogène se placent sur le site 48f

Contrairement au cas précédent, le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$ est toujours ferromagnétique dans la plage de température dans laquelle ont été faites ces mesures de diffraction de neutron. Un cryostat ayant été utilisé, la température maximale a été de 300 K alors que la température de Curie de ce composé est de 330 K. Ainsi, il n'est pas possible de s'affranchir des contributions magnétiques, les occupations et les moments magnétiques ont donc dû êtres affinés en même temps.

Les affinements sont illustrés par la Figure IV-26. Le Tableau IV-8 regroupe les résultats des affinements pour les deux hypothèses.

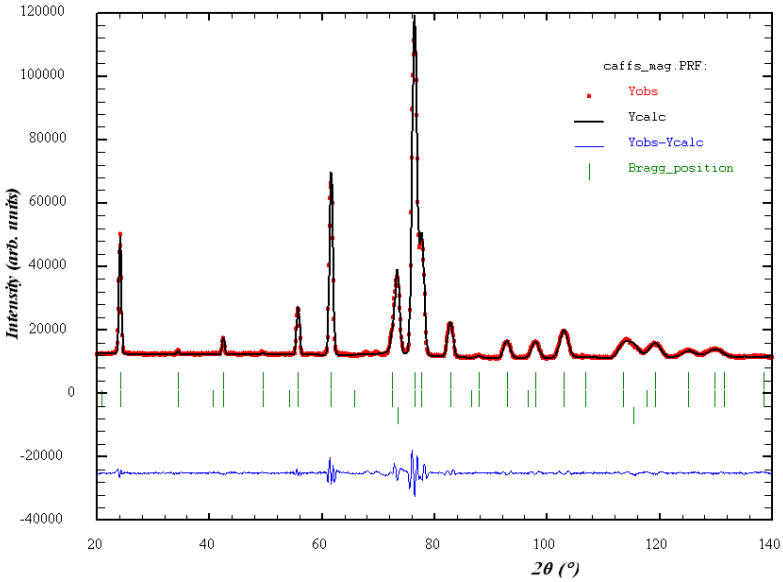



*Figure IV-26 Diagramme de diffraction neutronique à 50 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$ affiné selon l'hypothèse b.*

| | Paramètres | | Hypothèse a H sur 24d | | Hypothèse b H sur 48f | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Param. de maille et coordonnées (Å) | a = b = c | | 11.5712 | (0.0003) | 11.5704 | (0.0003) |
| | 96i (0, y, z) | y | 0.1788 | (0.0001) | 0.1786 | (0.0001) |
| | | z | 0.1152 | (0.0001) | 0.1151 | (0.0001) |
| | 24d ou 48f | (x, ¼, ¼) | 0.0 | | 0.0298 | (0.0025) |
| Occupations | 8a | La | 1.0 | | 1.0 | |
| | 8b | Fe(I) | 1.0 | | 1.0 | |
| | | Si | 0.0 | | 0.0 | |
| | 96i | Fe(II) | 10.530 | (0.166) | 10.488 | (0.159) |
| | | Si | 1.470 | (0.166) | 1.512 | (0.159) |
| | 24d ou 48f | H | 1.274 | (0.058) | 1.569 | (0.079) |
| | μ Fe(I) | | 0.722 | (0.264) | 0.718 | (0.249) |
| | μ Fe(II) | | 1.228 | (0.165) | 1.325 | (0.157) |
| | $B_{ov}$ (Å$^2$) | | **0.998** | **(0.118)** | **0.427** | **(0.137)** |
| | $\chi^2$ | | 7.91 | | 7.33 | |
| | $R_B$ (%) | | 1.49 | | 1.14 | |
| | $R_{wp}$ (%) | | 3.44 | | 3.31 | |
| | $R_m$ (%) | | 1.80 | | 1.80 | |

*Tableau IV-8 Résultats de l'analyse des données de diffraction neutronique à 50 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$. Les valeurs entres parenthèses correspondent aux incertitudes.*

Le site 24d est un site avec des positions fixes (0, ¼, ¼). En revanche le site 48f a une coordonnée variable (x, ¼, ¼). La valeur de cette coordonnée a été déterminée avec x = 0.0298 ± 0.0025. L'incertitude obtenue sur cette valeur est tout à fait physique. Les facteurs de convergence sont légèrement meilleurs pour l'hypothèse b. De plus, si l'on compare l'occupation obtenue avec les deux hypothèses, on remarque que dans le cas où l'hydrogène se situe sur le site 48f la valeur est plus près de la stœchiométrie en hydrogène déterminée par pesage lors de l'hydruration. On à ici 1.512 ± 0.159 atomes d'hydrogène par formule par rapport à 1.45. Enfin, le facteur thermique $B_{ov}$ est très grand avec l'hypothèse a.

Cette expérience de diffraction neutronique permet de conclure que les atomes d'hydrogène occupent l'octaèdre formé par 2 atomes de La et 4 atomes de Fe(II). Plus exactement l'atome interstitiel n'est pas situé sur le site 24d, au barycentre de l'octaèdre, mais sur l'axe La-La à x ± 0.03 Å en dehors du plan défini par les 4 atomes Fe(II), dans la position 48f. La distance entre les plus proches voisins avec H sur les sites 48f de l'octaèdre est de 2 × 0,03 × 11,57 ≈ 0,7 Å, une valeur beaucoup trop faible par rapport aux distances « standards » d(H-H) ~ 2.1 Å trouvées dans des hydrures métalliques (Westlake, 1983). Il en résulte que deux positions voisines du site 48f (x, ¼, ¼) et (-x, ¼, ¼) ne peuvent être occupées simultanément. L'octaèdre peut accueillir un seul atome d'hydrogène. Cela implique que le nombre maximum d'atomes d'hydrogène est de 24 par maille c'est à dire 3 par formule unitaire. Au chapitre III paragraphe 4.3 nous avons annoncé 3.3 atomes d'hydrogène insérés dans $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$, (déterminé par pesage). Soit une erreur de pesage est survenue soit nous devons invoquer l'existence d'une phase riche en lanthane susceptible d'absorber beaucoup d'H (même infime) dans notre échantillon.

Par ailleurs, il a été établi expérimentalement que des éléments à électrons de valence de type p tels que Si, Ge, Al… ne forment pas de liaison chimique directe de type de métallique avec des atomes H dans les hydrures intermétalliques (Rundqvist et al., 1984). Cela signifie qu'en raison de la substitution de Fe(II) par Si, un octaèdre 2La-4Fe(II) qui héberge au moins un atome Si s'oppose à l'occupation du site interstitiel 48f par l'hydrogène. Un simple calcul de statistique mené pour x(Si) = 1.69, établit que les probabilités pour que les 4 atomes Fe(II) formant l'octaèdre partagent 0, 1, 2, 3 ou 4 atomes de silicium sont respectivement de 54.5, 35.7, 8.8, 0.01, et ~ 0,0%. Cela signifie que l'absorption d'hydrogène par $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ devrait être de 1.60 atomes d'hydrogène au maximum par unité de formule (f.u.). Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale (par pesage) de 1.45 at.H/f.u. et la valeur affinée à partir de la diffraction de neutrons de x = 1.51. On peut noter que ces deux dernières valeurs sont en excellent accord avec celle (1.43 at.H/f.u.) déduite en utilisant le volume atomique moyen de l'hydrogène inséré dans un hydrure métallique, une valeur proche de 2.8 $Å^3$, par exemple (Fukai et Gonser, 1993).

La position déterminée pour l'hydrogène est en contraste avec celle trouvée pour l'azote par Moze et al. dans les composés $LaFe_{13-x}Al_xN_y$, à savoir 24d (Moze et al., 1999). Cependant, il est assuré que l'azote, étant un atome plus grand que l'hydrogène, bascule dans le site 24d. En fait la coordination de l'azote pour former un nitrure intermétallique est bien CN 6 en symétrie exclusivement octaédrique. En se basant sur cette position trouvée pour l'azote Fujieda et al. ont cru bon d'affirmer que le l'hydrogène se situe également en 24d (S Fujieda et al., 2008).

## 2.3. Evolution des moments magnétiques avec la température

### 2.3.a $LaFe_{13-x}Si_x$

Après avoir déterminé le taux d'occupation sur un diffractogramme de haute température là où il n'y a plus de contribution magnétique. Les taux d'occupation sont ensuite utilisés comme valeurs fixes pour affiner la structure à basse température. Les deux hypothèses (2 et 3) qui ont donné de bons résultats à haute température ont été considérées, en introduisant la contribution magnétique. Les résultats d'affinement sont donnés au Tableau IV-9, illustrés à la Figure IV-27 pour l'hypothèse 3, et dans l'annexe C pour l'hypothèse 2. Si l'on compare le diagramme de diffraction neutronique pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ à 300 K et 50 K, on observe que la contribution magnétique est principalement visible sur le pic (220).

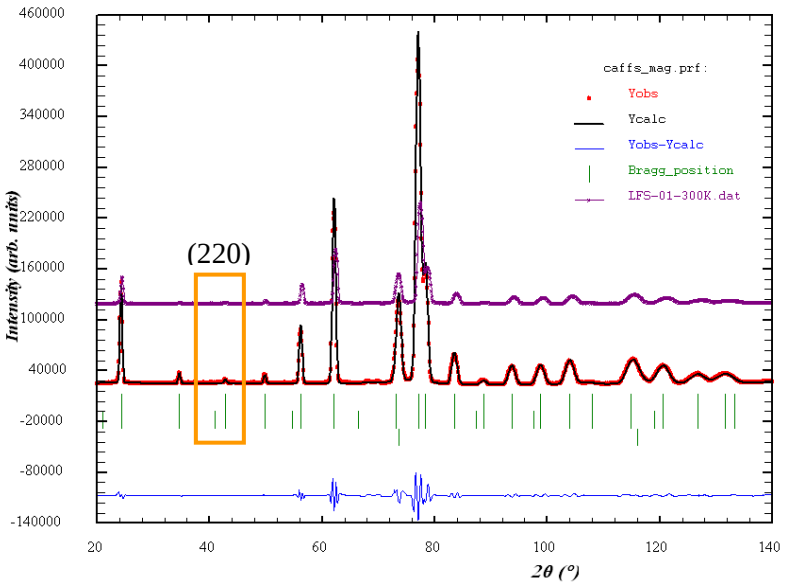



Figure IV-27 Diffractogramme neutronique affiné à 50 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$. Le diagramme à 300 K est rappelé (en violet) pour montrer la contribution magnétique sur (220).

Les valeurs des moments magnétiques sont très proches dans le cas de deux hypothèses que ce soit pour Fe(I) ou pour Fe(II). Mais encore une fois, l'incertitude sur celles de l'hypothèse 3 sont plus faibles ce qui conforte la conclusion du paragraphe 2.1.

| Paramètres | | | Hypothèse 2<br>Fe et Si sur 8b et 96i | | Hypothèse 3<br>8b : Fe uniquement | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a = b = c (Å)** | | | 11.4872 | (0.0003) | 11.4877 | (0.0003) |
| **site 96i (0, y, z) y** | | | 0.1799 | (0.0001) | 0.1799 | (0.0001) |
| **site 96i (0, y, z) z** | | | 0.1166 | (0.0001) | 0.1166 | (0.0001) |
| **Occupations** | **8a** | **La** | 1.0 | | 1.0 | |
| | **8b** | **Fe(I)** | 0.972 | | 1.0 | |
| | | **Si** | 0.028 | | 0.0 | |
| | **96i** | **Fe(II)** | 10.039 | | 10.238 | |
| | | **Si** | 1.961 | | 1.762 | |
| $\mu_{Fe(I)}$ | | | 1.586 | (0.213) | 1.4257 | (0.121) |
| $\mu_{Fe(II)}$ | | | 2.2019 | (0.137) | 2.210 | (0.095) |
| $B_{ov}$ (Å$^2$) | | | 0.176 | (0.096) | 0.210 | (0.082) |
| $\chi^2$ | | | 314 | | 314 | |
| $R_B$ ( %) | | | 0.670 | | 0.713 | |
| $R_{wp}$( %) | | | 9.03 | | 9.04 | |
| $R_m$ ( %) | | | 1.04 | | 1.15 | |

*Tableau IV-9* Résultats de l'analyse des données de diffraction neutronique à 50 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$. Les valeurs entres parenthèses correspondent aux incertitudes.

Le moment magnétique total obtenu est de ~ 24 $\mu_B$/f.u. Ces moments sont à comparer au moment magnétique déduit des mesures d'aimantation à saturation à basse température réalisées sur magnétomètre. La courbe d'aimantation à 4 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ est présentée dans la Figure IV-28. La valeur de l'aimantation à saturation (Ms) à T = 4 K est égale à 23 $\mu_B$/f.u. Ces deux valeurs du moment magnétique sont en très bon accord et du fait que la diffraction des neutrons ne voit pas la polarisation magnétique de la bande de conduction alors que les mesures d'aimantation donnent l'aimantation totale.

L'analyse des diffractogrammes mesurés à plusieurs températures permet de tracer l'évolution des moments magnétiques jusqu'à la transition (Figure IV-29). Les deux moments magnétiques des atomes Fe(I) et Fe(II) plongent simultanément avec le paramètre de maille (Figure IV-32) vers 200 K.

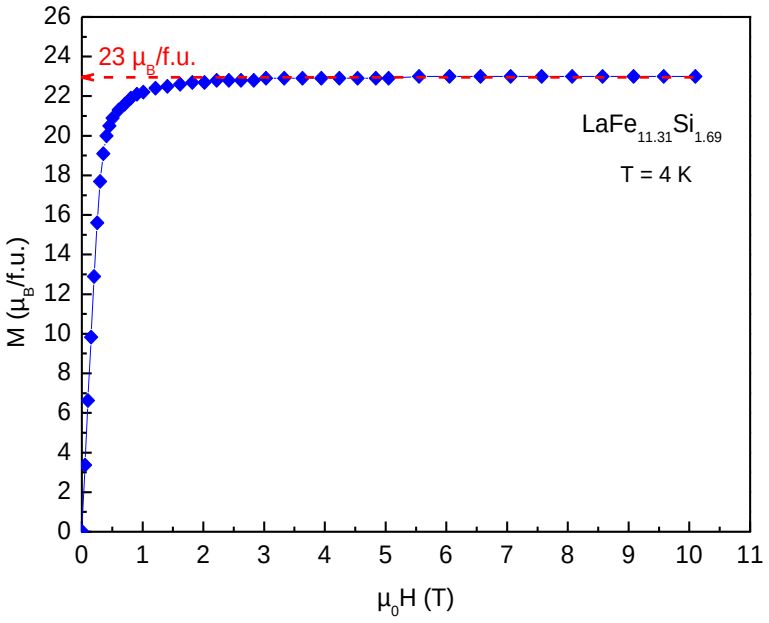



*Figure IV-28 Courbe d'aimantation à 4 K du composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$.*

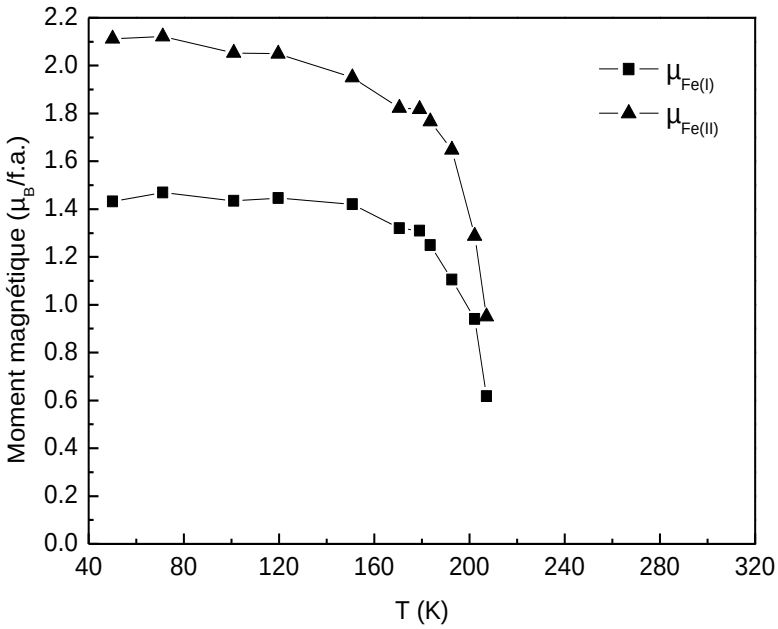



*Figure IV-29 Evolution thermique des moments magnétiques des atomes Fe pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$.*

### 2.3.b $LaFe_{13-x}Si_xH_y$

Comme on l'a mentionné plus haut au paragraphe 2.2, il n'a pas été possible d'effectuer une mesure à une température assez haute pour déterminer d'abord les occupations en s'affranchissant des contributions magnétiques pour fixer ces taux d'occupation pour l'analyse de basse température, afin d'affiner uniquement les moments magnétiques. Cela conduit à des incertitudes trop grandes par rapport à la valeur elle-même, notamment sur $\mu_{Fe(I)}$. On ne peut donc pas vraiment se fier aux valeurs des moments magnétiques obtenus en utilisant la méthode de Rietveld.

Le programme MXD a donc été utilisé pour traiter les données de diffraction neutronique à basse température dans le but d'obtenir des valeurs plus précises pour les moments magnétiques portés par Fe. Ce programme se base sur les intensités intégrées des pics de Bragg (voir chapitre II).

Pour le traitement des données avec MXD, on a gardé l'hypothèse b avec les taux d'occupation des sites 8a, 8b et 96i fixés par la valeur de la composition nominale. Les positions atomiques, le taux d'occupation de l'hydrogène sur le site 48f, le facteur de température et les moments magnétiques sont affinés sur chaque atome. Les résultats sont donnés au Tableau IV-10.

| **Paramètres** | | | **Hypothèse b H sur 48f** | |
|---|---|---|---|---|
| **a = b = c (Å)** | | | 11.5704 | (0.0001) |
| **FeSi site 96i (0, y, z)** | | **y** | 0.1791 | (0.0001) |
| | | **z** | 0.1152 | (0.0001) |
| **H site 48f (x, 1/4, 1/4)** | | | 0.0300 | (0.0020) |
| **Occupations** | **8a** | **La** | 1.0 | |
| | **8b** | **FeI** | 1.0 | |
| | **96i** | **FeII** | 10.31 | |
| | | **Si** | 1.69 | |
| | **48f** | **H** | 1.51 | (0.07) |
| **μ [FeI]** | | | 1.61 | (0.13) |
| **μ [FeII]** | | | 1.71 | (0.13) |
| **$B_{ov}$ (Å$^2$) métal** | | | 0.16 | (0.25) |
| **$B_{ov}$ (Å$^2$) hydrogène** | | | 3.5 | (2.0) |

*Tableau IV-10 Analyse des données de diffraction neutronique à 50 K pour $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H$ avec le programme MXD. Les valeurs entres parenthèses correspondent aux incertitudes.*

La valeur obtenue pour l'occupation de l'hydrogène (1.51) est en excellent accord avec celle déterminée lors de la préparation de l'hydrure par pesée (1.45). La valeur des moments magnétiques obtenus est plus correcte que celle venant de la méthode Rietveld. L'aimantation totale est de 21 $\mu_B$/f.u. Elle est aussi en accord avec celle déduite des mesures magnétiques (Figure IV-30) soit 23.8 $\mu_B$/f.u. Comme cela a été dit plus haut, il n'est pas anormal qu'il y ait un petit écart entre les valeurs obtenues par ces deux techniques expérimentales. Si on s'en tient aux valeurs brutes comparées ici, cela indiquerait que la somme de la polarisation des électrons de conduction (ne portant pas à diffraction) serait de 3 $\mu_B$/f.u environ (soit 0.25 $\mu_B$ par atome de fer en moyenne, comme pour α-Fe), une valeur qui reste dans la barre d'erreur expérimentale.

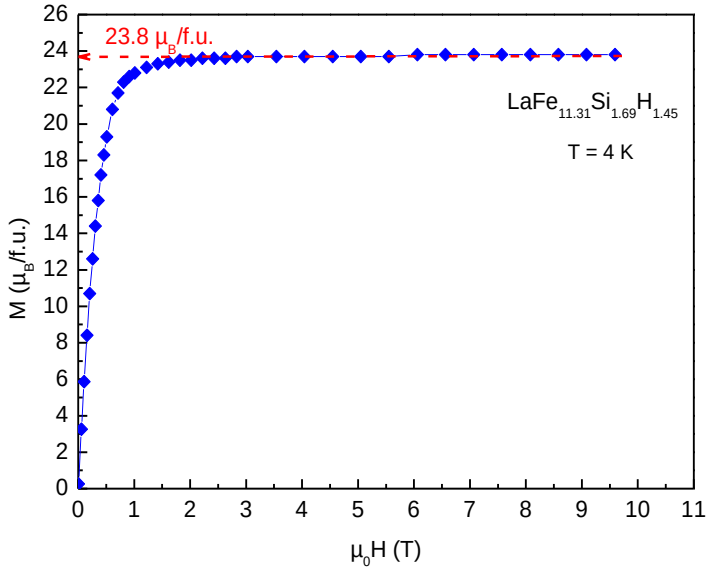



*Figure IV-30 Courbe d'aimantation à 4 K du composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$.*

Toutefois, ce point est en cours d'être être clarifié au moyen de techniques supplémentaires, comme la spectroscopie Mössbauer et les calculs de structure de bande.

## 2.4. Evolution des distances interatomiques avec la température

### 2.4.a $LaFe_{13-x}Si_x$

Un atome Fe(I) et les 24 atomes Fe(II) qui l'entourent forment un cluster icosaédrique. Une maille contient 8 clusters et le paramètre de maille est deux fois la plus courte distance Fe(I)-Fe(I). Les sites Fe(II) ont 1 atome Fe(I) et 9 atomes Fe(II) comme plus proches voisins. Dans la Figure IV-31, qui a déjà illustré le chapitre 3, les quatre plus courtes distances Fe(II)-Fe(II) sont rapportées et dénommées d1 et d2 intra-cluster et d3 et d4 inter-cluster.

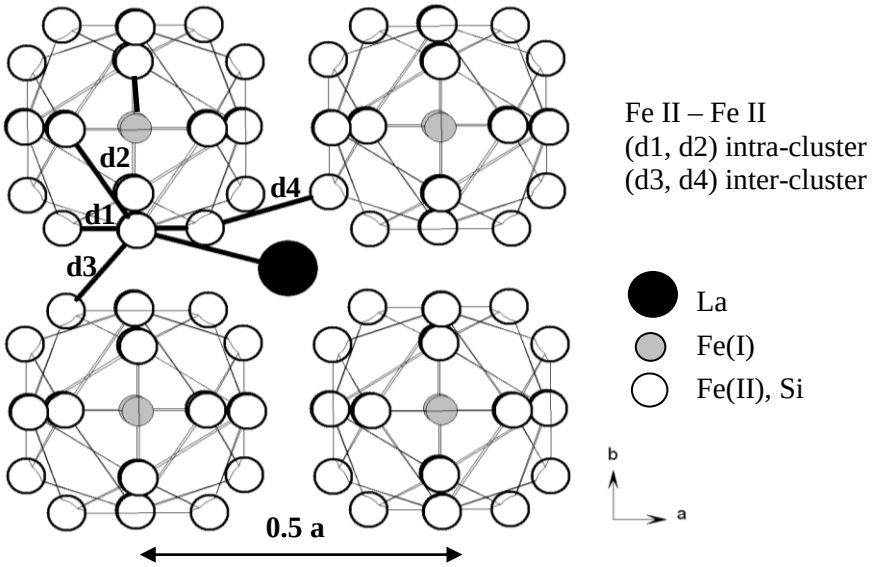



*Figure IV-31 Projection (0, 0, 1) d'une partie de la cellule élémentaire.*

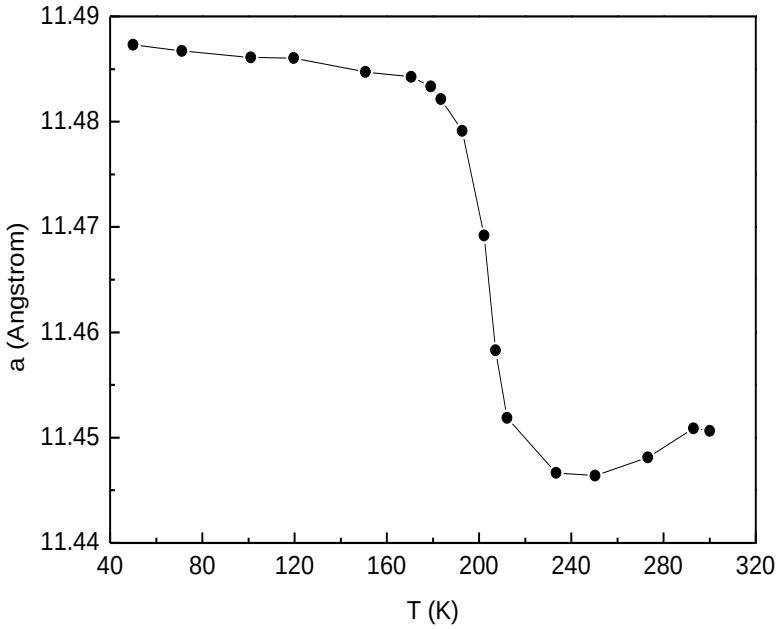



*Figure IV-32 Evolution du paramètre de maille avec la température pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$. La distance interatomique Fe(I)-Fe(I) est égale à a/2.*

L'analyse des diffractogrammes obtenus entre 50 et 300 K a permis de tracer les variations thermiques du paramètre de maille (Figure IV-32).

A 300 K, le paramètre a est égal à 11.4512 ± 0.0003 Å pour le composé x = 1.69, en très bon accord avec celui déterminé par diffraction X à température ambiante (11.4513 ± 0.0004 Å).

Le fort effet magnéto-volumique à la température de transition magnétique ($T_C$) est clairement mise en évidence. De 250 à 300 K environ, on observe une dilatation thermique linéaire du volume de la maille. La valeur à 250 K représente un minimum du volume. En dessous de 250 K, les corrélations magnétiques induisent une compensation de cette dilatation thermique puis une augmentation du volume par effet magnétostrictif jusqu'au saut à la température de transition. L'effet « invar » qui est la compensation quasi exacte de la dilatation thermique par l'effet magnétostrictif invoqué pour les composés $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ par Wang et al. sur la plage 210-250 K (F. Wang et al., 2003) est pour nos composés beaucoup moins net à moins qu'il ne soit réduit sur la plage 233-250 K. Des mesures plus fines en température auraient pu nous donner une information plus précise sur la variation thermique du volume de la maille et des moments magnétiques. Il se peut également que le gradient thermique dans notre échantillon soit suffisamment important pour « gommer » partiellement le caractère plus ou moins abrupt de la transition.

La détermination du paramètre de maille et des positions atomiques à partir des diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à plusieurs températures nous permet d'établir l'évolution des distances interatomiques.

La Figure IV-33 compare le comportement des distances interatomiques en fonction de la température dans les composés $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ et $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$. Les distances interatomiques La-Fe(II) et Fe(I)-Fe(II) sont rapportées dans la figure de gauche et les distances Fe(II)-Fe(II) dans la figure de droite. Comme le montre la Figure IV-31, les distances Fe(II)-Fe(II) sont des deux types: intra-cluster (d1, d2) et inter-cluster (d3, d4). Les distances inter-cluster Fe(II)-Fe(II) sont plus petites que celles intra-cluster. Il est intéressant de noter qu'aussi bien les distances Fe(I)-Fe(II) que Fe(II)-Fe(II) (d4) sont plus courtes que ce qui est mesuré dans α-Fe. Les distances Fe(II)-Fe(II) (d3) sont trouvées similaires à celle de α-Fe (~ 2,48 Å) (Néel, 1978). À la température de transition du composé (~ 200 K), une nette diminution est observée pour la plupart des distances Fe-Fe. Les plus fortes décroissances sont observées pour Fe(I)-Fe(II) et Fe(II)-Fe(II) (d2).

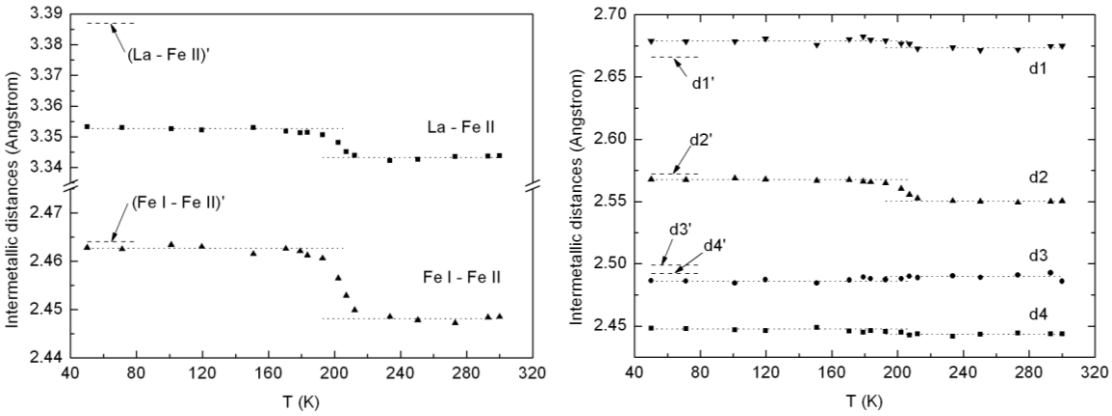



*Figure IV-33 Evolution des distances interatomiques pour $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$: La-Fe(II) et Fe(I)-Fe(II) à gauche et Fe(II)-Fe(II) à droite. Les distances correspondantes (d1', d2', etc…) pour $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ $H_{1.45}$ sont indiquées à 50 K.*

Les analyses initiées par Fukamichi et al. sur les composés $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$ amorphe (Fukamichi et al., 1997) et ensuite sur les composés cristallisés (S Fujieda et al., 2001; Fujita et al., 2001), ont montré que l'arrangement icosaédrique des atomes Fe généralement rencontrés dans les composées $La(Fe_xX_{1-x})_{13}$ riches en Fe remplissent assez bien les conditions pour la dépolarisation magnétique de fer, un phénomène déjà rencontré dans le cas de la transition de α-Fe à γ-Fe où les atomes sont plus étroitement agencés. En effet, la configuration des plus proches voisins dans les clusters est très similaire à celle de γ-Fe.

La configuration atomique Fe(II) forme un volume plus grand que celle de Fe(I) ($V_{FeII}>V_{FeI}$) et cela mène à un moment magnétique Fe(II) (2,2 $\mu_B$) supérieur à celui de Fe(I) (1,42 $\mu_B$). Les distances interatomiques Fe-Fe sont très proches de la distance critique de la compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétique.

La transition de 1$^{er}$ ordre observée dans les composé $LaFe_{13-x}Si_x$ peux être expliquée par la disparition du moment magnétique μFe(I) déjà signalée par Cheng et al., conséquence de la diminution du paramètre de la maille et donc des distances entre les atomes Fe(I)-Fe(II) (Cheng et al., 2004). Ces distances deviennent beaucoup plus faibles que celle de α-Fe (~ 2,48 Å) comme on le remarque sur la Figure IV-33.

Dans l'icosaèdre, les distances Fe(II)-Fe(II) d1et d2 sont supérieures à la distance α-Fe. Selon le critère de Néel-Slater (Helmholdt et al., 1986) leurs interactions sont de type ferromagnétique. Par contre, les distances inter-cluster Fe(II)-Fe(II) d3 et d4 sont inferieures à la distance α-Fe. Toujours selon le même critère, tous ces chemins d'interaction supportent des

signes opposés en terme de forces d'échange, ici de type ferromagnétique (globalement), avec une potentialité d'apparition de l'antiferromagnétisme, que l'on trouve effectivement dans certains des composés $LaFe_{13-x}Al_x$ (Fukamichi et al., 1997).

Au dessus de la température de transition, l'ordre magnétique du sous-réseau Fe(I) disparaît définitivement, ce qui restreindrait encore les chemins de couplages ferromagnétiques à longue distance. Les forces d'échange faibles voire négatives pour certaines et le moment magnétique plutôt faible sur Fe(I) conduit à une température de transition basse (autour de 200 K) malgré la proportion importante d'atome de fer dans la maille.

### 2.4.b $LaFe_{13-x}SixH_y$

La transition magnétique étant à trop haute température par rapport au dispositif expérimental mis à disposition (vers 330 K), cela nous a empêché de tracer l'évolution des distances interatomiques en fonction de la température autour de la transition comme pour le composé non hydruré. Seul le niveau de ces distances interatomiques à 50 K a été tracé sur la Figure IV-33 pour ne pas la surcharger.

Par l'insertion de l'hydrogène toutes les distances interatomiques augmentent, à l'exception de d1. Les plus fortes augmentations sont observées pour La-Fe(II) et pour la distance inter-cluster Fe(II)-Fe(II) d4, correspondant ainsi mieux à ce que l'on trouve dans α-Fe.
On obtient ainsi une modification des interactions d'échange, conduisant à l'augmentation de $T_C$ jusqu'à près de 330 K. Cependant, dans $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$, la distance Fe(I)-Fe(II) reste encore un peu inférieure à ce que l'on trouve dans α-Fe. Cette augmentation des distances interatomiques est appelée effet de pression négative. Cet effet de pression négative induite par l'insertion d'un élément léger interstitiel pourrait être rendue plus efficace, en termes d'augmentation de $T_C$, en utilisant le carbone ou l'azote au lieu de H, en raison de leur taille beaucoup plus grande.

Les résultats présentés ici ont fait l'objet d'une publication dans Journal of Alloys and Compounds (Rosca et al., 2009).

## 2.5. Le composé $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$

L'insertion de Co dans le composé $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ a permis de modifier la température de Curie, la forme de la transition, mais a également diminué la variation d'entropie (cf. Chap. III). Pour tenter d'en comprendre les causes, nous avons étudié ces composés par diffraction de

neutrons. Plusieurs échantillons ont été analysés balayant la gamme de $La(FeSi)_{13}$ à $La(FeCo)_{13}$. Ces mesures ont été faites avec le diffractomètre G4.1 du LLB. L'ouverture angulaire de ce diffractomètre est plus petite que celle de D20 à l'ILL mais avec une meilleure résolution aux faibles angles ($2\theta < 60°$). Les mesures sont donc effectuées entre $2\theta = 18°$ et $2\theta = 98°$ avec un pas de 0.1° pour des températures comprises entre 4 K et 309 K, le diffractomètre étant équipé d'un cryo-four.

Le but de ces mesures a été de déterminer la distribution et la position atomique des atomes de cobalt et les moments magnétiques globaux. La même démarche que pour les deux composés précédents a été suivie. Un exemple de résultat obtenu est présenté ici pour le composé $LaFe_{10.9}Co_{0.8}Si_{1.3}$ dans la Figure IV-34 et les Tableau IV-11 et Tableau IV-12.

Le cobalt comme le silicium peut se trouver soit sur les deux sites du fer 8b et 96i (hypothèse i) soit uniquement sur le site 96i (hypothèse ii).
Pour affiner les occupations sur le site 96i, vu la présence de trois éléments (Fe, Co et Si), nous avons été obligés de fixer le silicium à la valeur donnée par la stœchiométrie et affiner uniquement les occupations de Fe et Co. Le programme FullProf ne permettant pas d'avoir trois variables corrélées, avec la contrainte sur Si, les affinements réalisés sur les données enregistrées à 309 K sont bons (Tableau IV-11) mais aucune des deux hypothèses ne se détache contrairement à ce qui avait été le cas pour les composés sans cobalt. Cela ne nous permet pas de favoriser l'une par rapport à l'autre. Pour l'analyse des diffractogrammes à basse température, le faible nombre de raies, malgré leur finesse, a rendu difficile l'affinement. Le moment magnétique du fer et celui du cobalt étant assez voisins, affiner des valeurs distinctes pour les deux atomes a conduit systématiquement à une divergence. Nous avons donc fixé les moments de Fe et Co à des valeurs égales. Avec cette contrainte, l'affinement est correct pour les deux hypothèses (Figure IV-34 et Tableau IV-12). Cependant, le moment magnétique total obtenu par l'hypothèse i est de 30.2 $\mu_B$/f.u. alors que celui pour l'hypothèse ii est de 24.9 $\mu_B$/f.u. Ce dernier résultat est bien plus proche de ce qui est donné par mesures magnétiques, c'est-à-dire 25.2 $\mu_B$/f.u. Cela pourrait être un argument en faveur de l'hypothèse ii mais, compte tenu des contraintes fortes qui ont du être faites sur ces affinements et de la faible différence entre les résultats selon les deux hypothèses, on ne peut pas trancher clairement. Une analyse plus fine de ces données expérimentale doit être faite, notamment en essayant avec le programme MXD comme nous l'avons fait pour les hydrures. Des mesures complémentaires par spectrométrie Mössbauer pourraient également permettre d'aider à affiner ces derniers résultats.

| Paramètres | | | Hypothèse i<br>Fe et Co sur 8b et 96i | | Hypothèse ii<br>8b : Fe uniquement | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a = b = c (Å)** | | | 11.4696 | (0.0002) | 11.4696 | (0.0002) |
| **site 96i (0, y, z) y** | | | 0.1793 | (0.0002) | 0.1794 | (0.0002) |
| | **(Å)** | **z** | 0.1170 | (0.0003) | 0.1171 | (0.0003) |
| **Occupations** | **8a** | **La** | 1.0 | | 1.0 | |
| | **8b** | **Fe(I)** | 0.903 | (0.021) | 1.0 | |
| | | **Co** | 0.097 | (0.021) | 0.0 | |
| | **96i** | **Fe(II)** | 9.887 | (0.148) | 9.952 | (0.153) |
| | | **Co** | 0.813 | (0.148) | 0.748 | (0.153) |
| | | **Si** | 1.3 | | 1.3 | |
| **$B_{ov}$ (Å$^2$)** | | | 0.267 | (0.144) | 0.417 | (0.143) |
| **$\chi^2$** | | | 74.6 | | 77.1 | |
| **$R_B$ ( %)** | | | 1.78 | | 2.97 | |
| **$R_{wp}$( %)** | | | 12.0 | | 12.2 | |

*Tableau IV-11* Résultats de l'analyse des données de diffraction neutronique à 309 K pour le composé $LaFe_{10.9}Co_{0.8}Si_{1.3}$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux incertitudes.

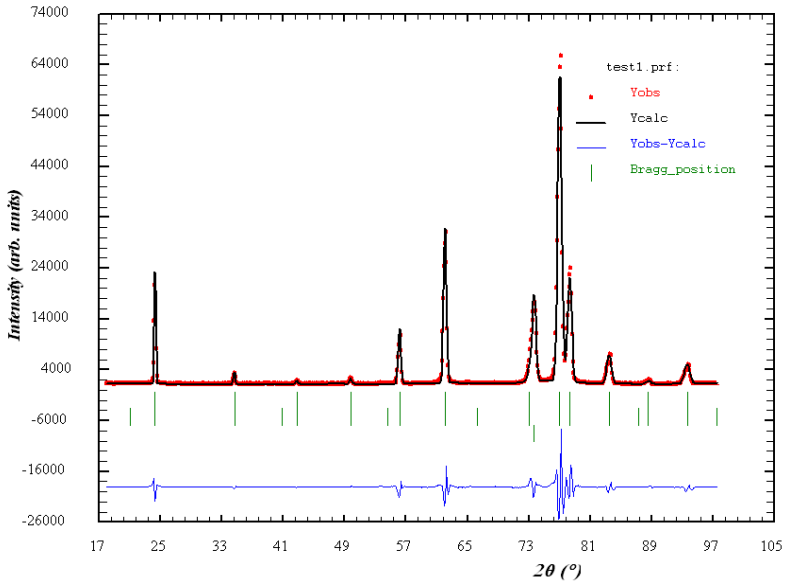



*Figure IV-34 Diagramme de diffraction neutronique affiné à 4 K pour $LaFe_{10.9}Co_{0.8}Si_{1.3}$.*

| Paramètres | | | Hypothèse i<br>Fe et Co sur 8b et 96i | | Hypothèse ii<br>8b : Fe uniquement | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a = b = c (Å)** | | | 11.5077 | (0.0001) | 11.5078 | (0.0001) |
| **site 96i (0, y, z)** | | **y** | 0.1801 | (0.0002) | 0.1800 | (0.0002) |
| | **(Å)** | **z** | 0.1170 | (0.0003) | 0.1167 | (0.0003) |
| **Occupations** | **8a** | **La** | 1.0 | | 1.0 | |
| | **8b** | **Fe(I)** | 0.903 | | 1.0 | |
| | | **Co** | 0.097 | | 0.0 | |
| | **96i** | **Fe(II)** | 9.887 | | 9.952 | |
| | | **Co** | 0.813 | | 0.748 | |
| | | **Si** | 1.3 | | 1.3 | |
| **μ Fe(I) et Co(I)** | | | 1.643 | (0.166) | 1.148 | (0.167) |
| **μ Fe(II) et Co(II)** | | | 2.669 | (0.098) | 2.220 | (0.086) |
| **$B_{ov}$ (Å$^2$)** | | | 0.067 | (0.044) | 0.047 | (0.043) |
| **$\chi^2$** | | | 66.8 | | 68 | |
| **$R_B$ ( %)** | | | 2.31 | | 3.15 | |
| **$R_{wp}$( %)** | | | 16.8 | | 17.1 | |
| **$R_M$ ( %)** | | | 2.86 | | 3.97 | |

*Tableau IV-12 Résultats de l'analyse des données de diffraction neutronique à 4 K pour le composé $LaFe_{10.9}Co_{0.8}Si_{1.3}$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux incertitudes.*

# 3. Conclusions

Une alternative à l'élaboration par fusion à arc qui est largement pratiquée par ailleurs, a été étudiée ici. Les caractérisations structurale, magnétique et magnétocalorique etc, d'échantillons synthétisés par induction HF démontrent que l'on peut obtenir des matériaux plus homogènes et plus performants. La quantité d'impureté de type α-Fe(Si) diminue et l'absence de croûte démixée en surface des lingots difficiles à homogénéiser, conduisent à ce que la variation globale de l'entropie ΔS à la transition est plus élevée.

L'optimisation du procédé par voie HF permet alors de réduire notablement la durée du temps de recuit, tout en délivrant des matériaux plus purs. Nous avons réussi à gagner 6 jours sur les 15 jours de recuit effectués précédemment.

La synthèse des éléments avec le four HF suivit de 4 h. de recuit « in situ » en creuset

froid donne des résultats très probants au plan structural, mais l'effet magnétocalorique est diminué. Cependant, cette voie est à approfondir car elle doit permettre de fabriquer beaucoup plus rapidement de bons échantillons, en laboratoire.

Les expériences de diffraction de neutrons apportent un éclairage sur la distribution des éléments Fe, Co, Si et H sur les différents sites cristallographiques de la maille. Les atomes de silicium ne se substituent qu'aux sites 96i. Dans l'hydrure, les atomes d'hydrogène n'occupent que la position interstitielle 48f. En revanche, la répartition effective du cobalt entre les deux sites du fer 96i et 8b n'a pas pu être déterminée avec précision.

Des expériences de diffraction de neutrons à température variable ont permis de bien quantifier le fort effet magnéto-volumique à la température de transition magnétique avec l'évolution différentiée des distances interatomiques. Certaines de ces distances se révèlent « anormalement » courtes par rapport à la référence directe α-Fe. Cela a pour effet d'induire une température de Curie très faible malgré la très forte proportion de fer, un phénomène qui résulterait à la fois d'intégrales d'échange interatomiques faibles voir opposées en signe et de la réduction de la polarisation magnétique 3d par fort recouvrement orbital Fe-Fe. Si la somme des moments magnétiques du fer obtenue par diffraction de neutrons est en bon accord avec celle des mesures d'aimantation, le moment de Fe(8b) est trouvé nettement plus faible que celui de Fe(96i), en accord avec les volumes atomiques respectifs des sites.

L'augmentation de certaines distances interatomiques avec l'insertion de l'hydrogène (voir C ou N) conduit à limiter partiellement ces deux effets réducteurs et induit une nette augmentation de $T_C$.

# 4. Bibliographie

Balli, M., Fruchart, D., et Gignoux, D., 2007, Optimization of La(Fe,Co)13−xSix based compounds for magnetic refrigeration: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 19 (23), p. 236230 -236237.

Cheng, Z., Di, N., Li, Q., Kou, Z., Luo Z., M., Wang, G., Hu, F., et Shen, B., 2004, Mössbauer effect probe of field-induced magnetic phase transition in LaFe13-xSix intermetallic compounds: Applied Physics Letters, v. 85, no. 10, p. 1745 -1747.

Fjellvåg, H., Kjekshus, A., Zach, R., et Zieba, A., 1989, Mn1-t(Ti0.50V0.50)tAs; diluted manganese monoarsenide with zero overall chemical pressure: Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 50, no. 2, p. 187-195.

Fujieda, S., Fujita, A., Fukamichi, K., Yamaguchi, Y., et Ohoyama, K., 2008, Neutron Diffraction and Isotropic Volume Expansion Caused by Deuterium Absorption into La(Fe0:88Si0:12)13: Journal of the Physical Society of Japan, v. 77, no. 7, p. 074722 - 074729.

Fujieda, S., Fujita, A., Fukamichi, K., Yamazaki, Y., et Iijima, Y., 2001, Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagneticLa(Fe0.88Si0.12)13Hy compounds: Applied Physics Letters, v. 79, no. 5, p. 653 -655.

Fujita, A., Fujieda, S., et Fukamichi, K., 2001, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in La(FexSi1-x)13 compounds: Phys. Rev. B, v. 65, p. 014410 -014416.

Fukai, Y., et Gonser, U., 1993, The Metal-Hydrogen System: Springer, Berlin.

Fukamichi, K., Chiang, T.H., et Goto, T., 1997, Pressure effect on the magnetic properties of amorphous La(FexAl1-x)13 alloys composed of icosahedral clusters: Journal of physics. Condensed matter, v. 9, no. 28, p. 6069-6083.

Gutfleisch, O., Yan, A., et Müller, K., 2005, Large magnetocaloric effect in melt-spun LaFe13-xSix: Journal Applied Physics, v. 97, p. 10M305.

Hamdeh, H.H., Al-Ghanem, H., Hikal, W.M., Taher, S.M., Ho, J.C., Anh, D.T.K., Thuy, N.P., Duc, N.H., et Thang, P.D., 2004, Mössbauer spectroscopic evaluation of chemical and electronic distributions in La(Fe0.81Si0.19)13: Journal of Magnetism and Magnetic

Materials, v. 269, no. 3, p. 404 -409.

Hansen, B., Katter, M., Theil Kuhn, L., Bahl, C., Smith, A., et Ancona-Torres, C., 2009, Characterization study of a plate of the magnetocaloric material La(Fe,Co,Si)13, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

Helmholdt, R., Palstra, T., Nieuwenhuys, G., Mydosh, J., van der Kraan, A., et Buschow, K., 1986, Magnetic properties of La(FexAl1-x)13 determined via neutron scattering and Mössbauer spectroscopy: Phys. Rev. B, v. 34, no. 1, p. 169 -1473.

Hirosawa, S., Tomizawa, H., et Bekki, K., 2006, Rapidly solidified La(Fe1-xSix)13 alloys and their magetocaloric proprties: IEEE Transactions on Magnetics, v. 42, no. 10, p. 3608 - 30610.

Katter, M., Zellmann, V., Reppel, G., et Uestuener, K., 2009, Magnetocaloric and Mechanical Properties of Reactively Sintered La(Fe,Co,Si)13, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

Katter, M., Zellmann, V., Reppel, G.W., et Uestuener, K., 2008, Magnetocaloric Properties of La(Fe,Co,Si)13 Bulk Material Prepared by Powder Metallyrgy: IEEE Transactions on Magnetics, v. 44, p. 3044-3047.

Li, H., et Coey, J., 1991, Magnetic properties of ternary rare-earth transition-metal compounds, *dans* Handbook of Magnetic Materials, Elsevier, p. 1-83.

Lyubina, J., Gutfleisch, O., Kuz'min, M.D., et Richter, M., 2008, La(Fe,Si)13-based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 320, no. 18, p. 2252 -2258.

Moze, O., Kockelmann, W., Liu, J.P., de Boer, F.R., et Buschow, K.H.J., 1999, Structure and preferred site occupation of N in the compound LaFe11Al2 after nitrogenation: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 195, no. 2, p. 391 -395.

Néel, L., 1978, Œuvres scientifiques: Paris.

Palstra, T., Nieuwenhuys, G., Mydosh, J., Helmholdt, R., et Buschow, K., 1986, Neutron diffraction and magnetostriction of cubic La(Fe x Alloys 1 - x) 13 intermetallic compounds: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 54-57, p. 995-996.

Raghavan, V., 2001, La-Fe-Si (Iron - Lanthanun - Silicon): Journal of Phase Equilibria, v. 22, p. 158-159.

Raj Kumar, D., Manivel Raja, M., Gopalan, R., Sambasiva Rao, A., et Chandrasekaran, V., 2009, Effect of Fe-substitution on microstructure, hysteresis behaviour and magnetocaloric effect in Gd5Si2Ge2 Alloys: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, no. 9, p. 1300-1305.

Rocco, D., Gama, S., Coelho, A., et Persiano, A., 2009, On the existence of a ternary liquid miscibility gap and phase relations in the Fe-rich corner of the La-Fe-Si system, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

Rosca, M., Balli, M., Fruchart, D., Gignoux, D., Hlil, E.K., Miraglia, S., Ouladdiaf, B., Wolfers, P., Neutron diffraction study of $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ and $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$ compounds, Journal of Alloys and Compounds, v. 490, no. 1-2, p. 50-55.

Rundqvist, S., Tellgren, R., et Andersson, Y., 1984, Hydrogen and deuterium in transition metal-p element compounds: Crystal chemical aspects of interstitial solid solubility and hydride phase formation: Journal of the Less Common Metals, v. 101, p. 145-168.

Wang, F., jun Wang, G., xia Hu, F., Kurbakov, A., gen Shen, B., et hua Cheng, Z., 2003, Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound LaFe 11.4 Si 1.6 : a neutron diffraction study: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 15, no. 30, p. 5269.

Westlake, D., 1983, Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations: Journal of the Less Common Metals, v. 90, no. 2, p. 251 -273.

Yan, A., Müller, K., et Gutfleisch, O., 2008, Magnetocaloric effect in LaFe11.8-xCoxSi1.2 melt-spun ribbons: Journal of Alloys and Compounds, v. 450, no. 1-2, p. 18 -21.

Yan, A., Müller, K., et Gutfleisch, O., 2005, Structure and magnetic entropy change of melt-spun LaFe11.57Si1.43 ribbons: Journal Applied Physics, v. 97, p. 036102.

Zhang, X.X., Wen, G.H., Wang F. W., Wang, W.H., Yu, C.H., et Wu, G.H., 2000, Magnetic entropy change in Fe-based compound LaFe10.6Si2.4: Applied Physics Letters, v. 77, no. 19, p. 3072 -3074.

# Chapitre V.

# Du matériau magnétocalorique à l'élément de démonstration

Le travail présenté dans les chapitres III et IV nous a donné de bonnes connaissances théoriques et pratiques sur la famille de composés $LaFe_{13-x}Si_x$. L'étape suivante présentée dans ce chapitre consiste à développer, à plus grande échelle, les avancées réalisées au laboratoire sur les composés les plus aptes à un déploiement effectif de la réfrigération magnétique.

Chapitre V. **Du matériau magnétocalorique à l'élément de démonstration.....169**

1. Elaboration de composés $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ à grande échelle ..... 171
   *1.1. Contexte du travail..... 171*
   *1.2. Procédé d'élaboration ..... 171*
   *1.3. Contrôle de la stœchiométrie en lanthane ..... 190*
2. Ajustement des paramètres du procédé d'insertion d'hydrogène..... 192
   *2.1. Optimisation du procédé d'hydruration en laboratoire..... 194*
   *2.2. Adaptation du procédé à grande échelle ..... 203*
3. Test de matériaux dans le dispositif de réfrigération magnétique de Cooltech Applications 208
   *3.1. Description de l'appareil..... 208*
   *3.2. Mise en forme de matériaux..... 208*
   *3.3. Résultats du test ..... 208*
4. Conclusions ..... 209

# 1. Elaboration de composés $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ à grande échelle

## 1.1. Contexte du travail

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration à plusieurs partenaires autour de l'Institut Néel. Sont intervenues les laboratoires de recherche G2Elab et CRETA, les PME Cooltech Applications et McPhy Energy et le groupe ArcelorMittal. Le G2Elab (Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble) et l'Institut Néel / CRETA ont été les premiers laboratoires en France à travailler sur la réfrigération magnétique à la température ambiante : le G2Elab sur la partie système de réfrigération magnétique et l'Institut Néel et le CRETA sur la partie matériaux magnétocaloriques.

La collaboration de l'Institut Neél avec les trois partenaires industriels, le Centre de Recherche d'Imphy (CRI) du groupe ArcelorMittal, McPhy Energy et Cooltech Applications, va dans le sens d'un début d'industrialisation de la technologie de réfrigération magnétique. L'Institut Néel apporte son expérience dans le domaine des matériaux magnétocaloriques à la fois du point de vue fondamental, et du point de vue des procédés d'élaboration et de caractérisation. Arcelor Mittal (Imphy Special Alloys & Nickel) apporte son savoir faire et ses moyens dans la métallurgie et dans la production en masse de matériaux. McPhy Energy optimise les matériaux pour les rendre efficaces à la température ambiante par hydruration à l'échelle pilote industrielle. Cooltech Applications est une entreprise française, certainement parmi les leaders au niveau mondial, qui développe des systèmes de réfrigération magnétique, avec nos matériaux en particulier.

Les premiers composés élaborés à plus grande échelle que celle du laboratoire (jusqu'à quelques dizaines de kilos) sont présentés et caractérisés.

## 1.2. Procédé d'élaboration

A travers l'étude réalisée au laboratoire sur la famille de composés $LaFe_{13-x}Si_x$ plusieurs formules sont choisies l'élaboration en pilote industriel par le Centre de Recherche d'Imphy. En particulier trois compositions on été ciblées : un composé sans cobalt et deux avec 0.2 et 0.4

atome de cobalt substitué au fer :

- $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ référence de lot TD703
- $LaFe_{11.5}Co_{0.2}Si_{1.3}$ référence de lot TD704
- $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$ référence de lot TD705

L'élaboration de ces composés de base passe par les différentes étapes que sont la fusion des éléments constituants à l'aide d'un four à induction, l'atomisation et le recuit de poudres.

### 1.2.a Fusion HF

Les composés sont élaborés à l'échelle de 50 kg. Les éléments sont fondus dans un four à induction à partir des éléments purs (plus de 99, 9%) tels que le fer et le cobalt électrolytique, du silicium pour semi-conducteurs et le lanthane venant de la séparation chimique des métaux mish metal. L'alliage fondu est ensuite coulé sous vide dans des lingotières. De cette manière on obtient plusieurs lingots de 10-12 kg provenant de chaque échantillon.

Cette première étape du processus permet d'obtenir les compositions mères. Une section transversale de lingot est observée par microscopie électronique à balayage à l'aide de l'analyse EDX locale. Même à l'œil, une différence de couleur claire entre le centre et la surface du lingot est remarquée. Les observations et les analyses MEB sur le lingot ont été réalisées au Centre de Recherche Imphy (CRI). Deux zones de microstructures différentes sont remarquées (figures V-1, 2 et 3) : le bord du lingot presente une microstructure plus fine que celle du cœur du lingot. Au centre du lingot des dendrites de solidification sont mises en évidence alors que dans la surface, la situation semble plus complexe.

La Figure V-1 illustre les images MEB obtenues sur le bord du lingot TD703. On remarque la présence de trois phases : une phase blanche, une phase grise et une phase noire.
En revanche sur les images MEB obtenues au cœur du lingot TD703 (Figure V-2) on ne remarque plus que 2 phases: la phase blanche et la noire. La microanalyse réalisée sur les deux zones (Figure V-3) a permis d'identifier toutes ces phases (Tableau V-1). La phase grise rencontrée sur le bord du lingot correspond à une phase de type 1:13. Les phases noires de type α–Fe-Si et la phase blanche de type La-Fe-Si ont des compositions très proches sur le bord et au cœur de lingot.

Les mêmes observations ont été faites pour les deux autres échantillons TD704 etTD705.

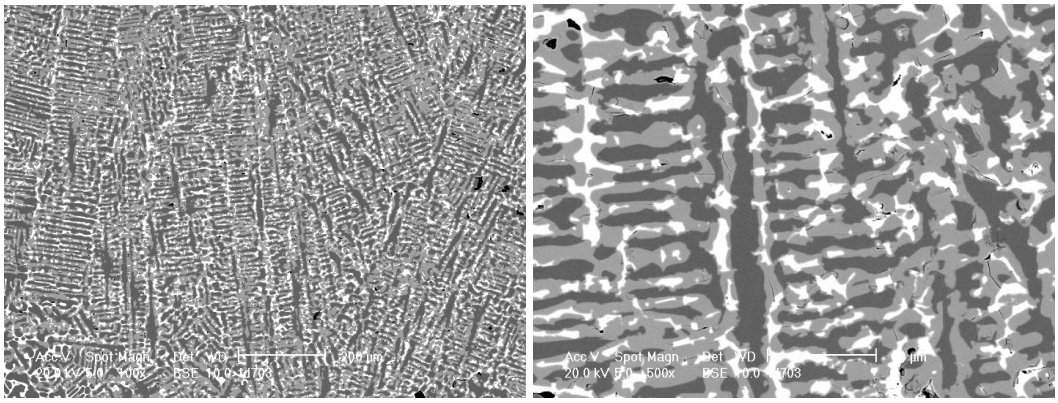



*Figure V-1 Image MEB en électrons rétrodiffusés sur la zone de bord du lingot : structure dendritique modifiée.*

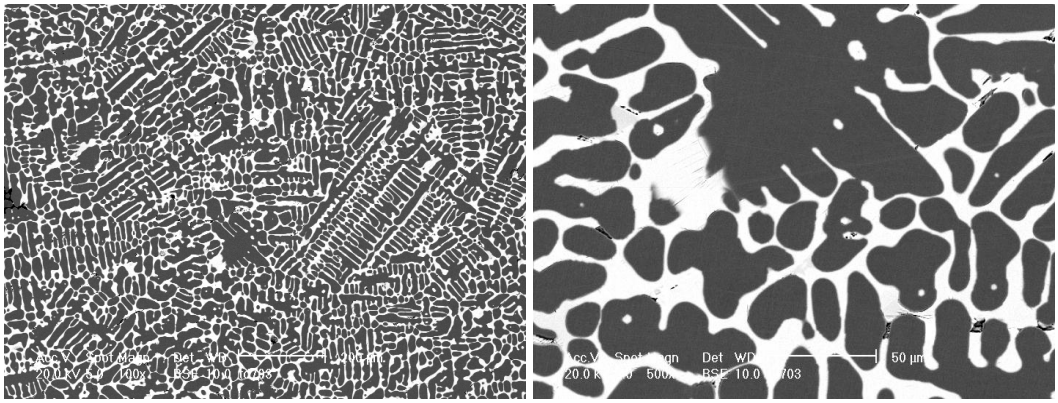



*Figure V-2 Image MEB en électrons rétrodiffusés sur la zone de cœur du lingot : structure dendritique.*

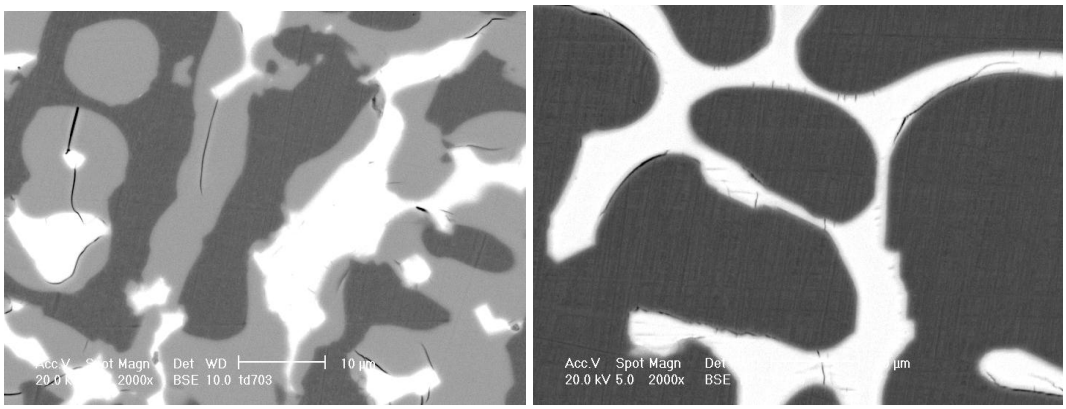



*Figure V-3 Image MEB en électrons rétrodiffusés. Zoom sur la zone de bord (à gauche) et sur la zone de cœur (à droite).*

| Partie | Phase | La ( % at.) | Fe ( % at.) | Si ( % at.) |
|---|---|---|---|---|
| Bord | Matrice | 7.60 | 79.86 | 12.54 |
| | Phase légère | 0.40 | 95.68 | 3.92 |
| | Phase lourde | 38 .40 | 29.09 | 33.51 |
| Cœur | Phase légère | 0.36 | 95.15 | 4.49 |
| | Phase lourde | 35.80 | 32.69 | 31.51 |

*Tableau V-1 Compositions (% at.) des phases présentes dans le lingot obtenues par microanalyse X.*

Toutes les méthodes d'élaboration (à arc, HF creuset froid, HF creuset chaud suivi d'une coulée en lingotière) révèlent que les mêmes types de phases sont rencontrés c'est à dire LaFeSi, $La(FeSi)_{13}$ et α-Fe-Si. Elles sont distribuées différemment en fonction du processus que l'échantillon a vécu.

Dans le cas des échantillons élaborés par fusion à arc au laboratoire (~ 5-10 g), il apparaît une couche externe (α-Fe-Si et LaFeSi) qui, même après un long traitement thermique (15 jours à 1050 °C), ne se recombine pas avec le reste de l'échantillon pour former la phase 1:13. Cette couche se forme à la solidification à partir du gradient thermique maintenu dans l'échantillon, par exemple à partir du bord de l'échantillon mis en contact avec le creuset en cuivre refroidi.

Pour les échantillons élaborés au laboratoire (~ 30 g) par fusion HF dans un creuset froid, nous obtenons un composé homogène sur toute la surface. La présence des trois mêmes phases est tout de même observée (cf. chapitre IV). Mais ces phases mieux et finement distribuées se recombinent en une phase 1:13 après quelques jours de recuit (9 jours à 1050 °C). Dans ce cas il n'y pas de gradient thermique pendant la fusion, l'échantillon étant en lévitation et le refroidissement se produisant de manière très rapide à la coupure du couplage.

Pour l'élaboration en four à induction en creuset chaud suivi d'une coulée dans des lingotières, il apparaît un important gradient thermique lors du refroidissement (en raison de la masse des lingots

~ 10 kg). Le bord du lingot étant mis brutalement en contact avec la lingotière, il refroidit beaucoup plus vite que le cœur ce qui favorise la formation de la phase 1:13.

Les diagrammes de phase ternaire et quaternaire sont certainement très complexes. Les informations concernant la formation et le domaine d'existence de la phase 1 :13 sont très utiles pour arriver à élaborer des composés homogènes et performants. Le travail d'élaboration effectué

jusqu'à maintenant nous a permis de faire certaines observations qui demandent à être complétées par une étude plus approfondie.

Vue la très forte ségrégation en plusieurs phases et entre les différentes zones du lingot (cœur et bord) un traitement thermique très long devrait être nécessaire pour arriver à l'homogénéisation en une phase 1:13. Un refroidissement rapide devrait conduire à une forte réduction de cette ségrégation chimique à grande échelle permettant ainsi d'éviter un long recuit. L'énergie d'interface est certainement à considérer, et plus cette interface est importante, plus la recombinaison peut être activée. Il a donc été décidé d'entreprendre une étape d'atomisation avant de faire un recuit.

### 1.2.b Atomisation

Le principe de base de l'atomisation des métaux consiste à fondre un matériau dans un creuset. Le bain de métal en fusion s'écoule à travers une buse. Le jet de matière est ensuite brisé en fines gouttelettes soit par des effets de pression, soit par jet gazeux, soit encore par jet d'eau. Les gouttelettes se solidifient pendant leur déplacement dans la chambre d'atomisation. La qualité de poudre formée, dépend de sa possible contamination en oxygène, sa forme, sa répartition granulométrique, son homogénéité. La Figure V-4 présente un schéma simplifié du mécanisme d'atomisation.

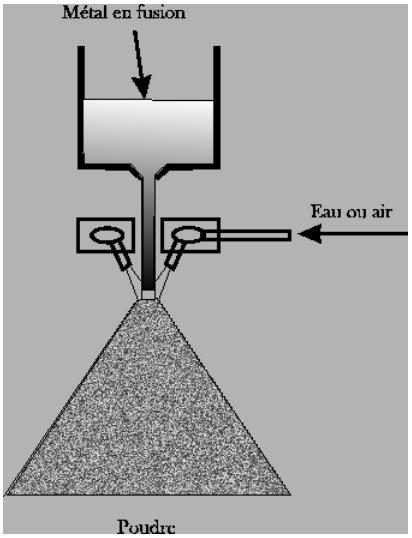



*Figure V-4 Illustration du mécanisme d'atomisation.*

Pour les matériaux considérés, un lingot (10-12kg) de chaque composé mère a été re-fondu par induction et atomisé sous gaz inerte. Un important travail d'optimisation de la

température de fusion et de la vitesse du gaz de pulvérisation… est nécessaire pour obtenir une poudre fine. Les détails confidentiels concernant ces paramètres ne peuvent être donnés ici.

*1.2.b.i. Caractérisation structurale macro et microscopique*

Les poudres de composés obtenus par atomisation ont été caractérisées par granulométrie au CRI et par diffraction de rayons X, MEB et ATD à Grenoble.

**Analyses de granulométrie**

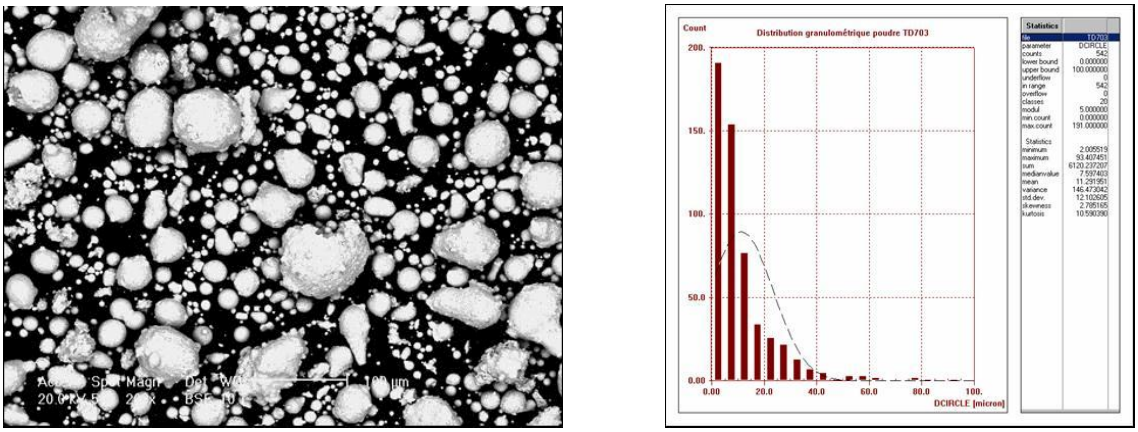



*Figure V-5 Image MEB en électrons secondaires et granulométrie du composé TD703 atomisé.*

La taille de grains obtenus est très fine. L'analyse granulométrique donne une taille moyenne d'environ 10 µm. Mais, on peut voir sur la Figure V-5 que l'on bute sur la limite de détection de l'appareil. De plus, dans les lots reçus, une faible proportion de grains d'assez grande taille (> 200 µm) et d'aspect brillant ont été observés.
Quoi qu'il en soit, cette granulométrie très fine va favoriser l'homogénéisation lors du recuit.

**Diffraction de rayons X**

Les caractérisations structurales ont été réalisées au diffractomètre Siemens D5000, à $\lambda_{Co}$. Les mesures ont été réalisées pour des angles de 2θ entre 25 et 85°, avec un pas de 0.03° et un temps de comptage de 20 s par pas, afin d'obtenir une bonne statistique. Les diffractogrammes de trois composés sont présentés ci-dessous (Figure V-6). Ils sont indexés à l'aide du logiciel EVA.

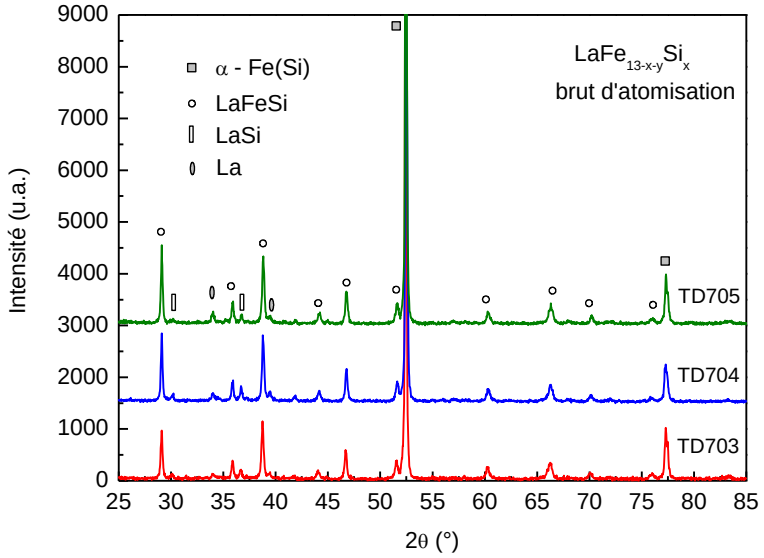



*Figure V-6 Diffractogrammes X ($\lambda_{Co}$) des 3 composés atomisés.*

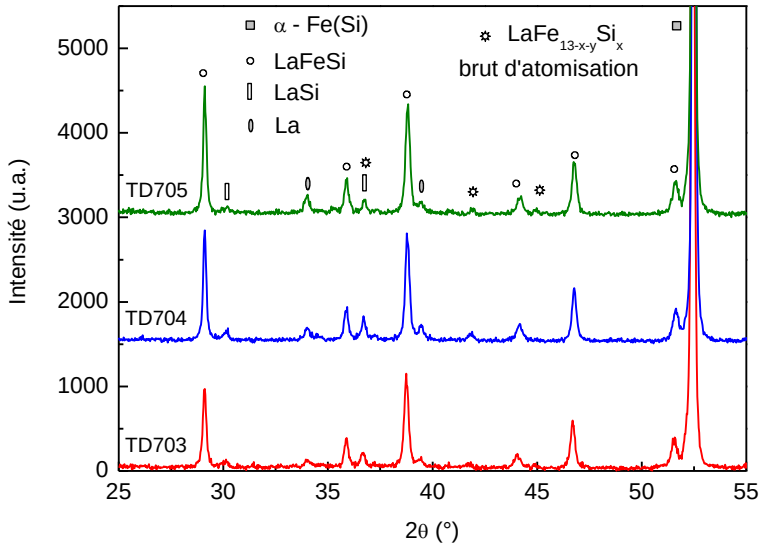



*Figure V-7 Zoom entre 25 et 55° des diffractogrammes des 3 composés atomisés.*

La présence de plusieurs phases à été détectée. Il y a une phase très majoritaire de type α-Fe, le composé type LaFeSi est bien visible, il y a aussi deux phases minoritaires de type LaSi et La et enfin on peut indexer quelques faibles pics de la phase recherchée $La(Fe,Si)_{13}$ (cubique de type $NaZn_{13}$, groupe d'espace Fm-3c). Cette phase de type 1:13 est très minoritaire, mais elle est bien visible, grâce à la bonne statistique de comptage, si l'on zoom entre 2θ = 25 et 55° (Figure V-7). Le paramètre de maille pour la phase de type α-Fe est a ~ 2.862 Å, valeur inférieure au

paramètre de maille théorique a = 2.866 Å. En s'appuyant sur les données de la littérature (fiche PDF#65-6323), on peut déterminer que notre phase se rapproche d'une composition $Fe_{0.905}Si_{0.095}$ dont le paramètre de maille est de 2.860 Å.

### Microscopie électronique à balayage

Pour effectuer l'analyse des poudres brutes d'atomisation au MEB, celles-ci ont été enrobées dans de la résine et polies. Les images en électrons rétrodiffusés pour le composé TD703 sont données dans la Figure V-8. Nous pouvons voir que la qualité des images est médiocre. En plus du polissage difficile à réaliser sur des poudres, la résolution de l'appareil utilisé (JEOL JSM-5600LV) n'est pas très bien adaptée pour analyser des structures si fines. On peut tout de même remarquer la présence de trois phases : grise, claire et noire. Quelques précipités plus blancs que la phase claire sont également visibles.

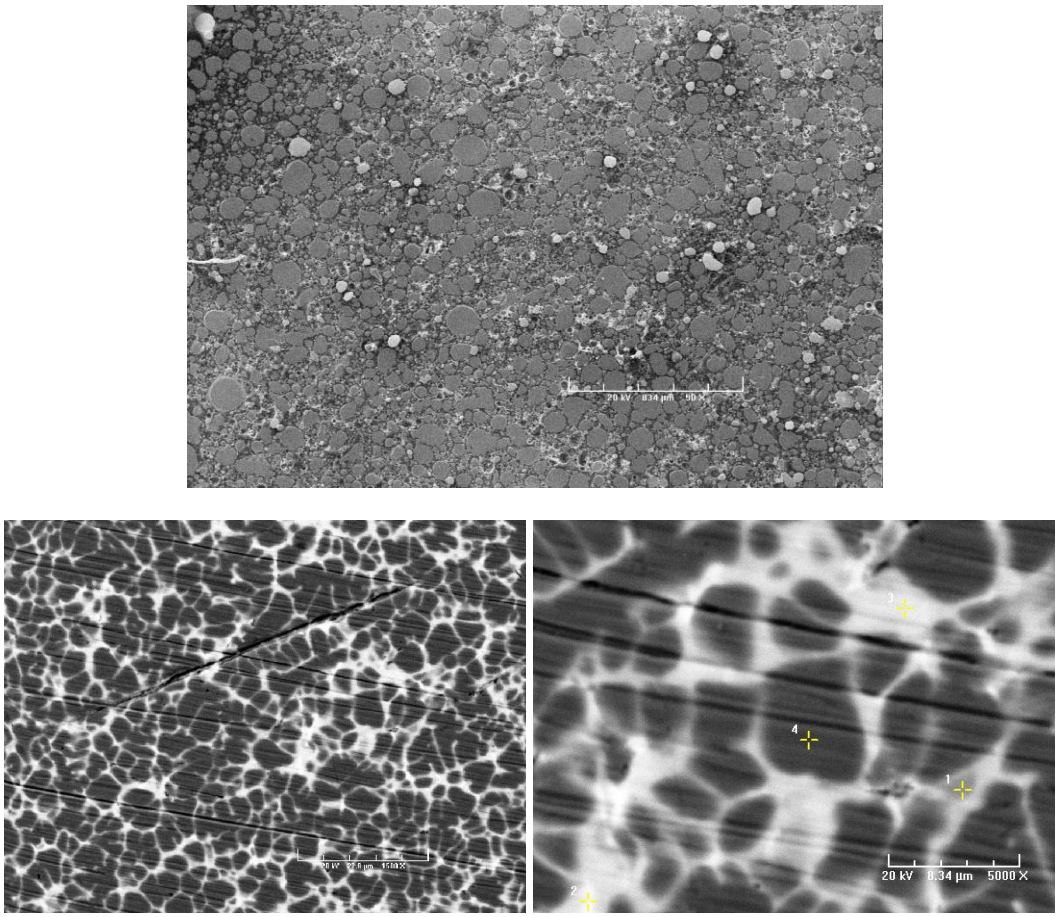



*Figure V-8 Image MEB en électrons rétrodiffusés de la poudre atomisée du composé TD703.*

La microanalyse X de ces trois phases (Tableau V-2) permet d'affirmer que les taches grises sont de type $La(Fe,Si)_{13}$, les taches noires de type α-Fe dopé silicium et les taches claires sont de type LaFeSi. Ici, la phase de type Fe(Si) contient plus de silicium que ce que nous avons rencontré précédemment avec les élaborations au laboratoire (cf. chap. IV).
Les précipités blancs dans la phase claire n'ont pas été analysés, leur taille étant trop petite pour espérer avoir une information précise. Ce sont probablement des précipités riches en lanthane. Les informations obtenues par MEB sont en bon accord avec celles obtenues par rayons X.

| Phase | La ( % at.) | Fe ( % at.) | Si ( % at.) |
|---|---|---|---|
| Grise | 9.66 | 73.20 | 17.13 |
| Noire | 0.66 | 92.98 | 6.37 |
| Claire | 35.08 | 35.65 | 29.27 |

*Tableau V-2 Composition (% atomique) des phases présentes dans les grains de poudre atomisée du composé TD703 déterminée par microanalyse X.*

Des grains plus gros, de taille supérieure à 200 µm triés par tamisage, ont également été observés par MEB (Figure V-9). On y retrouve les mêmes phases que précédemment, une phase noire (Fe), une phase grise (1:13) et une phase claire LaFeSi avec quelques zones encore plus claire. Mais, il est intéressant de remarquer que la phase grise 1:13 y est beaucoup plus fréquente que dans les grains plus petits. Elle est ici très majoritaire dans certaines zones du grain comme on peut le voir dans la partie en haut à gauche de l'image de gauche de la Figure V-9.

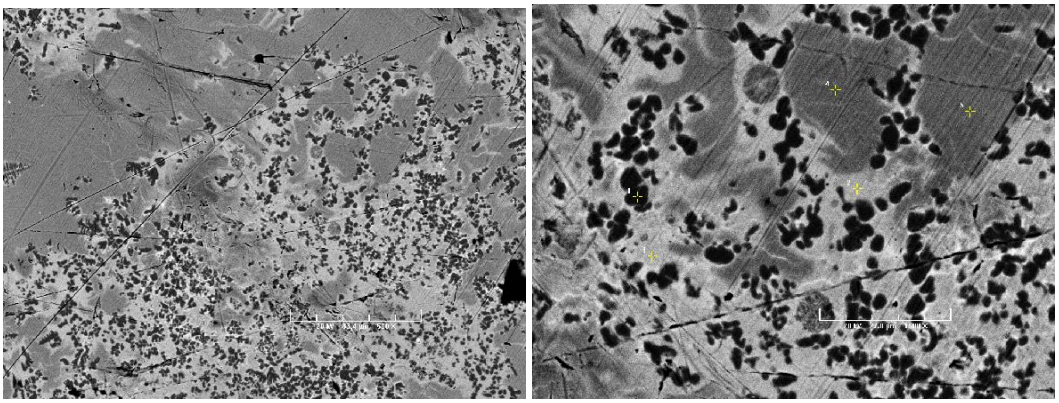


*Figure V-9 Image MEB en électrons rétrodiffusés de grains de poudre atomisée de taille supérieure à 200 µm du composé TD703.*

**Analyse Thermique Différentielle (ATD)**

Comme pour l'échantillon présenté dans le chapitre IV paragraphe 1.3.a, les courbes thermiques ATD sont présentées sans correction de ligne de base. Les mesures on été enregistrées entre 30 et 1500 °C en chauffant (courbe rouge) et en refroidissant (courbe bleue) avec une vitesse de chauffage de 10°/min, l'échantillon étant placé sous une atmosphère d'argon.

La Figure V-10 présente les courbes ATD pour le composé TD703 brut d'atomisation. Nous représentons ici les courbes comprises entre 500 et 1500 °C. Pour des températures entre 30 et 500 °C aucune transformation n'a été remarquée. Plusieurs pics endothermiques et exothermiques sont observés. Nous attirons l'attention sur l'inversement du sens des pics par rapport aux figures du chapitre précédent. A cause d'une modification effectuée sur l'appareil, les transformations exothermiques sont ici vers le bas et celles endothermiques vers le haut.

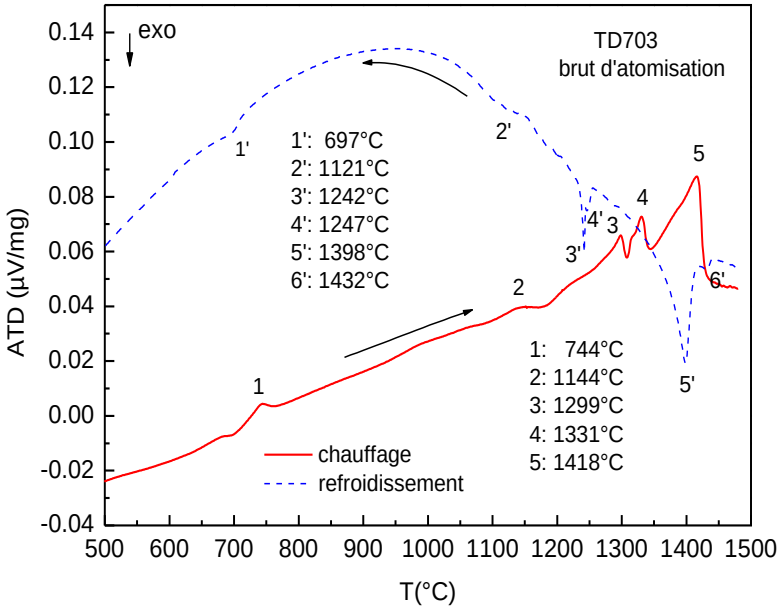



*Figure V-10 Courbes ATD sur le composé TD703 après atomisation.*

Les mêmes remarques peuvent être faites que dans le cas de l'échantillon brut de fusion HF décrit dans le chapitre IV paragraphe 1.3.a. Nous pouvons considérer les deux courbes similaires et attribuer les mêmes phases aux pics présents. Une différence apparait dans le décalage des pics vers des températures supérieures dû au fait que l'on mesure de la poudre. Sur la courbe de chauffage le pic à 744 °C est alors attribué à la fusion d'un eutectique La-Si (~ 12% at. Si). Les pics notés 2 et 3 correspondent donc à la fusion du composé LaFeSi et le pic 4 serait

alors une fusion de type péritectique du composé $La(FeSi)_{13}$. Le pic 5 correspond à la fusion de la phase α-Fe.

Cette interprétation peut être rendue plus probante si on s'attache aux analyses par rayons X et microanalyse X. Nous avons trouvé que la phase de type α–Fe est enrichie en Si de ~ 10 % et selon le diagramme de phase binaire Fe-Si (Figure V-11) la fusion d'une phase Fe dopée 10% Si survient vers 1420 °C. Nous pouvons alors indubitablement attribuer le pic 5 à la fusion de cette phase. Le pic 4 à 1331.9 °C correspond bien à la phase 1-13 aussi parce qu'il est formé de deux pics superposés et les pics 2 et 3 sont bien dûs à la fusion du composé LaFeSi. Et on attribue de même le pic 1 à 744 °C à la fusion d'un eutectique La-Si (~ 12% at. Si).

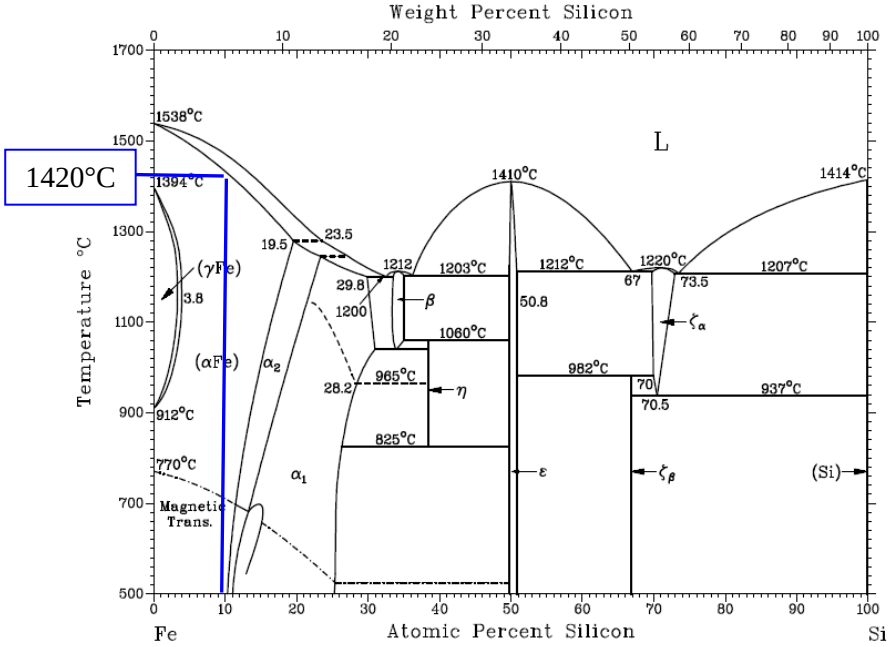



*Figure V-11 Diagramme de phase Fe-Si.*

Sur la courbe de refroidissement on observe la présence des pics (exothermiques) correspondants (sauf pour LaFeSi) mais naturellement décalés vers les basses températures comme points de solidification. α-Fe dopé Si voit sa température de solidification passer de 1418 à 1398 °C. Ce fait incite à penser que la réduction de la quantité de phase type α-Fe dopé Si (voir RX après recuit), s'accompagne d'un transfert de Si vers la phase 1-13. Ainsi la phase 1-13, enrichie en Si et aussi en La avec la disparition de la phase La-Fe-Si, voit son point de solidification s'abaisser nettement à 1242 °C (soit 70° plus bas que la fusion). La courbe fait apparaître une forte oxydation de l'échantillon due à un mauvais réglage du balayage gazeux. De

ce fait nous n'avons donc pas pu analyser par diffraction X l'échantillon sortant de l'ATD pour pouvoir confirmer complètement les hypothèses émises ci-dessus.

Par DRX et MEB sur le composé brut d'atomisation on détecte la présence d'une faible quantité de phase 1:13. En revanche, sur la courbe ATD les pics correspondant à la fusion ou la solidification de cette phase semblent importants. En effet, on doit noter que l'exploration thermique réalisée dans l'ATD (comportement dynamique in-situ) crée un effet de recuit rapide avec transfert de matière et variation des phases. C'est ce qui rend d'ailleurs délicate l'analyse des pics.

Les analyses ATD pour les autres deux composés TD704 et TD705 conduisent à des courbes très semblables au chauffage comme on peut le voir sur la Figure V-12. On peut tout de même remarquer que le pic autour de 1330 °C est très intense avec le composé TD705.

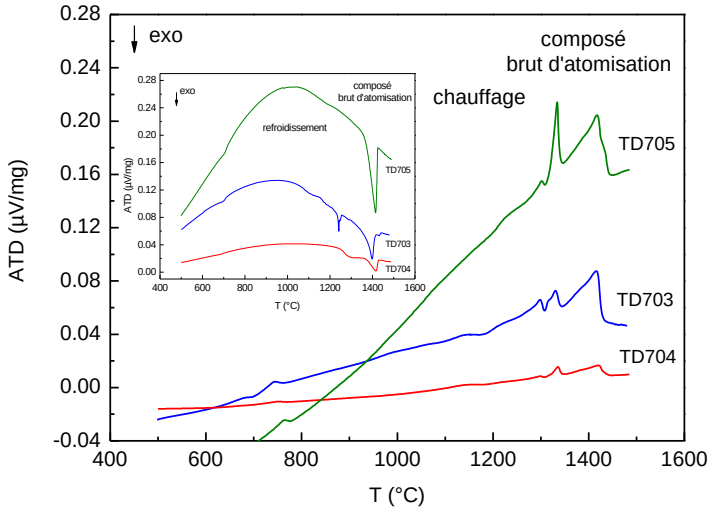



*Figure V-12 Courbes ATD sur les composés TD703, TD704 et TD705 après atomisation.*

L'interprétation de toutes ces courbes ATD est très délicate en absence de diagrammes de phase. Une étude plus approfondie reste nécessaire.

### *1.2.b.ii. Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques*

Les résultats des mesures d'aimantation entreprises en fonction du champ magnétique (0 – 5 T) à différentes températures (180 – 236 K) sont donnés dans la Figure V-13 (à gauche) pour le composé TD703. Les trois échantillons ont été mesurés, donnant des résultats quasi identiques à ce qui est présenté ci-dessous.

Habituellement, au dessus de la température de Curie située vers 200 K, ces composés passent de l'état ferro- à l'état paramagnétique et la relation M(H) devient linéaire avec H (exemple figure IV–8). Dans le cas des poudres atomisées où les analyses précédentes n'ont révélé que la présence d'une très faible proportion de la phase 1:13, on n'observe pas de modification dans l'évolution des courbes M(H) au point de ne pouvoir enregistrer de signal magnétocalorique d'amplitude significative (Figure V-13 à droite). Cependant, bien que faible, une variation d'entropie est tout de même bien visible. Connaissant l'amplitude attendue pour ce composé, on peut estimer la quantité de phase magnétocalorique entre 2 et 4 % de la phase magnétique totale.

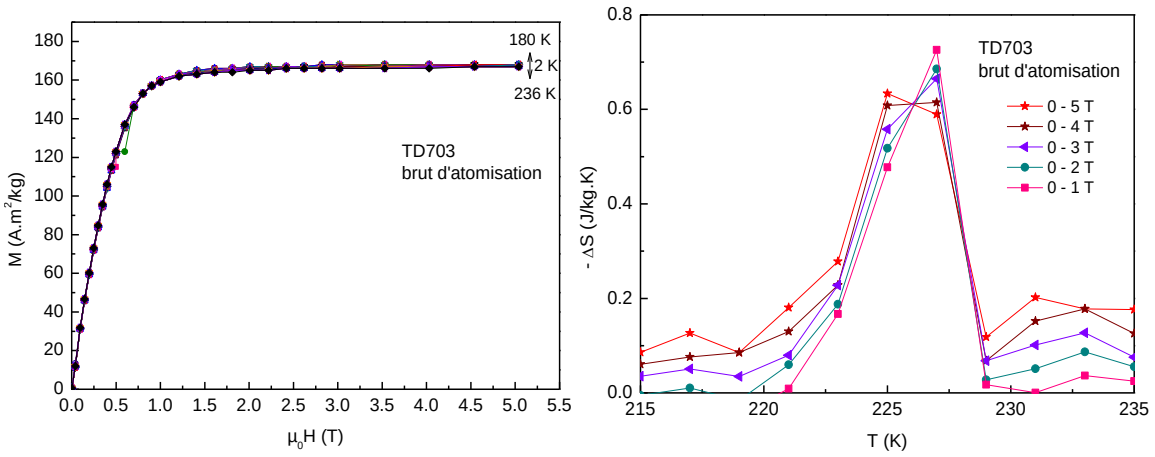



*Figure V-13 Courbes d'aimantation isotherme pour le composé TD703 et variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour le composé TD703 brut d'atomisation.*

## 1.2.c Traitements thermiques sur poudre

Pour procéder à des essais de traitement thermique les poudres ont été pastillées sous ~ 7 tonnes, dans une matrice de diamètre $\phi = 9$ mm. Les pastilles ont été introduites dans des ampoules de silice scellées sous vide et ensuite disposées dans un four à 1050 °C pour différentes durées jusqu'à 7 jours. Le même traitement a été réalisé pour les trois compositions différentes. Tous les échantillons ont été caractérisés par les mêmes méthodes que celles citées précédemment.

### *1.2.c.i. Caractérisation structurale*

Les caractéristiques structurales de poudres recuites entre 1 à 7 jours se sont révélées être très similaires. Nous n'avons pas remarqué d'amélioration au-delà de 24 heures de recuit.

La Figure V-14 présente les diagrammes de diffraction X pour le composé TD703 recuit de 12 h à 24 h à 1050 °C. Apres 12 h de recuit à 1050 °C la présence des trois phases habituelles est observée avec une phase α-Fe-Si, une phase $La(Fe,Si)_{13}$ et une phase LaFeSi. Après 18 h de recuit il n'y a plus que deux phases qui sont visibles c'est à dire α-Fe-Si et $La(Fe,Si)_{13}$, la phase LaFeSi semble s'être totalement recombinée. Après 18 et 24 h de recuit, on ne note plus de modification. Seule une faible diminution de l'intensité du pic correspondant à la phase α-Fe-Si est notée.
Pour des questions pratiques, le recuit de 24 h a été adopté pour la suite.

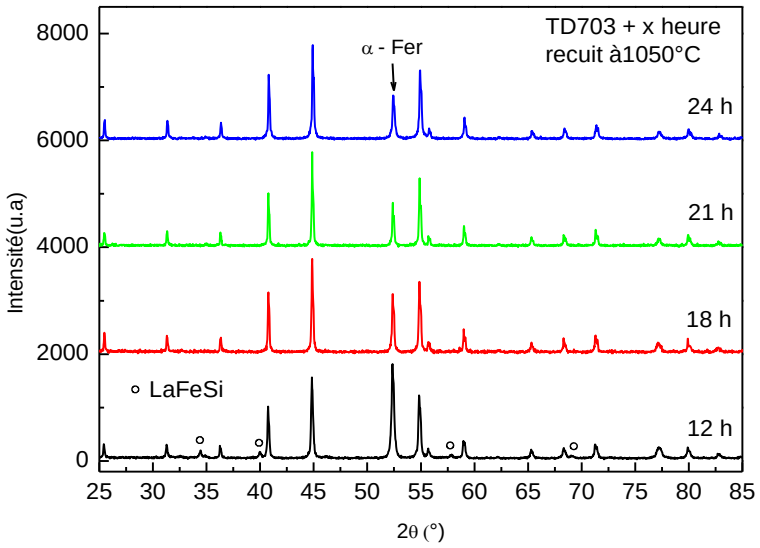



*Figure V-14 Diagrammes de diffraction X ($\lambda_{K\alpha}Co$) sur poudre du composé TD7034 après différentes durées de recuit à 1050 °C.*

La Figure V-15 présente l'affinement du diffractogramme X pour le composé TD703 après de 24 h de recuit à 1050 °C. Le Tableau V-3 présente les paramètres de maille et le pourcentage des deux phases rencontrées dans les trois composés recuits durant 24 h.

Apres 24 h de recuit, les caractéristiques structurales sont donc très visiblement affinées par rapport au composé brut d'atomisation. Mais, on observe encore ~ 20% de phase type α-Fe. On peut s'attendre à ce que ce pourcentage élevé influence les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé.

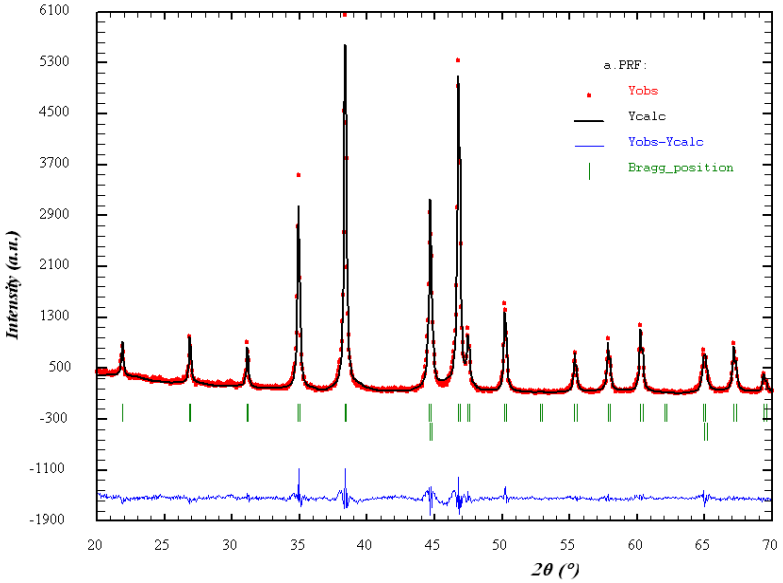



*Figure V-15 Affinement du diagramme de diffraction X ($\lambda_{K\alpha}$Cu) sur poudre du composé TD7034 après 24 h de recuit à 1050 °C.*

| Composé | Phase 1 :13 | | Phase α-Fe | | χ |
|---|---|---|---|---|---|
| | a = b = c (Å) | %at. de phase | a = b = c (Å) | %at. de phase | |
| TD703 | 11.4874 [08] | 78.69 [1.91] | 2.8645 [02] | 21.31 [0.45] | 3.07 |
| TD704 | 11.4814 [08] | 82.52 [2.02] | 2.8665 [02] | 17.48 [0.41] | 3.53 |
| TD705 | 11.4741 [09] | 81.42 [2.42] | 2.8648 [03] | 18.58 [0.49] | 3.46 |

*Tableau V-3 Résultat des affinements des diffractogrammes X : paramètres de maille, pourcentage massique de la phase et facteur de convergence χ. Les incertitudes sont données entre crochets.*

L'observation de la poudre après ayant subi un traitement thermique de 24 h par microscopie électronique à balayage et microanalyse X confirme les informations obtenues par diffraction X (Figure V-16 et Tableau V-4). La matrice (en gris) est de type $La(Fe,Si)_{13}$ et la phase légère (en noir) de type α-Fe-Si.

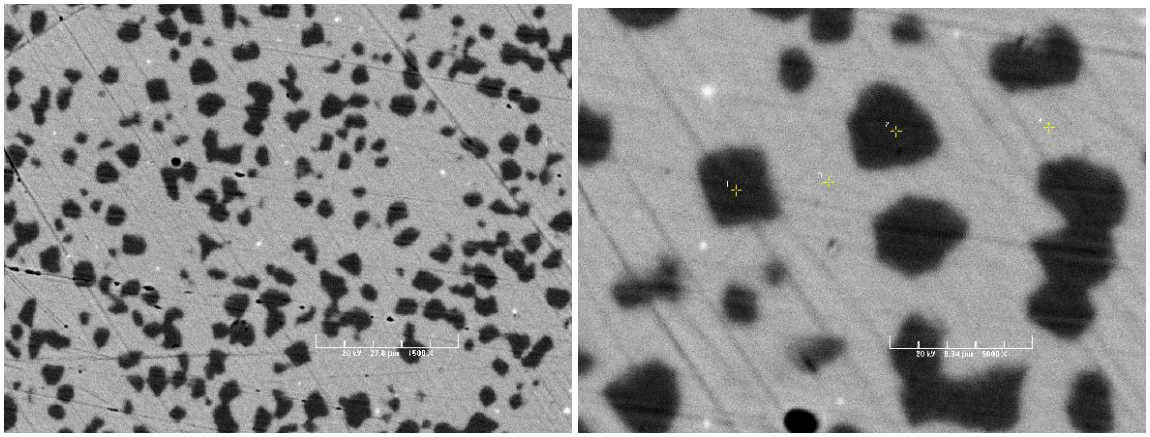


*Figure V-16 Image MEB en électrons rétrodiffusés de grains de poudre atomisée et recuits 24 h du composé TD703.*

| Phase | La ( % at.) | Fe ( % at.) | Si ( % at.) |
|---|---|---|---|
| Matrice | 8.34 | 79.58 | 12.08 |
| Phase légère | 0.57 | 96.78 | 2.65 |

*Tableau V-4 Composition (% atomique) des phases présentes dans les grains de poudre atomisée et recuits 24 heures du composé TD703 déterminée par microanalyse X.*

Les très petits précipités blancs correspondent probablement au type LaFeSi que l'on a déjà rencontré sur nos précédentes observations MEB. Elles sont ici trop petites pour être analysées. Comment on peut le voir sur l'image et comme on l'a mis en évidence par diffraction X, le pourcentage de la phase type α-Fe-Si est important (≈ 20 %). Malheureusement elle ne peut plus se recombiner pour former une phase de type 1:13 puisqu'il n'y a plus que quelques traces de phase LaFeSi (riche en La). Cela explique pourquoi au-delà de 24 heures de recuit, aucune amélioration n'est observée. Cela montre aussi que beaucoup de lanthane s'est évaporé au cours du traitement.

### *1.2.c.ii. Analyse thermique différentielle*

La Figure V-17 présente les courbes ATD réalisées sur le composé TD703 après recuit de 24 h à 1050 °C.

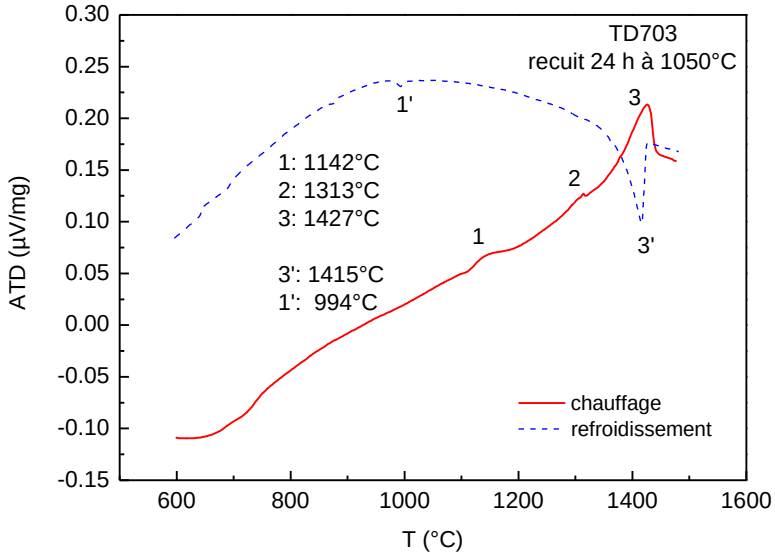



*Figure V-17 Courbes ATD sur le composé TD703 recuit 24 h à 1050 °C.*

Sur les courbes ATD, on peut toujours noter le très faible signal attribué à l'eutectique La(Si) vers 700 °C. Au cours du recuit, le composé $La(Fe\text{-}Si)_{13}$ est censé s'être enrichi en fer puisque α-Fe (~10% at. Si) qui était la phase dominante (~ 80%) est devenue minoritaire après recuit de 24 h (~ 20%). Si au chauffage la courbe ATD révèle encore un très léger phénomène endothermique à 1313 °C (1299 °C était la valeur attribuée à la fusion du composé défini LaFeSi, avant recuit), notons que les deux pics principaux relevés au chauffage et au refroidissement sont à 1427 °C et 1415 °C respectivement. S'il s'agit de pics relatifs au type α-Fe(Si), ces valeurs pourraient correspondre aux températures mesurées avant recuit de 1418 et 1398 °C, respectivement, ce qui pourrait être logique avec moins de Si dans α-Fe-Si après recuit et un plus faible écart ΔT (T↑ – T↓). Cependant aucun signal ne correspondrait visiblement à la phase devenue majoritaire (~ 80% !). L'appareil ATD était limité (pour l'instant) à des températures inférieures à 1500 °C, on peut se poser la question si les transitions relatives à cette phase devenue minoritaire ne seraient pas proches de celle du α-Fe pur, c'est à dire proche de 1538 °C (avec très peu d'hystérésis).

Sur ce point, des mesures complémentaires sont nécessaires comme ATD jusqu'à 1550 °C, mesures très précises des paramètres de maille (surtout α-Fe-Si), mesures thermomagnétiques précises à haute température….

Les courbes ATD pour les trois composés recuits sont quasiment identiques tant au chauffage qu'au refroidissement.

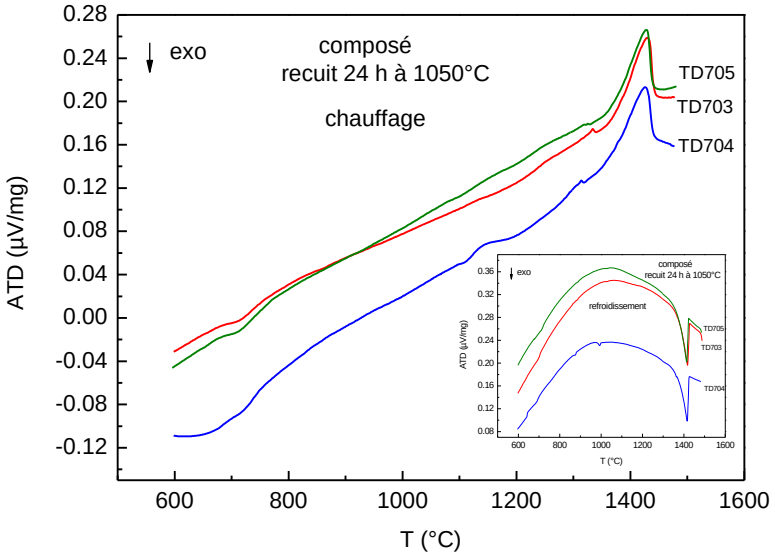



*Figure V-18 Courbes ATD sur TD703, TD704 et TD705 après atomisation et recuit 24 h à 1050 °C.*

### *1.2.c.iii. Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques*

Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques pour les trois composés recuits 24 h à 1050 °C sont bien meilleures que celles des poudres directement atomisées.

Le Tableau V-5 résume les résultats obtenus, la température de transition magnétique $T_C$, l'aimantation à saturation $M_S$ et la variation d'entropie $\Delta S$ ont été mesurées. La Figure V-19 présente les courbes thermomagnétiques obtenues sous un champ de 0.05 T pour les trois composés recuits 24 h à 1050 °C. Les trois courbes présentent des transitions magnétiques de l'état ferro- à paramagnétique. Les températures de transition obtenues sont respectivement 211, 221 et 251 K. Elles augmentent avec l'augmentation du taux de cobalt substitué au fer. Pour les trois composés une hystérésis thermique de 7 K est observée.

| Alliage | $T_C$ (K) | Hystérésis (K) | $M_S$ à 4 K (uem/g) | -ΔS (J/Kg.K) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\mu_0\Delta H$ = 5 T | $\mu_0\Delta H$ = 2 T |
| TD703 | 211 | 7 | 167 | 12.14 | 7.67 |
| TD704 | 221 | 7 | 168 | 12.9 | 8.04 |
| TD705 | 251 | 7 | 168 | 10.15 | 5.55 |

*Tableau V-5 Mesures magnétiques et magnétocaloriques réalisées sur les échantillons recuits.*

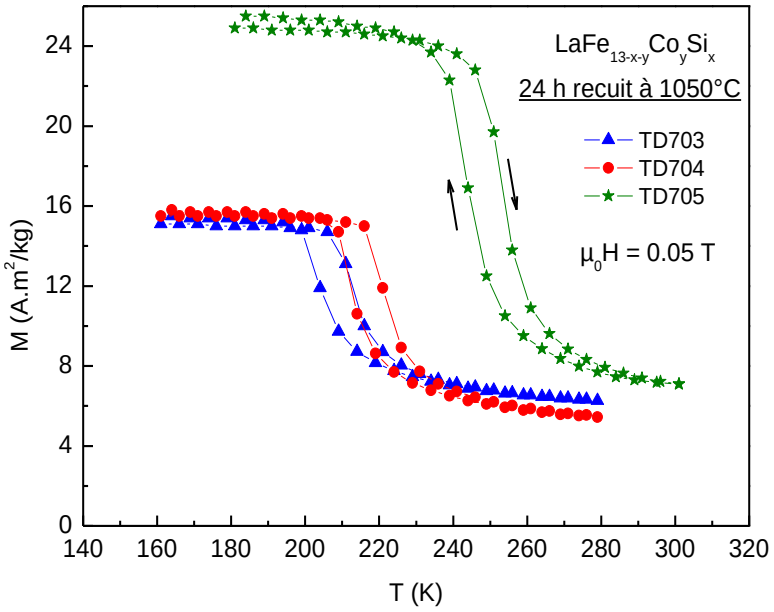



*Figure V-19 Courbes thermomagnétiques des 3 alliages recuits pour 24h à 1050 °C.*

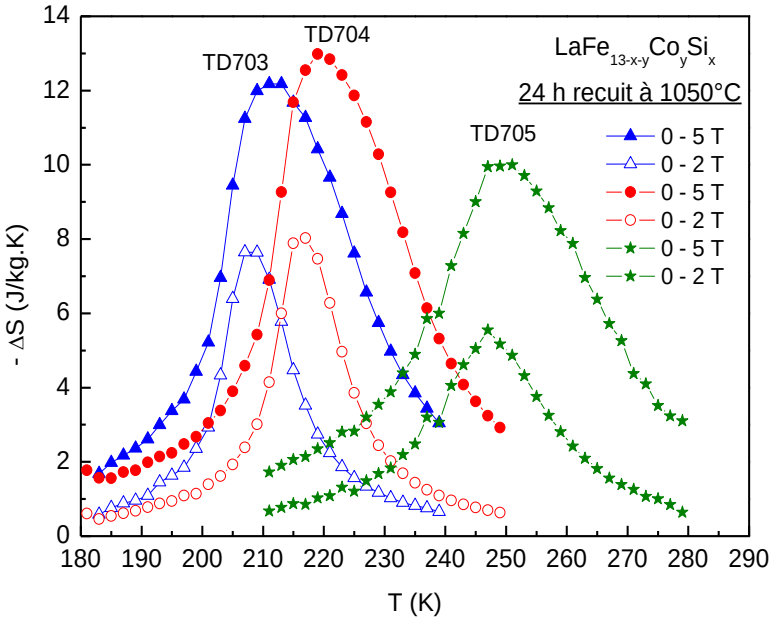



*Figure V-20 Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour les 3 composés recuits pour 1 jour, et mesurée sous du champ variant de 0 à 2 et 0 à 5 T.*

La Figure V-20 présente les variations d'entropie magnétique calculées pour les 3 compositions pour des variations de champ magnétique de 0 à 5 T et de 0 à 2 T. Les maxima atteignent environ 8 J/kg.K pour TD703 et TD704 et 5.5 J/kg.K pour TD705 ce qui est à comparer à 5 J/kg.K pour le gadolinium avec $\mu_0\Delta H$ = 2 T.
La largeur à mi-hauteur des pics sous 2 T est relativement large. Elle est comprise entre 15 et 20 K.

Ces valeurs sont déjà très intéressantes pour l'application, sachant qu'il reste encore approximativement 20% de α-Fe-Si comme deuxième phase non magnétocalorique après 24 h de recuit. Le pourcentage encore important de phase α-Fe-Si encombre l'effet magnétocalorique. Il est donc utile d'essayer d'ajouter du lanthane à ces compositions pour recombiner le fer libre présent et ainsi augmenter les propriétés magnétocaloriques.

Des essais de recuit à plus haute température ont également été testés et ont donné de très bons résultats. Nous avons déterminé qu'à 1150 °C, 2 h de recuit seulement suffisent.

## 1.3. Contrôle de la stœchiométrie en lanthane

Les analyses précédentes nous ont fait remarquer qu'une quantité non négligeable de lanthane s'est évaporée lors de l'élaboration. L'ajout de différentes quantités de lanthane aux poudres atomisées pendant le recuit de 24 h à 1050 °C a donc été réalisé. On espère ainsi avoir une diffusion des atomes de lanthane dans le composé et avoir une redistribution des phases en faveur de la phase 1:13. Les taux de La testés sont 2, 5, 7 et 10 % massique.
Ce travail a été réalisé avec l'encadrement du stage de Master II de José Galvez.

### 1.3.a Caractérisation structurale

On peut voir sur la Figure V-21 l'évolution des phases présentes en fonction du taux de lanthane ajouté. Avec jusqu'à 5 % d'ajout de La on obtient une légère diminution de la phase alpha-Fe puis une diminution plus accentuée au delà de 5 %. Elle a quasiment disparue avec l'ajout de 10 % de lanthane. En revanche, à partir de 7 %, on note l'apparition de la phase type LaFeSi.
Avec cette méthode assez simple à mettre en œuvre, on fait diminuer facilement la proportion de phase non-magnétocalorique d'environ 20 % à quelques pourcents.

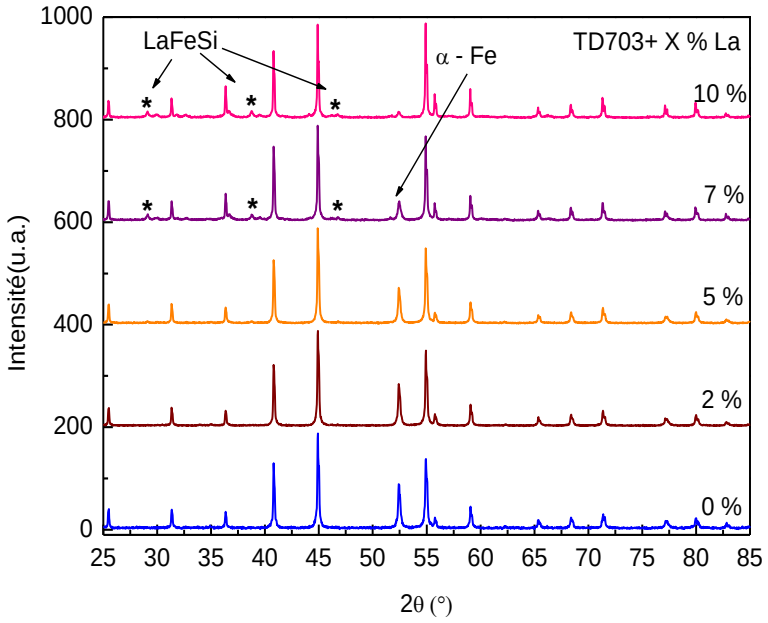



*Figure V-21 Diffractogrammes X sur poudre de l'alliage TD703 + x%La (x = 2, 5, 7 et 10).*

### 1.3.b Caractérisations magnétiques et magnétocaloriques

La stœchiométrie visée du composé TD703 correspond à la formule $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. D'après les résultats présentés dans le chapitre III, la température de Curie pour le composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ élaboré au laboratoire et avec seulement 2% de la phase α-Fe comme impureté est de 193 K. Or dans le cas du composé TD703, on observe une valeur aux alentours de 210 K. La stœchiométrie du composé TD703 initial ne correspond donc pas à celle visée.

On voit sur la Figure V-22 l'effet de l'ajout de lanthane sur la stœchiométrie à travers la position du maximum de ΔS et donc de $T_C$. De la même manière que le taux de phase α-Fe diminue brutalement au-delà de 5 %, on observe là aussi un net décalage du maximum de ΔS vers la valeur attendue pour la stœchiométrie visée. L'amplitude du pic de ΔS est également augmentée jusqu'à atteindre 13 J/kg.K avec l'ajout de 7 % de lanthane.

Ces résultats sont satisfaisants compte tenu de la valeur de référence de Gd pour la même variation de champ (- 5 J/kg.K). Cependant, il y a encore une marge de progression importante pour arriver aux performances des composés élaborés à petite échelle au laboratoire.

Pour contrecarrer l'évaporation de lanthane lors de l'étape initiale de fusion et donc empêcher la formation de la phase α-Fe une solution certainement efficace serait d'ajouter un

excès du lanthane directement à la fusion plutôt que de le rajouter au recuit.

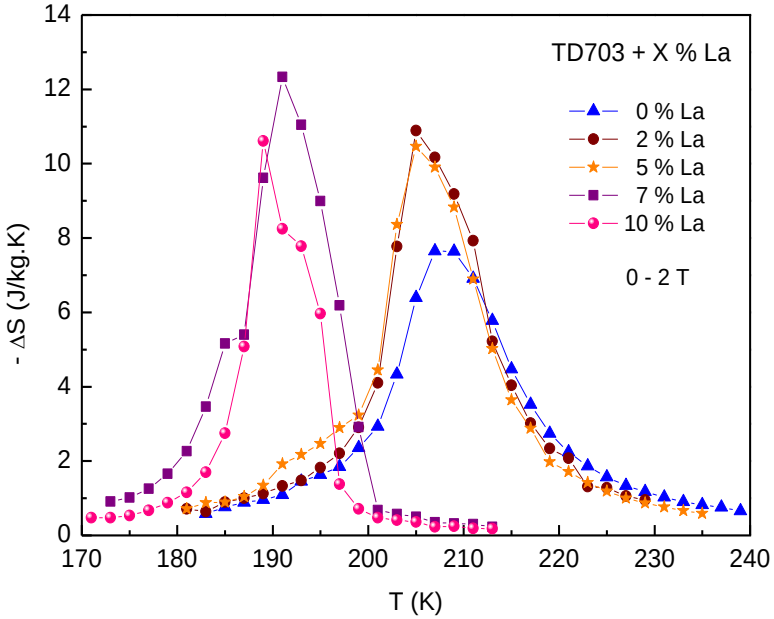



*Figure V-22 Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour les compositions TD703 + x%La (x = 2, 5, 7 et 10), et mesurée sous du champ variant de 0 à 2*

Le CRI a appliqué les conditions de traitement thermique définit ici (durée, température mais sans ajout de lanthane, dont la manipulation peut être un peu délicate) sur des quantités plus importantes de poudre ; environ 100 g. Les résultats ont été aussi bons, voire meilleurs : la proportion de phase α-Fe est moins importante (autour de 12 %), ΔS s'en trouve amélioré.

# 2. Ajustement des paramètres du procédé d'insertion d'hydrogène

Le paragraphe 4.3 du chapitre III a montré l'intérêt de l'insertion d'hydrogène dans les composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ pour en déplacer la température de transition vers l'ambiante tout en conservant de bonnes propriétés magnétocaloriques. Un des composés présenté dans le paragraphe précédent, TD705 a été utilisé pour le travail d'optimisation de l'insertion d'hydrogène qui est présenté ci-dessous. L'appareillage et le mécanisme d'hydruration ont été décrits dans le deuxième chapitre.

Au chapitre III, l'absorption d'hydrogène a été effectuée dans l'autoclave à une pression

de 20 bars et une température de 300 °C pendant 18 h. Ces conditions de température et pression sont favorables pour former un composé hydruré de façon homogène. Ces mêmes paramètres ont été appliqués au composé TD705 après 24 h de recuit à 1050 °C effectué à Imphy (Figure V-23). Par pesage, on a déterminé que 1.3 atomes d'hydrogène ont été absorbés. Au sujet de cette valeur, il faut être conscient qu'elle est approximative car pour la calculer, la masse molaire de la stœchiométrie visée est utilisée.

La valeur obtenue de -ΔS = 12 J/kg.K pour la variation d'entropie magnétique est déjà très intéressante pour l'application (comparée à celle du Gd, -ΔS = 10 J/kg.K sous un champ de 5 T), sachant qu'il reste encore approximativement 20 % de α-Fe-Si comme deuxième phase non magnétocalorique comme on l'a vu au paragraphe précédent.

La température de transition à nettement augmentée mais, comme au chapitre III, celle-ci dépasse maintenant la température ambiante. Il faut donc réussir à contrôler la quantité d'hydrogène absorbée par les composés et ainsi obtenir une large gamme de température de réfrigération. Pour cela, il faut ajuster les paramètres de pression d'hydrogène, température et durée de réaction.

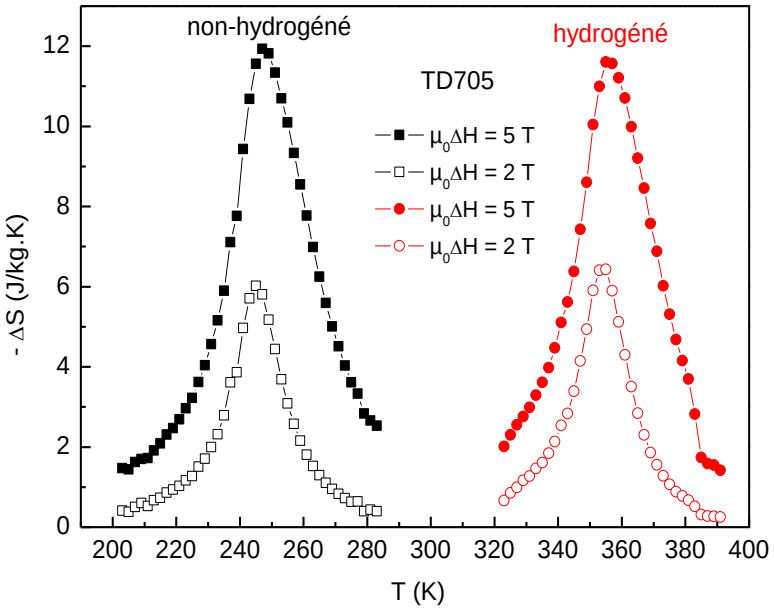



*Figure V-23 Variation d'entropie magnétique en fonction de la température pour $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$ avant et après hydruration.*

## 2.1. Optimisation du procédé d'hydruration en laboratoire

### 2.1.a Variation du temps d'hydruration

Une première série d'essais a consisté à varier le temps d'hydruration (la durée pendant laquelle l'échantillon voit la pression d'hydrogène) en gardant température et pression fixes (T = 300 °C et P = 20 bars). Les durées de réaction expérimentées sont : 18, 9, 4, 2, 1 h et 10 min. Les tests ont été effectués sur 10 g de poudre.

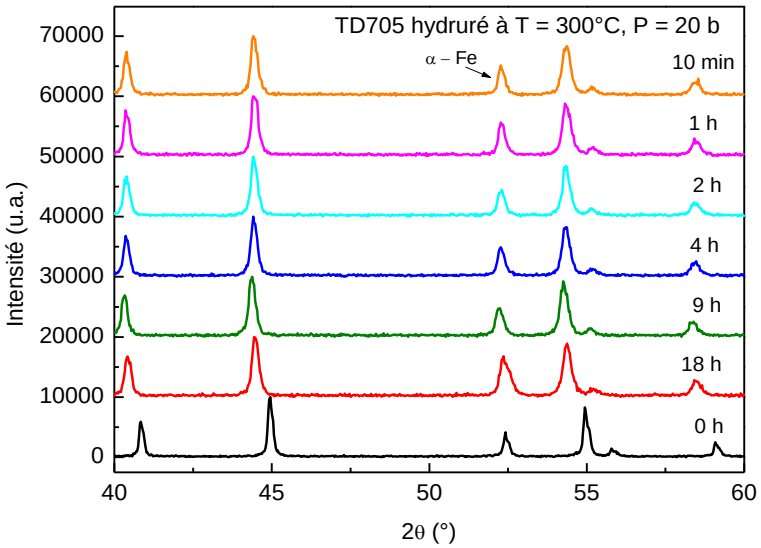



*Figure V-24 Diffractogrammes X de TD705 hydruré à 300 °C, sous 20 bars pour différentes durées.*

Les échantillons sont pesés avant et après hydruration. Pour tous les échantillons, le même nombre d'atome d'hydrogène inséré par maille a été trouvé, c'est-à-dire 1.3. La caractérisation par diffraction X (Figure V-24) et par mesures magnétiques et magnétocaloriques nous a confirmé cela (Figure V-25). Le paramètre de la maille est constant pour les composés hydrurés : a ≈ 11.5886 ± 0.0013 Å ; la température de transition magnétique passe de 246 K pour le composé non hydruré à 355 K pour les échantillons hydrurés et le maximum de la variation d'entropie est quasiment le même pour six hydrures à 6 J/kg.K. Seul l'hydrure traité pendant 4 h présente un ΔS supérieur (Figure V-25, à droite courbe bleu). Cela peut s'expliquer par un taux d'impureté α-Fe(Si) légèrement inférieur en comparaison avec les autres poudres. Cela nous a donc permis de conclure que la réaction d'hydruration doit être rapide avec cette pression et cette température.

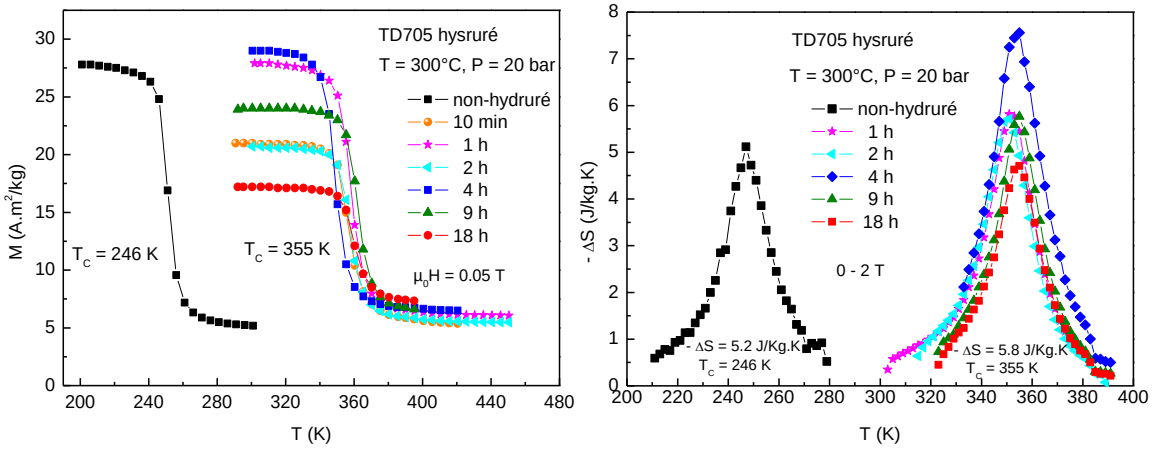



*Figure V-25 Aimantation en fonction de la température pour la composition TD705 et ses hydrures et variation d'entropie magnétique en fonction de la température.*

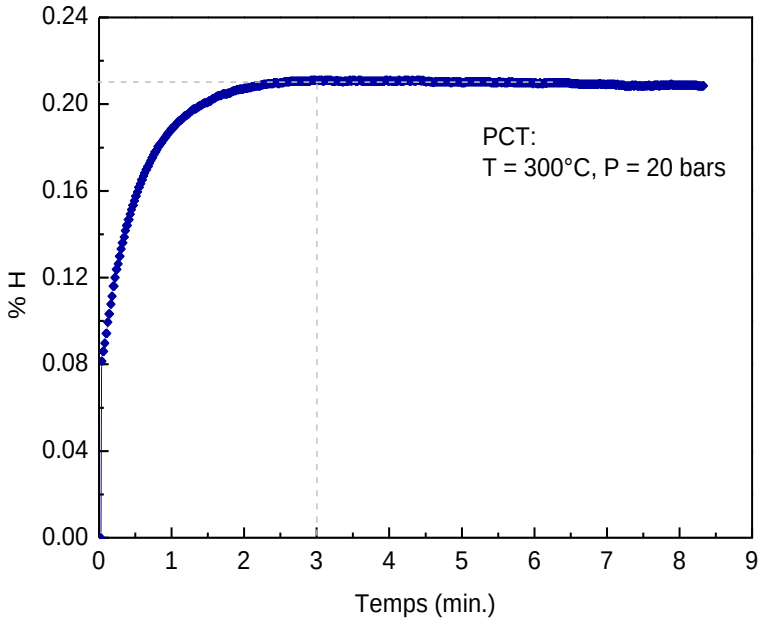



*Figure V-26 Cinétique d'absorption du composé $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$ sous 20 bars et à 300 °C.*

L'insertion d'hydrogène dans ces composés étant rapide, un dispositif expérimental PCT (Pression Composition Température) nous a permis à déterminer la cinétique de la réaction. Cet appareil est utilisé au laboratoire pour l'étude de composés pour le stockage d'hydrogène.

La Figure V-26 donne la courbe de la cinétique d'absorption pour le composé TD705 à

P = 20 bars et T = 300 °C. On a ici la confirmation que la réaction est très rapide, le composé étant déjà saturé après seulement 3 minutes.

Cela montre que la variation de la durée d'hydruration n'est pas un paramètre facile pour contrôler le taux d'hydruration. La réaction est trop rapide avec le couple température – pression.

### 2.1.b Variation de la température d'hydruration

Une seconde série d'essais a consisté à garder la pression à 20 bars, fixer le temps à 1 h et faire varier la température à 300, 250, 200 et 150 °C.

Les diagrammes de diffraction X sont reportés à la Figure V-27. Pour la composition traitée à 150 °C, on n'observe pas de déplacement des pics ce qui montre que la température n'est pas suffisante. Cependant, c'est autour de cette température que l'on trouve des hydrures rapportés dans la littérature (Y.-F. Chen et al., 2002; Mandal et al., 2005; Mandal et al., 2007). Cela nous montre que la réaction d'hydruration est directement influencée par la formule et la méthode d'élaboration des composés. Pour nos composés, la réaction commence au-delà de cette température. A 200 °C on observe le dédoublement des pics vers les bas angles, une partie de l'échantillon est hydrurée et l'autre partie ne l'est pas. A 250 °C le composé est presque totalement hydruré mais il reste de très légères traces non hydrurées. Enfin à 300 °C les pics sont totalement décalés, le composé est hydruré de façon homogène. Les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau V-6.

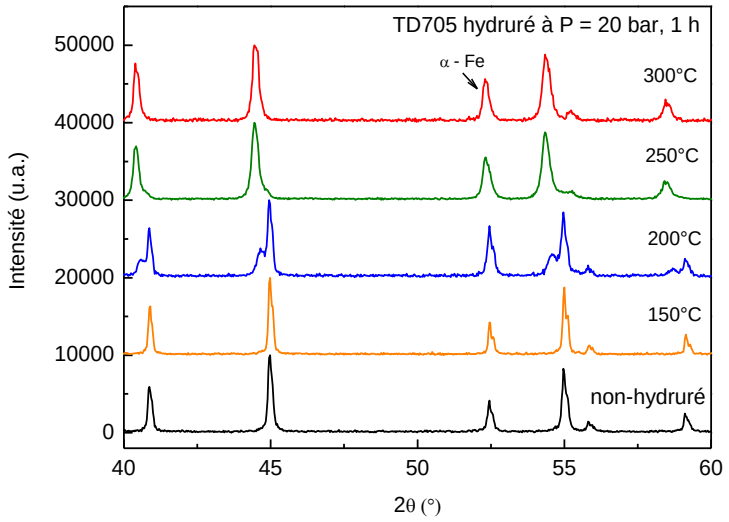



*Figure V-27 Diffractogrammes X de TD705 hydruré à 20 bars, pendant 1 h à différentes températures.*

| Composé | a = b = c (Å) |
|---|---|
| Non hydruré | 11.47795 ± 0.000088 |
| Hydruré à 150 °C | 11.47391 ± 0.000091 |
| Hydruré à 200 °C | 11.47971 ± 0.000121 |
| | 11.55549 ± 0.000128 |
| Hydruré à 250 °C | 11.59410 ± 0.000110 |
| Hydruré à 300 °C | 11.58866 ± 0.000135 |

*Tableau V-6 Paramètres de maille de TD705 hydruré à 20 bars, pendant 1 h à différentes températures.*

Récement Wang et al. ont publiés une étude des cinétiques d'hydruration observées par PCT à différentes températures sur des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ (J. Wang et al., 2009).

Les mesures d'aimantation en fonction de la température sont reportées à la Figure V-28. Ces mesures confirment les remarques établies à partir des diagrammes X. Les composés hydrurés à 300 °C et 250 °C présentent une température de Curie voisine de 355 K. Celui traité à 150 °C a un $T_C$ de 246 K, comme le composé non-hydruré. Le composé hydruré à 200 °C a été mesuré sur deux magnétomètres différents : de 200 à 300 K avec le magnétomètre « basse température » et de 300 à 360 K avec le magnétomètre « haute température ». On remarque la présence de deux transitions magnétiques, signe d'une hydruration non-homogène.

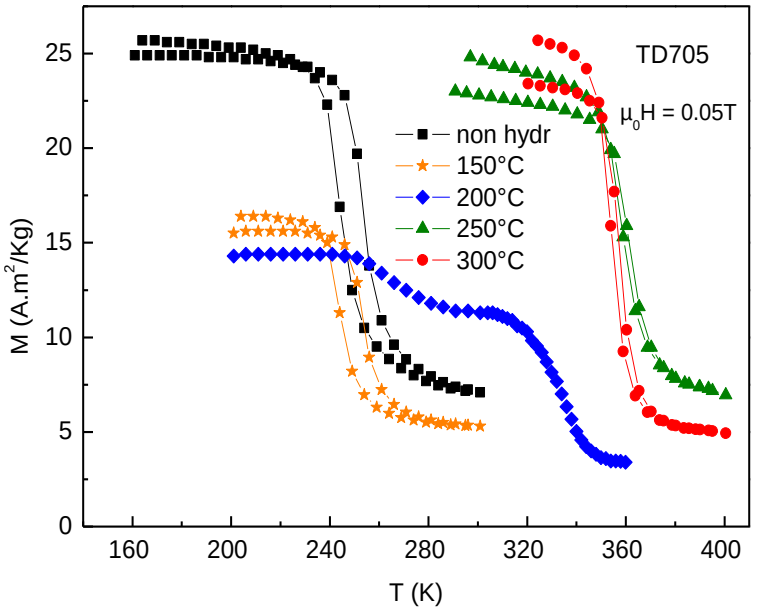



*Figure V-28* Aimantation en fonction de la température pour $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$ et ses hydrures.

En conclusion, parmi les essais réalisés, uniquement les températures de 300 et 250 °C sont favorables pour former un hydrure homogène. Mais selon l'échelle de temps (1 heure) et la pression (20 bar) testé on n'obtient pas une différence significative du taux d'hydruration entre les deux essais. On obtiendra donc la même chose pour toute température intermédiaire. La variation de température ne nous permettra pas facilement de contrôler le taux d'hydruration mais cela présente un avantage pour des processus à plus grande échelle où l'on peut difficilement éviter des gradients thermiques importants.

### 2.1.c Variation de la pression d'hydruration

Pour la troisième série d'essais, on a gardé les valeurs de 250 et 300 °C pour la température et utiliser le dispositif PCT pour mesurer les cinétiques d'absorption sous 20 et 5 bars. De cette manière on peut étudier (Figure V-29) l'influence de la pression et de la température sur les cinétiques de réaction.

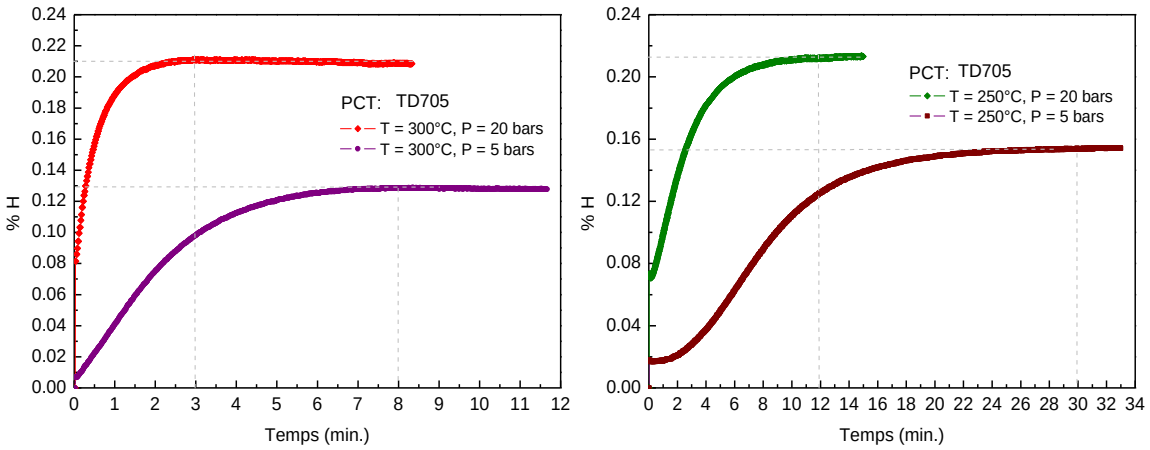



*Figure V-29 Cinétiques d'absorption de TD705 à 300 °C, sous 20 bars et 5 bars et à 250 °C, sous 20 bars et 5 bars.*

Même si il y a une différence entre la courbe sous 20 bars et celle sous 5 bars, la réaction reste quand même très rapide, de l'ordre de quelques minutes. Cependant, comme on peut déjà le voir sur la Figure V-29, le taux d'hydrogène inséré sous une pression de 20 ou 5 bars n'est pas le même. Les diagrammes de diffraction de la Figure V-30 nous montrent qu'on obtient bien deux composés hydrurés à différents taux avec des paramètres de mailles différents.

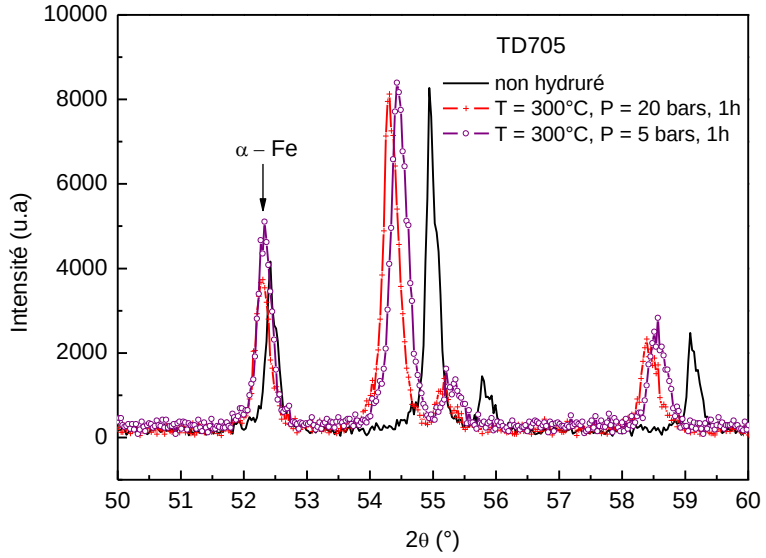



*Figure V-30 Diffractogrammes de TD705 hydruré à 300 °C, pendant 1 h à différentes pressions.*

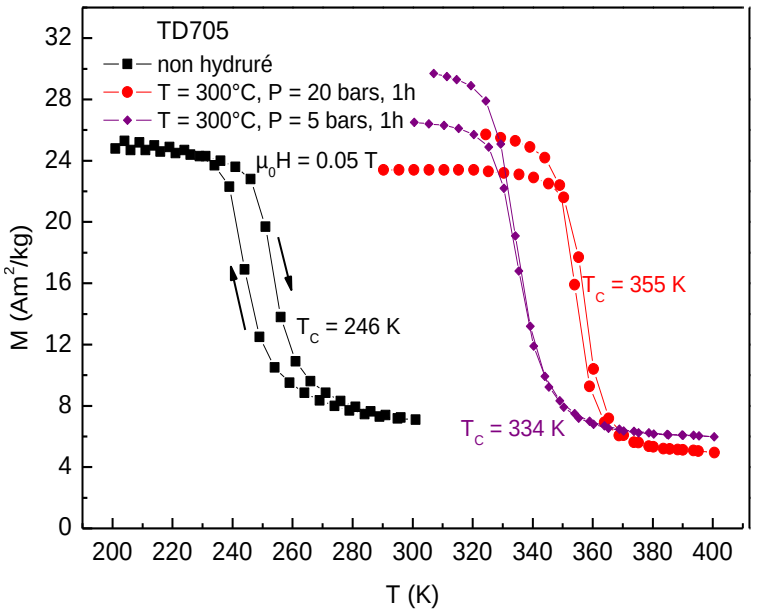



*Figure V-31 Aimantation en fonction de la température pour TD705 et ses hydrures.*

Les mesures magnétiques confirment également qu'on a deux compositions distinctes avec des températures de transition différentes (Figure V-31). Le composé hydruré à 300 °C et sous 20 bars présente la transition habituelle à $T_C$= 355 K. Mais le composé hydruré à 300 °C sous 5 bars est moins hydruré avec $T_C$ = 334 K.

De façon intéressante on note que l'hystérésis à la transition est sensiblement réduite après hydruration, comparaison faite avec le composé initial.

La pression d'hydrogène dans l'enceinte d'hydruration joue un rôle important, mais même si la pression a été réduite de 20 à 5 bars, les composés formés présentent une température de transition magnétique toujours supérieure aux valeurs escomptées.

Pour TD705 on ne peut pas contrôler de manière espérée la quantité d'hydrogène insérée dans la structure en variant les paramètres temps, température et pression. Les objectifs de départ ne sont pas vraiment atteints, mais le travail réalisé a permis de comprendre le comportement de ces matériaux vis-à-vis de l'hydrogène et nous a orientés vers d'autres voies.

Comme il est important de disposer du contrôle précis du taux exact de l'hydrogène introduit dans la structure, nous avons développé un processus spécifique.

### 2.1.d Hydruration à saturation suivie d'une deshydruration partielle

Nous avons choisi d'hydrurer à saturation les compositions à 300 °C sous 20 bars durant 1 h dans l'autoclave, puis de les déshydrurer partiellement de façon contrôlée. Nous avons fait le test de deshydrurer pendant 15, 30 ou 45 min à T = 250 °C sous vide dynamique (pompe primaire). La Figure V-32 présenté les diffractogrammes X. Les pics de diffraction se déplacent régulièrement en fonction de la durée de déshydruration. On a donc bien une variation progressive du taux d'hydrogène inséré dans la structure. Les mesures magnétocaloriques montrent le même comportement, la température $T_C$ dépend du taux d'hydrogène inséré (Figure V-33).

Cette fois, pour les trois compositions partiellement deshydrurées, on a atteint les objectifs fixés. C'est à dire que $T_C$ a bien été déplacée de façon contrôlée autour de la température ambiante sans diminuer significativement les propriétés magnétocaloriques.

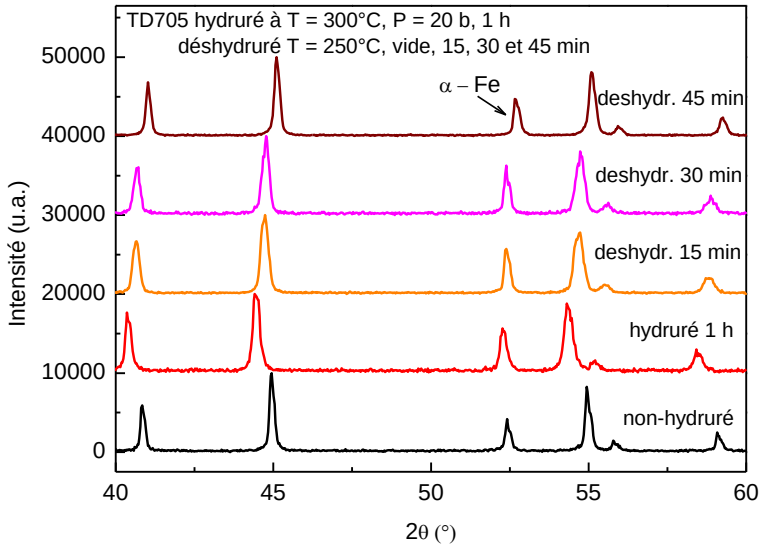



*Figure V-32 Diffractogramme X sur poudre de TD705 hydruré (1 h à T = 300 °C et P = 20 bars) puis deshydruré partiellement (15, 30 et 45 min à T = 250 °C sous vide primaire).*

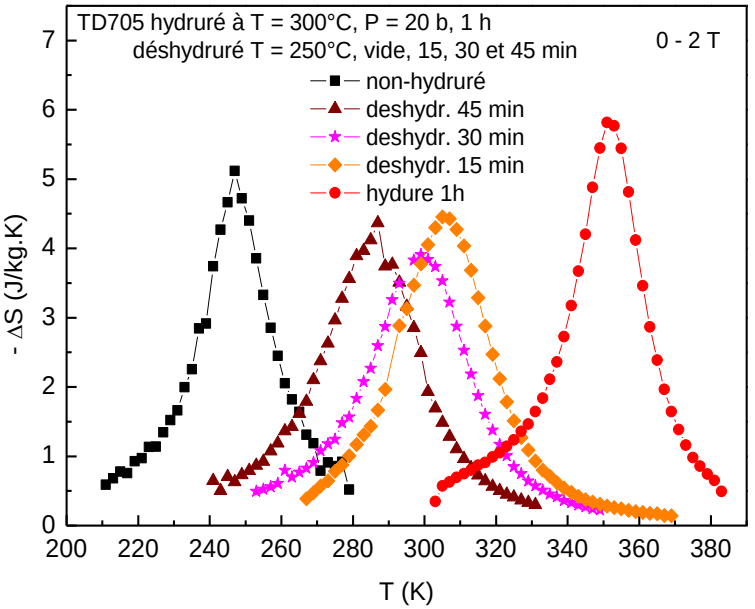



*Figure V-33 Variation d'entropie magnétique en fonction de la température pour TD705 et ses hydrures.*

La détermination du taux d'hydrogène après déshydruration partielle pose problème. En effet, vu que l'on travaille sur de petites quantités d'échantillon (~ 10 g), on ne peut pas se fier totalement aux valeurs obtenues par pesage comme pour les composés hydrurés à saturation. La masse relative d'hydrogène est trop faible et l'incertitude de la mesure est grande.

De même, la diffraction X ne permet pas de déterminer directement le taux d'hydrogène, l'atome H étant « invisible » par cette technique.

Le dispositif PCT pourrait permettre de déterminer le taux d'hydruration d'un échantillon en enregistrant la désorption sous vide. Cependant, comme il n'est pas possible de faire une mesure sous vide dynamique, il faudrait utiliser volume tampon assez grand diminuant ainsi la précision de l'acquisition. On peut également utiliser un chromatographe en phase gazeuse pour quantifier la concentration d'hydrogène comme rapporté par Fujita et al. [2003]. Cependant, ces deux méthodes ne sont pas très accessibles. Il serait donc pratique, après avoir défini de façon précise la concentration d'hydrogène contenu dans un échantillon, de la relier directement à une grandeur plus facilement accessible comme le paramètre de maille établit par diffraction X ou la température de Curie.

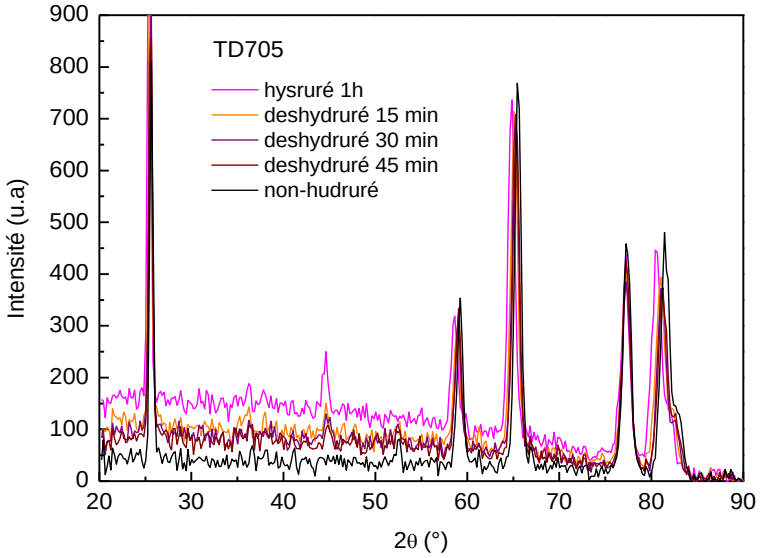



*Figure V-34 Absorption des neutrons pour différents états d'hydruration.*

Ainsi, des mesures d'absorption de neutrons ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin sur la ligne D1B. En mesurant le bruit de fond « incohérent » nucléaire, dû essentiellement au noyau d'hydrogène, cela permet de définir avec précision la concentration d'hydrogène des échantillons. Les diagrammes obtenus sont présentés à la Figure V-34 mais le traitement de ces

mesures n'est pas terminé. On peut, tout de même déjà remarquer que le bruit de fond « incohérent » augmente avec le taux d'hydrogène dans la structure. A l'issue de cette mesure, les résultats seront confrontés aux mesures magnétiques et de diffraction. Il sera donc possible de relier de façon précise l'évolution de Tc et du paramètre de maille en fonction de la concentration en hydrogène et ainsi d'établir une courbe de référence pour de futures préparations à grande échelle d'hydrures.

## 2.2. Adaptation du procédé à grande échelle

Un passage de l'échelle du laboratoire (10 g) à une échelle plus grande est nécessaire pour pouvoir tester les composés hydrurés dans un dispositif de réfrigération magnétique. Ces tests sont nécessaires pour pouvoir valider les caractéristiques magnétocaloriques étudiées en laboratoire et pouvoir qualifier cette famille de composés comme un bon prétendant aux applications.

Un dispositif de type autoclave d'hydruration a été mis à notre disposition dans la société McPhy Energy (Figure V-35). Le principe de fonctionnement est le même que pour l'autoclave utilisé au laboratoire. Cet autoclave est directement relié à la bouteille d'hydrogène via un détendeur régulateur. Donc si l'échantillon absorbe de l'hydrogène le niveau de pression est automatiquement maintenu à la valeur réglée sur le détendeur. Dans cette condition et dans l'optique d'une industrialisation où il est préférable de travailler à basse pression, l'hydruration a été réalisée sous 5 bars.

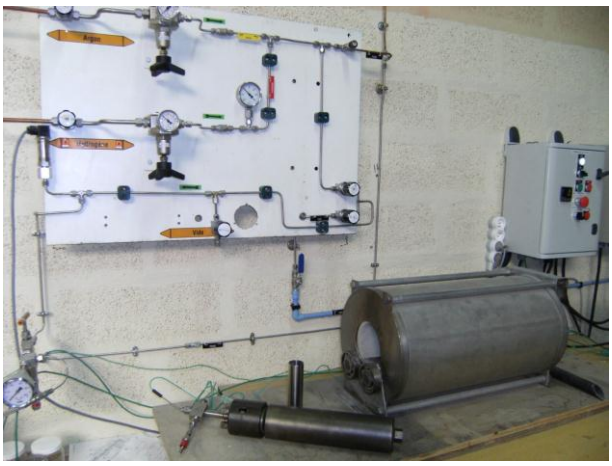


*Figure V-35* Autoclave et four d'hydruration McPhy Energy.

La capacité de cet autoclave est de deux kilogrammes de poudre de type $La(FeSi)_{13}$. Le contrôle de la température est très précis via deux lectures de température, une dans le four et une autre via un thermocouple directement plongé dans la poudre.

Deux lots d'un kilo chacun ont été hydrurés à saturation à 300 °C sous 5 bars et pendant 2 heures pour être sûr d'obtenir une hydruration homogène.
La poudre est d'abord pesée et introduite dans un tube en inox cylindrique (pour éviter la contamination de la poudre), qui est placé dans l'autoclave, et le tout dans le four. Apres hydruration trois prélèvements sont fait en différents endroits du cylindre porte échantillon ce qui nous a permis de vérifier la bonne homogénéité de l'échantillon par diffraction X (Figure V-36).

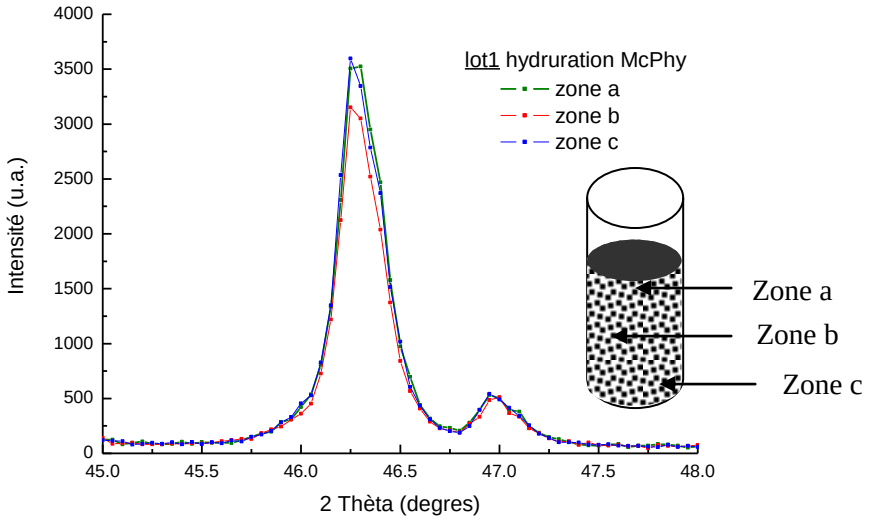



*Figure V-36 Diffractogrammes de TD705 hydruré (1h à 300 °C et sous 20 bars et deshydruré partiellement pour 15, 30 et 45 min à 250 °C sous vide primaire.*

La température de transition du composé hydruré est de 352 K (voir courbe rouge sur la Figure V-37). Pour la deshydruration partielle, deux situations ont été envisagées et testées :

- une étude en fonction de la température de déshydruration
- une étude en fonction de la durée de deshydruration

### 2.2.a Etude de la température de deshydruration

Le premier lot de 1 kg a été partagé en quatre lots de 250 g chacun pour réaliser la deshydruration. Le temps de deshydruration a été fixé à 30 min et quatre températures ont été

essayées : 300, 285, 270 et 255 °C. Pendant le chauffage l'échantillon a été mis dans l'autoclave sous une pression de 5 bars d'argon. Une fois la température stabilisée, la deshydruration est commencée en démarrant le pompage.

Les conditions de déshydruration pour les quatre lots sont :

- A : deshydruration 30 min à T = 300 °C, sous vide dynamique
- B : deshydruration 30 min à T = 285 °C, sous vide dynamique
- C : deshydruration 30 min à T = 270 °C, sous vide dynamique
- D : deshydruration 30 min à T = 255 °C, sous vide dynamique

La encore, l'homogénéité a été validée par diffraction X sur trois prélèvements effectués dans des zones différentes de chaque lots

Les températures de transition magnétique ont été déterminées par mesures de susceptibilité alternative, les magnétomètres d'extraction utilisés habituellement étant alors en arrêt. La Figure V-37 donne les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour l'échantillon non-hydruré, hydruré à saturation et les 4 deshydrurations partielles effectuées à des températures différentes. Les valeurs de la température de transition sont données dans le Tableau V-7 suivant.

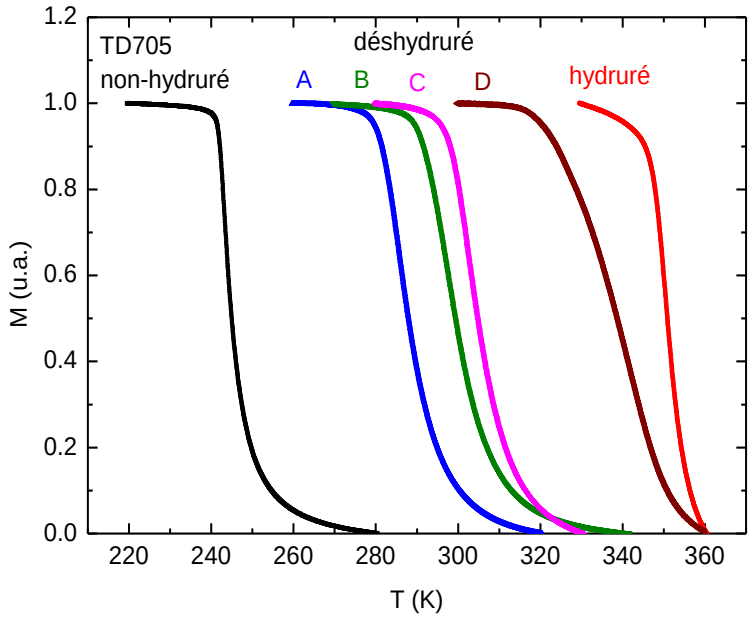



*Figure V-37 Aimantation en fonction de la température pour TD705 et ses hydrures.*

| Composé | Température de deshydruration (K) | $T_C$ (K) |
|---|---|---|
| Non hydruré | - | 243 |
| A | 300 | 286 |
| B | 285 | 300 |
| C | 270 | 304 |
| D | 255 | 343 |
| Hydruré 1h | - | 352 |

*Tableau V-7 Températures de Curie déterminées pour TD705 et ses hydrures.*

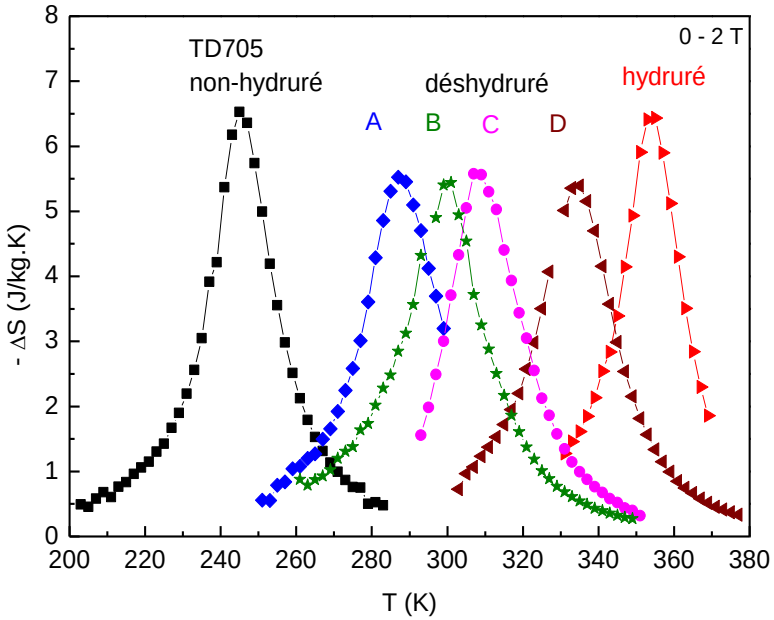



*Figure V-38 Variation d'entropie magnétique en fonction de la température pour TD705 et ses hydrures.*

Le but était d'avoir des valeurs de $T_C$ différentes en fonction de la température de déshydruration et placée autour de la température ambiante. Par hydruration on a augmenté $T_C$ de 243 à 352 K, valeur comparable à 3 K près aux valeurs obtenues au laboratoire par hydruration dans des conditions similaires. Par deshydruration partielle $T_C$ a bien diminuée. Les valeurs obtenues pour les lots notés A, B et C sont très intéressantes parce qu'elles sont proches de l'ambiante et proches entre elles.

La Figure V-38 montre la variation d'entropie déterminée pour les composés de cet essai. Les pics recouvrent bien une importante plage de température autour de l'ambiante avec une amplitude déjà correcte pour les applications.

### 2.2.b Etude de la durée de deshydruration

Les mêmes opérations ont été réalisées pour étudier l'influence de la durée d'hydruration. Le deuxième lot de 1 kg a été également partagé en quatre lots :

- E : deshydruration 20 min à T = 285 °C, sous vide dynamique
- F : deshydruration 30 min à T = 285 °C, sous vide dynamique
- G : deshydruration 40 min à T = 285 °C, sous vide dynamique
- H : deshydruration 60 min à T = 285 °C, sous vide dynamique

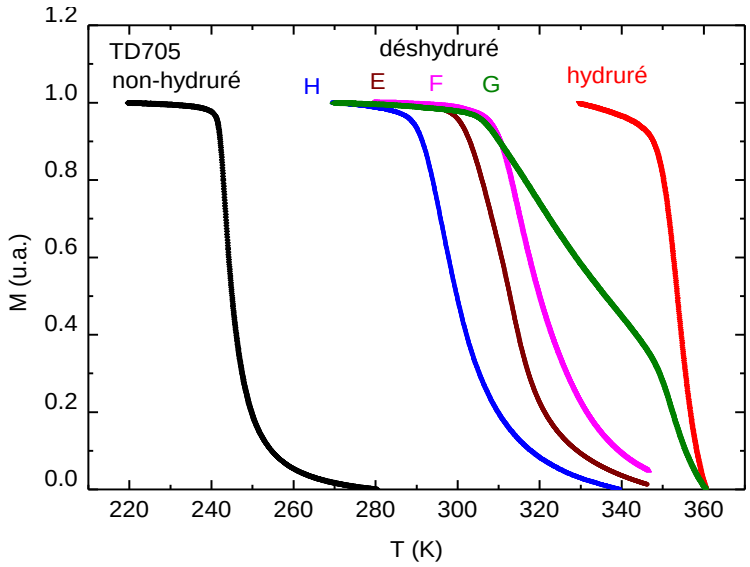



*Figure V-39 Aimantation en fonction de la température pour TD705 et ses hydrures.*

| Composé | Durée de deshydruration (min) | $T_C$ (K) |
|---|---|---|
| Non hydruré | - | 243 |
| H | 60 | 297 |
| E | 20 | 314 |
| F | 30 | 317 |
| G | 40 | 330 et 354 |
| Hydruré 1h | 0 | 354 |

*Tableau V-8 Températures de Curie déterminées* pour TD705 et ses hydrures.

L'ordre des composés en fonction du temps de deshydruration est : E (20 min.), F (30 min.), G (40 min.) et H (60 min.). L'ordre en $T_C$ devait être E, F, G et H (le temps maximum de déshydruration doit conduire au plus petit $T_C$). La Figure V-39 et le Tableau V-8 montrent que

l'ordre n'est pas celui attendu mais H, E, F et G. Donc la deshydruration à grande échelle semble beaucoup plus délicate à mettre en œuvre qu'à l'échelle laboratoire et plus difficile à contrôler lorsque l'on fait varier la durée de deshydruration (pression partielle initiale dans l'autoclave ?). On peut également remarquer que le composé F présente deux phases magnétiques (deux transitions $T_C$ = 320 K et 354 K) suite à une manipulation non parfaitement effectuée.

Le premier essai d'adaptation du procédé développé au laboratoire (hydruration suivie de déshydruration partielle) à échelle pré-industrielle est satisfaisant mais il reste certainement encore des paramètres à mettre au point.

Les résultats décrits dans ce chapitre ont fait l'objet de présentations dans deux conférences internationales : 3rd International Conference of IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, ThermagIII 2009, Des Moines, Iowa, USA et Romanian Conference on Advanced Materials, ROCAM 2009, Brasov, Roumanie.

Pour pouvoir tester ces poudres dans les dispositifs de réfrigération magnétiques une mise en forme est nécessaire. Différentes géométries pour la mise en forme peuvent être envisagées. Pour tester les poudres dans les dispositifs de Cooltech Applications des plaques sont nécessaires. Pour le moment un seul lot de ces poudres a été mis en forme et testé dans un dispositif Cooltech Applications. On ne peut pas donner ici plus de précisions pour des raisons de confidentialité, mais il y a eu confirmation que ce type de matériau est au moins aussi efficace que Gd. Des améliorations au niveau de l'élaboration des poudres brutes restent à opérer pour « rattraper » les 20 % de la phase magnétocalorique perdus avec le reste de α-Fe-Si.

# 3. Test de matériaux dans le dispositif de réfrigération magnétique de Cooltech Applications

## 3.1. Description de l'appareil

## 3.2. Mise en forme de matériaux

## 3.3. Résultats du test

Confidentiel

# 4. Conclusions

La faisabilité du transfert du procédé d'élaboration des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ de l'échelle laboratoire à plus grande échelle a été démontrée.

Les matériaux préparés à une échelle pilote (fusion HF, coulée en lingots, atomisation) selon les enseignements dégagés en laboratoire se révèlent très prometteurs avec des performances magnétocaloriques déjà très intéressantes, après un recuit avantageusement court (24 h) à la température raisonnable de 1050 °C.

Pour rendre les matériaux issus de ce procédé tout à fait efficaces pour la réfrigération magnétique à température ambiante, un travail d'optimisation a été entrepris au niveau de l'insertion d'hydrogène interstitiel. En jouant sur différents paramètres comme la température, la pression et le temps d'hydruration (et de déshydruration), l'homogénéisation… un protocole a été établi avec l'instrumentation laboratoire permettant alors de contrôler très finement et à la demande le taux d'hydruration. Ensuite, les différentes étapes de ce procédé ont été adaptées avec succès à l'échelle pilote industriel. Cependant les bonnes performances ainsi réalisées apparaissent encore largement améliorables.

# 5. Bibliographie

Chen, Y., Wang, F., Shen, B., Hu, F., Cheng, Z., Wang, G., et J.-R., S., 2002, Large magnetic entropy change near room temperature in the LaFe11.5Si1.5H1.3 interstitial compound: Chinese Physics, v. 11, p. 0741-0744.

Mandal, K., Gutfleisch, O., Yan, A., Handstein, A., et Müller, K., 2005, Effect of reactive milling in hydrogen on the magnetic and magnetocaloric properties of LaFe11.57Si1.43: Journal of Magnetism and Magnetc Materials, v. 290-291, p. 673-675.

Mandal, K., Pal, D., Gutfleisch, O., Kerschl, P., et Müller, K., 2007, Magnetocaloric effect in reactively-milled LaFe 11.57Si 1.43Hy intermetallic compounds: Journal of Applied Physics, v. 102, no. 5, p. 053906.

Wang, J., Chen, Y., Tang, Y., et Tang, J., 2009, Hydrogen absorption kinetics and hydrogen desorption performance of LaFe13-xSix alloys, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

# Chapitre VI.

# Appareil de mesure directe de l'effet magnétocalorique

La variation adiabatique de la température $\Delta T_{ad}$ est une grandeur physique importante qui, en plus de la variation d'entropie $\Delta S$, caractérise l'effet magnétocalorique. Cette grandeur correspond à la variation de la température maximale que l'on peut obtenir pour un matériau donné. Dans un système à EMC, cette variation de température ne sera atteinte puisqu'on ne sera jamais en condition adiabatique. Mais, plus $\Delta T_{ad}$ intrinsèque sera élevé, plus cela permettra l'obtention d'un écart de température important dans le cycle frigorifique effectif.

Il y a deux approches expérimentales permettant d'estimer la variation de température $\Delta T_{ad}$, ce sont les méthodes indirectes et la méthode directe. Mais, pour les premières, on aboutit à la quantification d'une variation de température via la capacité calorifique et la variation d'entropie en appliquant un modèle qui peut avoir des limites avec certains types de matériaux.
Pour compléter la caractérisation des matériaux mis en œuvre dans la cette thèse, nous avons donc choisi de mettre en application la méthode directe avec un appareillage spécifiquement dédié. Cet instrument est décrit ici avec les premières mesures qui ont pu être réalisées récemment.

Chapitre VI. **Appareil de mesure directe de l'effet magnétocalorique.....211**

1. Principes de la mesure de $\Delta T_{ad}$..... 213

2. Description de l'appareil ..... 214

3. Premières mesures..... 219

*3.1. Mesures de κ et de Cp du porte-échantillon ..... 219*

*3.2. Mesures sur le gadolinium..... 220*

*3.3. Mesures sur un composé $LaFe_{13-x}Si_x$..... 222*

4. Conclusions ..... 224

5. Bibliographie..... 225

# 1. Principes de la mesure de $\Delta T_{ad}$

Il y a quelques années, Tishin et Spichkin ont détaillé les méthodes de caractérisation des propriétés magnétocaloriques (Tishin et Y. I. Spichkin, 2003). Nous reprenons ici les principes de mesure de $\Delta T_{ad}$.

Les mesures indirectes consistent à savoir estimer $\Delta T_{ad}$ à partir d'une mesure de $\Delta S$ et de Cp grâce à l'équation I.20 du chapitre I : $\Delta T_{ad} = -T/Cp \cdot \Delta S$ . La variation d'entropie $\Delta S$ est accessible par des mesures d'aimantation isotherme et en utilisant l'équation de Maxwell comme on l'a déjà exprimé. La chaleur spécifique Cp peut être déterminée par mesures calorimétriques. Cette méthode de détermination de $\Delta T_{ad}$ a été appliquée sur plusieurs matériaux comme $Gd_5Si_2Ge_2$ (Pecharsky et Gschneidner Jr., 1997), MnAs (Wada et Tanabe, 2001), $LaFe_{13-x}Si_x$ (Fujita et al., 2001; Podgornykh et Shcherbakova, 2006).
Cette méthode à l'avantage certain d'être facilement accessible car des appareils commerciaux existent pour la détermination de $\Delta S$ et Cp. Cependant, son inconvénient est de reposer sur $\Delta S$ qui selon les matériaux, notamment ceux avec une transition de premier ordre, peut être sujette à caution comme on l'a mentionné au chapitre III lors de l'étude du composé $La_{1-z}Ce_zFe_{11.7}Si_{1.3}$.

Les mesures directes sont des mesures peu communes car un appareil spécifique est nécessaire. Dans cette méthode, le matériau est soumis à des variations du champ magnétique provoquant la variation de sa température qui est alors mesurée directement par un thermomètre. Le changement de température adiabatique ($\Delta T_{ad}$) est alors égal à la différence entre deux termes $T_f(H_f)$ - $T_i(H_i)$. Le premier $T_f(H_f)$ est la température finale de l'échantillon placé sous le champ magnétique final et en second la température initiale $T_i(H_i)$ de l'échantillon placé sous le champ magnétique initial. La variation de champ peut être réalisée de différentes manières. Weiss et Forer ont réalisé de telles mesures en appliquant un échelon de champ créé à partir d'un électroaimant (Weiss et Forrer, 1926) et sur le même principe, Green et al. ont utilisé le champ délivré par un aimant supraconducteur (Green et al., 1988). Une autre façon de faire est d'utiliser la technique des champs pulsés (Borovikov et al., 1981; Ponomarev, 1986; Dan'kov et al., 1997). Une troisième façon d'aborder le problème est d'utiliser un champ magnétique statique et d'y introduire ou d'en extraire l'échantillon (Nikitin et al., 1985a; Nikitin et al., 1985b; Gopal et al., 1997).

C'est cette dernière méthode de champ magnétique statique qui a été choisie pour

développer notre appareil. Il a été conçu et réalisé au laboratoire par le pôle Caractérisation de l'Institut Néel. Le financement a été assuré par le CNRS, le G2Elab et Cooltech Applications.

## 2. Description de l'appareil

Le champ magnétique de l'appareil (Figure VI-1) est produit par une bobine supraconductrice de type Helmholtz permettant d'atteindre des champs magnétiques élevés (7 T). Un porte-échantillon opérant sous vide est attaché en bout d'une canne qui se déplace verticalement afin d'introduire l'échantillon jusqu'à la position de champ magnétique maximum ou de l'extraire vers une position de champ magnétique nul (Figure VI-2).

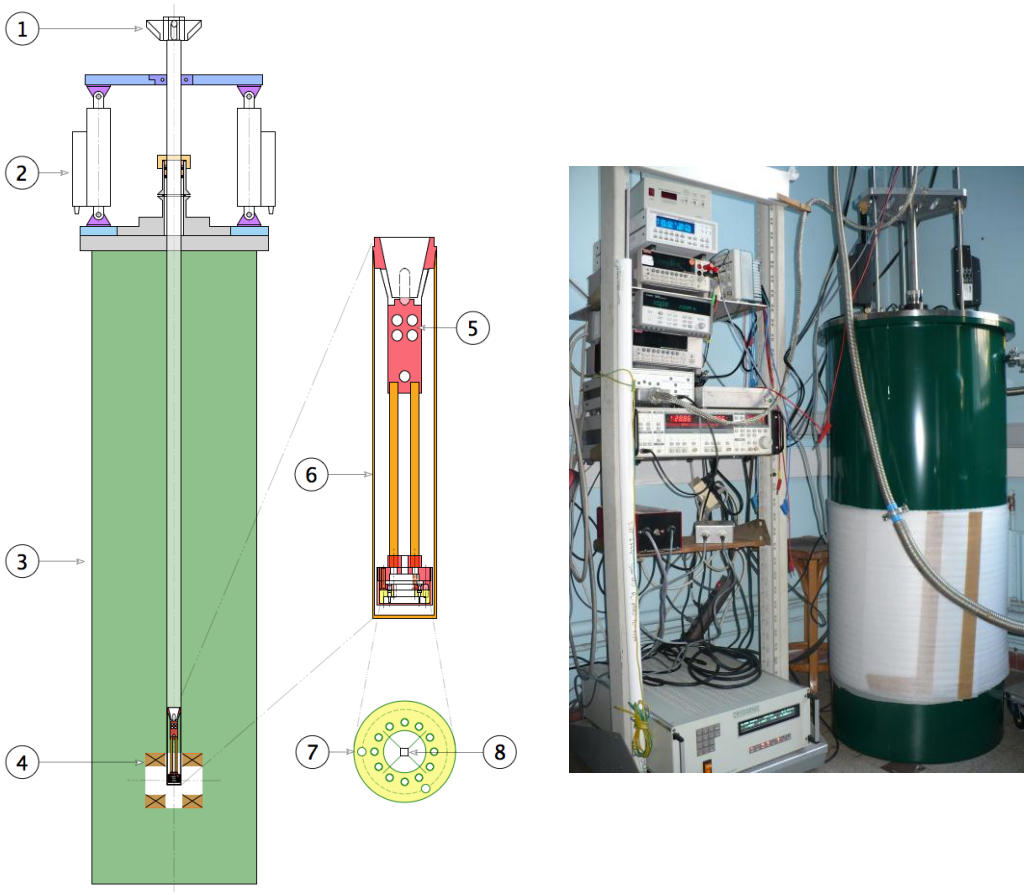



*Figure VI-1 Schéma et photo de l'appareil et du porte-échantillon. 1) Connecteurs. 2) Vérins électriques linéaires. 3) Cryostat. 4) Bobine Supraconductrice type Helmholtz. 5) Emplacement du chopper MOSFET. 6) Ecran thermique sous vide. 7) Porte-échantillon : anneau de cuivre. 8) Plaque saphir.*

Ainsi, un échantillon retenu par deux fils de nylon très fins de très faible conductivité thermique subit la variation du champ magnétique relativement rapidement (moins de 2 s) provoquant la variation de sa température alors mesurée par un thermocouple différentiel, le tout étant maintenu à une température contrôlée entre 4 et 318 K.

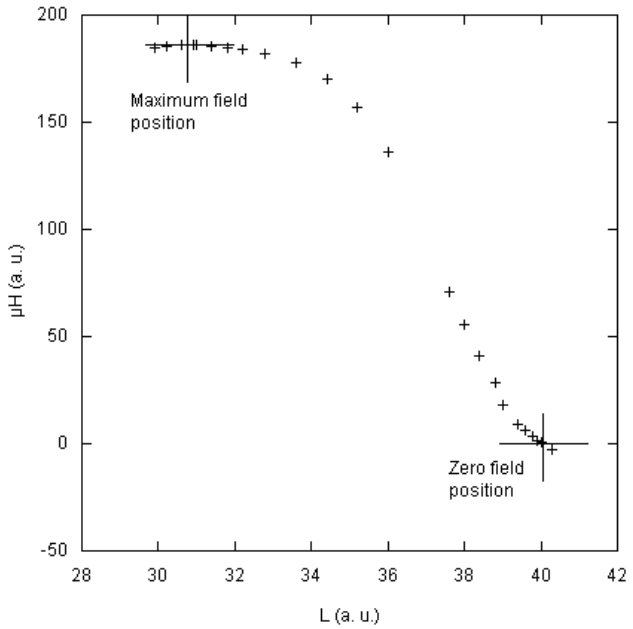



*Figure VI-2 Mesure de la variation du champ magnétique entre la position de champ maximum et la position de champ minimum.*

Le porte-échantillon est constitué d'un anneau de cuivre avec des fils de nylon croisés. Au centre, est fixée une petite plaque carrée de saphir. À l'arrière de cette plaque est fixée une « puce » résistive de 1 kΩ utilisée pour chauffer l'échantillon ainsi que l'une des extrémités du thermocouple différentiel de type E (chromel-constantan). L'autre extrémité du thermocouple est fixée sur l'anneau de cuivre. Cette configuration permet de mesurer une différence de température entre la plaque et l'anneau. Cette différence de température peut provenir soit de la variation de température de l'échantillon par l'effet magnétocalorique, soit du chauffage par la puce résistive. En effet, pour assurer une mesure précise de $\Delta T_{ad}$, et, comme l'échantillon est monté sur un support (la plaque de saphir avec sa puce résistive) ayant une capacité calorifique propre non négligeable ($C_p^{Pte}$), on doit tout d'abord mesurer finement cette capacité afin de corriger les

données de variation de température mesurées $\Delta T_{mes}$. Suivant l'équation (VI.1), de la conservation du flux de chaleur, il est évident que l'amplitude de $\Delta T_{ad}$ de l'échantillon est diminuée par l'absorption des calories ou des frigories par le support.

$$\Delta T_{mes}(C_p^{Ech} + C_p^{Pte}) = \Delta T_{ad} \cdot C_p^{Ech} \qquad \text{(VI.1)}$$

avec $C_p^{Ech}$ la capacité de calorifique d'échantillon et $C_p^{Pte}$ la capacité calorifique de la plaque et de la puce résistive.

La tension électrique émise par le thermocouple est directement transmise a un chopper MOSFET travaillant au plus près de l'échantillon à basse température similairement au chopper décrit par Kerchner et al. (Kerchner et al., 1980). Il transforme le signal continu en signal alternatif. L'avantage de ce montage est de pouvoir utiliser un amplificateur synchrone capable de mesurer des signaux de très faible amplitude tout en filtrant le bruit électrique blanc. Concrètement, dans le cas du montage développé, à T = 200 K, on atteint la sensibilité de $10^{-3}$ K.

L'ensemble de l'appareil est automatisé et piloté par ordinateur avec un logiciel programmé avec LabVIEW permettant d'opérer des mesures à champ et température variables.

Pour mesurer la capacité calorifique, la conductivité thermique κ doit être mesurée préalablement. Cette variable dépend uniquement de la conductance thermique des fils de nylon, de la conductance du vide (négligeable à $1.10^{-6}$ mbar), de la radiation de la plaque et du rayonnement de l'échantillon. L'expérience montre que la contribution due au rayonnement de l'échantillon est négligeable ce qui rend κ absolument indépendant de l'échantillon.

Afin de déterminer κ grâce à la puce résistive, on applique différents pulses de puissance de chauffage P et on mesure la différence de température résultante $\Delta T_\kappa$ (Figure VI-3). Lorsque trois points d'équilibre thermique ont été déterminés, un simple ajustement linéaire de la courbe P(ΔT) donne la conductance thermique κ (Figure VI-4) selon l'équation (VI.2) :

$$\kappa = \frac{P}{\Delta T} \qquad \text{(VI.2)}$$

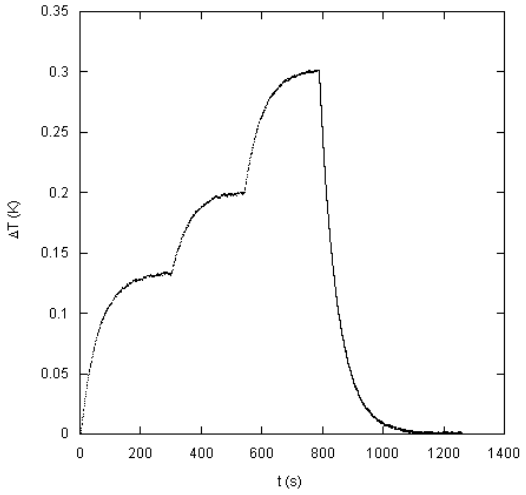



*Figure VI-3 Mesure donnant la conductance thermique κ et la capacité calorifique $C_P$.*

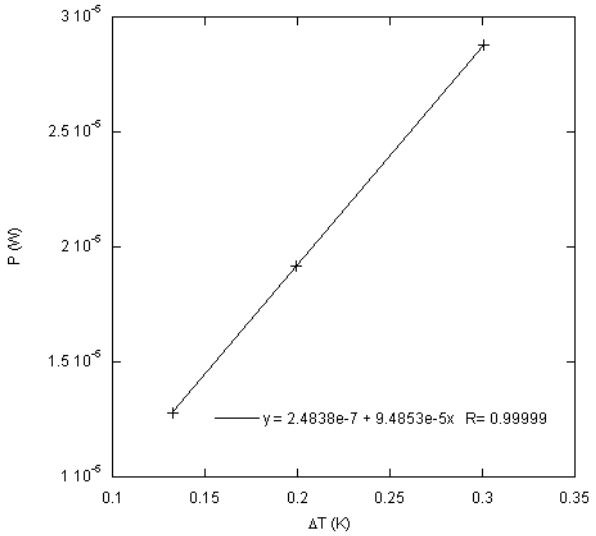



*Figure VI-4 Puissance de chauffage P en fonction de la différence de température résultante ΔT donnant la conductance thermique κ du porte-échantillon.*

La capacité calorifique totale $C_P$ du support avec ou sans l'échantillon est déterminée par la technique dite de relaxation. Le support est chauffé par la puce résistive afin de provoquer un petit déséquilibre thermique entre le support et l'anneau. Dès que la différence de température ΔT

qui en résulte atteint environ 0.3 K, le chauffage est coupé et la température relaxe exponentiellement (Figures VI-3 et VI-5) selon l'équation (VI.3) où $T^{Ech}$ est la température instantanée de l'échantillon, $T^0$ la température de l'anneau, κ la conductivité thermique.

$$T^{Ech}(t) = T^0 - \frac{T^0 - T_{init}^{Ech}}{e^{\frac{\kappa t}{C_p}}} \tag{3}$$

On déduit $C_P$ par ajustement numérique de la courbe avec l'équation (VI.3).

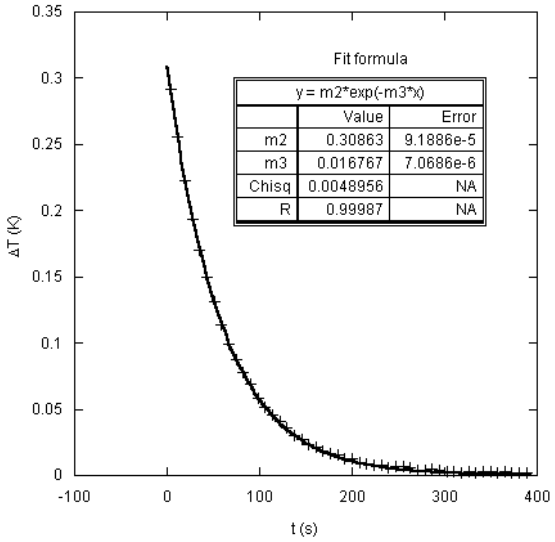



*Figure VI-5 Relaxation exponentielle de la température ΔT avec l'affinement donnant m3 = κ/Cp.*

Après avoir mesuré Cp sans échantillon puis avec échantillon, on peut procéder à la mesure de variation de température induite par effet magnétocalorique. L'échantillon est introduit dans le champ magnétique, sa température augmente puis relaxe jusqu'à la température initiale. L'échantillon est alors extrait du champ et sa température diminue puis revient de nouveau jusqu'à la température initiale (Figure VI-6). La variation de température est enregistrée avec le thermocouple différentiel ce qui permet d'obtenir les variations maximales $\Delta T_{mes}$ lors de l'aimantation et lors de la désaimantation. Enfin, on corrige ces valeurs de l'effet de présence du support en utilisant l'équation (VI.1) pour remonter à $\Delta T_{ad}$.

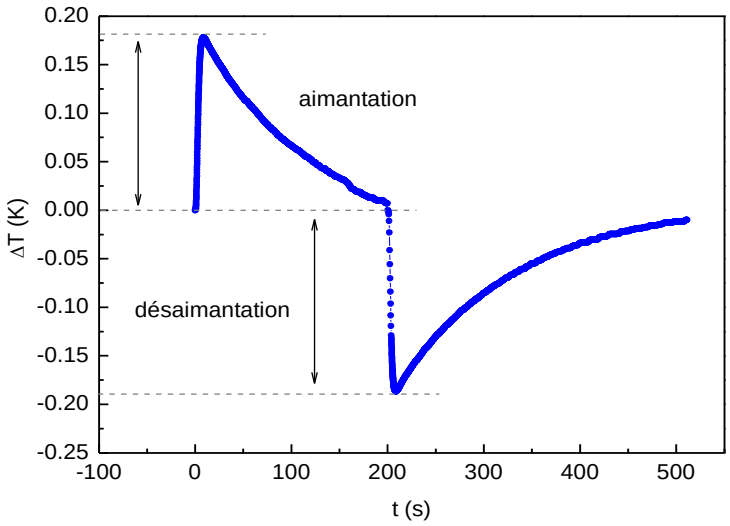



*Figure VI-6 Mesure de la variation de température à l'aimantation et à la désaimantation.*

# 3. Premières mesures

La réalisation et la mise au point de l'appareillage ont été menées à bien dans le cadre du Pôle Caractérisation de l'Institut Néel. Plus de 2 ans de travail impliquant ingénieurs, techniciens, doctorant et chercheurs ont été nécessaire pour arriver à ce développement instrumental qui a demandé de très nombreux essais pour tester les nombreux paramètres sensibles à prendre en compte. L'appareillage est maintenant en fin de mise au point. Les mesures initiales de κ et Cp du porte-échantillon ont été faites et deux échantillons magnétocaloriques (Gd et $LaFe_{13-x}Si_x$) ont été étudiés.

## 3.1. Mesures de κ et de Cp du porte-échantillon

La première mesure a consisté à déterminer la conductivité thermique κ et la capacité calorifique du porte-échantillon en fonction de la température à champ nul. Ces mesures sont reportées dans la Figure VI-7. Les courbes sont ajustées à partir de polynômes pour interpoler κ et la capacité calorifique du porte-échantillon à toute valeur intermédiaire de la température.

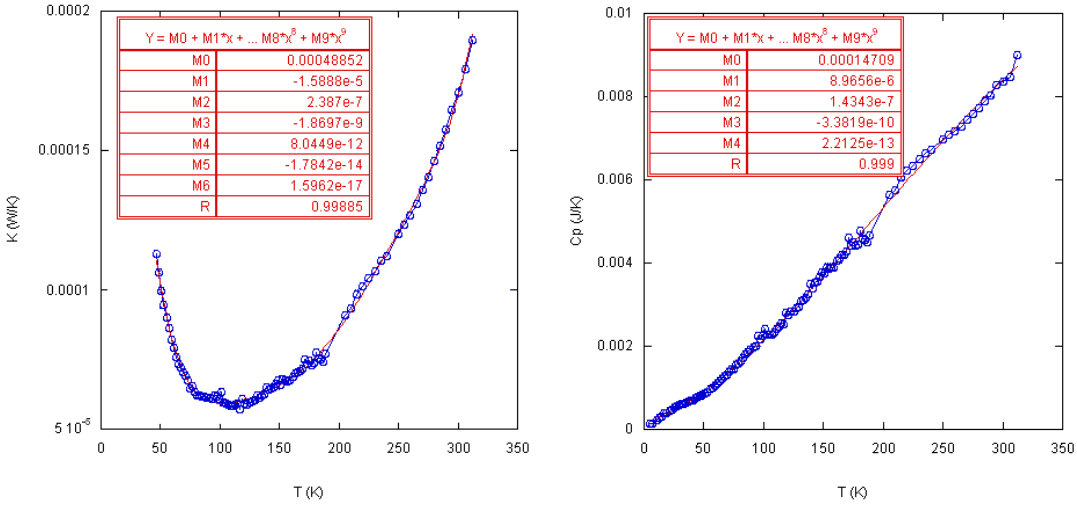



*Figure VI-7 Mesure de la conductivité thermique κ et la capacité calorifique du porte-échantillon à champ nul.*

## 3.2. Mesures sur le gadolinium

Un échantillon de gadolinium commercial (99.9 %) d'environ 2 x 2 x 1 mm a été mesuré en commençant par la détermination de Cp (Figure VI-8). On retrouve l'allure générale de la capacité calorifique d'un matériau à transition magnétique de second ordre avec un pic en forme de λ à champ magnétique nul, pic qui est élargi et décalé vers les hautes températures avec l'application du champ. Cependant, on trouve que l'amplitude du pic à champ nul est relativement moins importante que celle est reportée dans la littérature (Dan'kov et al., 1998; Pecharsky et Gschneidner Jr., 1997).

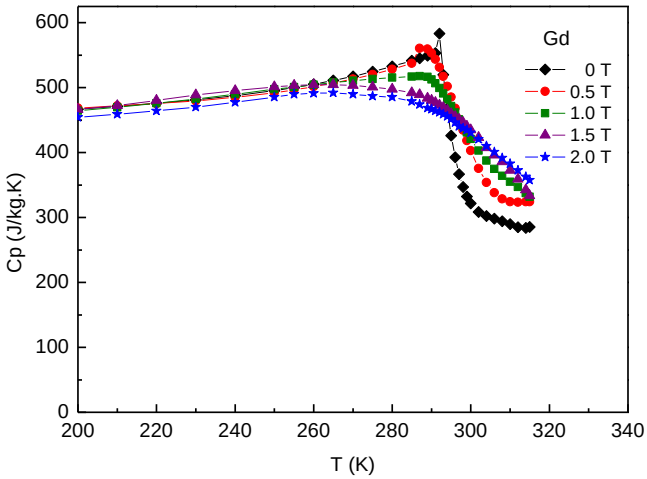



*Figure VI-8 Mesure de Cp du gadolinium en fonction de la température de 0 à 2 T.*

La Figure VI-9 donne la variation adiabatique de température mesurée sur cet échantillon de gadolinium. Les valeurs obtenues sont un peu faibles mais restent relativement proches de celles mentionnées dans la littérature (Pecharsky et Gschneidner Jr., 1997; Kopeliovich et al., 2009; Madireddi et al., 2009) compte tenu des facteurs qui peuvent influencer ce type de mesure, notamment la pureté de l'échantillon, le champ démagnétisant, la vitesse de déplacement dans le champ.

Par ailleurs, on remarque que la variation de température est plus faible lors de l'aimantation que lors de la désaimantation. Ceci pourrait être attribué à des effets de traînage ou relaxation magnétique non équivalents durant le temps de la mesure, et lié au déplacement des parois et à la distribution des domaines magnétiques.

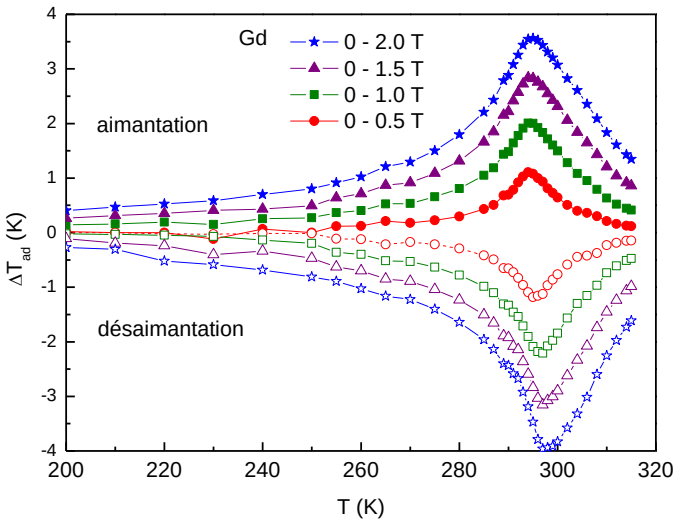



*Figure VI-9 Variation adiabatique de la température du gadolinium en fonction de la température pour des variations de champ allant jusqu'à 2 T.*

La mesure de la capacité calorifique ayant été faite pour cet échantillon de gadolinium, nous avons comparé les valeurs de $\Delta T_{ad}$ obtenues avec l'appareil et celles déterminées avec la variation d'entropie (Figure VI-10) et Cp. Les deux jeux de courbes de la Figure VI-11 sont très semblables surtout dans la partie ferromagnétique. Les amplitudes sont quasiment identiques. Comme la variation d'entropie est en très bon accord avec la littérature avec 5 J/kg.K à $\mu_0\Delta H = 2$ T, alors que les valeurs de $\Delta T_{ad}$ sont un peu faibles, cela mène à penser que la mesure de Cp doit être améliorée.

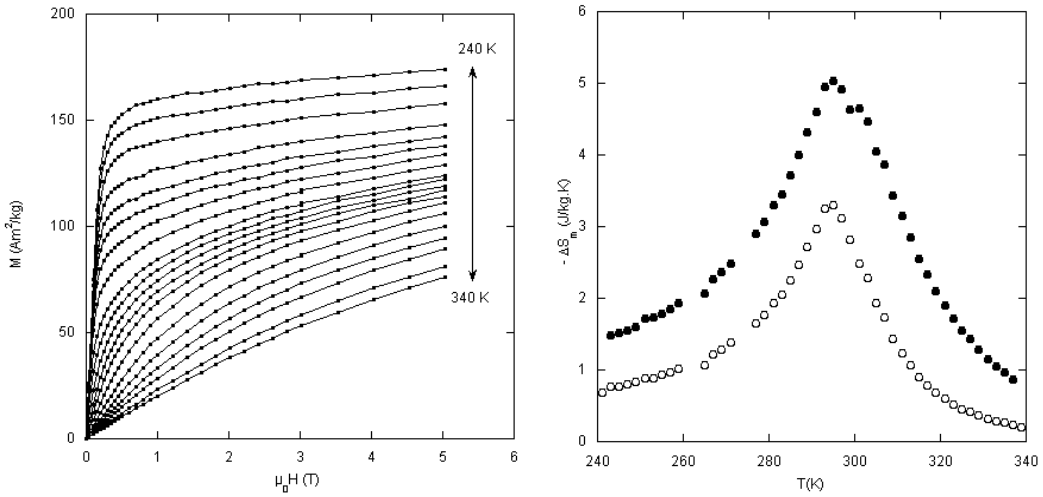



*Figure VI-10 Détermination de la variation d'entropie pour le gadolinium à $\mu_0 \Delta H$ = 1 T et 2 T.*

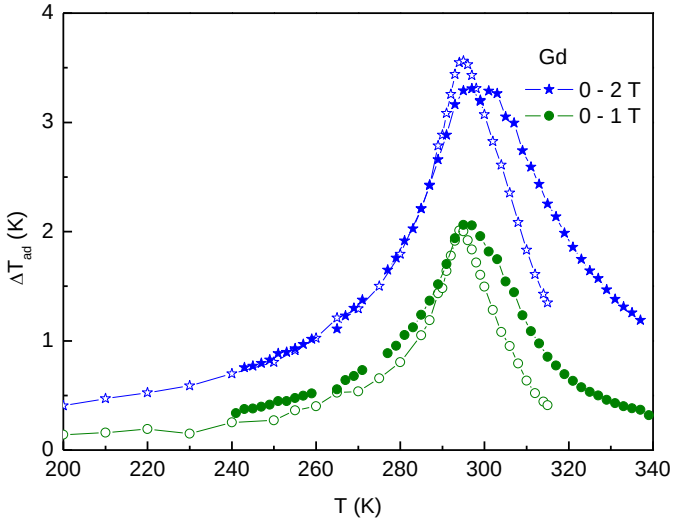



*Figure VI-11 Comparaison entre $\Delta T_{ad}$ déterminé par mesure directe (symboles vides) et par mesure indirecte (symboles pleins) à $\mu_0 \Delta H$ = 1 T et 2 T.*

## 3.3. Mesures sur un composé $LaFe_{13-x}Si_x$

De la même façon, un échantillon massif de $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ ayant approximativement les mêmes dimensions a été mesuré. Là encore, les courbes obtenues pour Cp à différents champ magnétiques (Figure VI-12) sont similaires à ce qui est rapporté dans la littérature (Fujita et al., 2003) mais les valeurs de la courbe en dehors de la transition sont supérieures alors que la valeur du maximum du pic à la transition est inférieure.

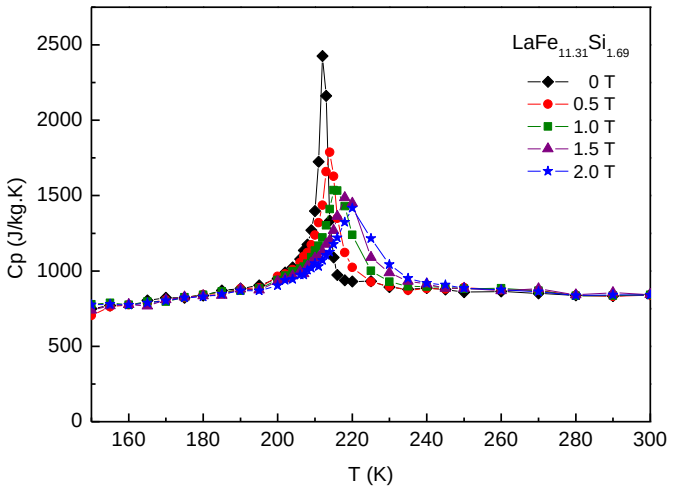



*Figure VI-12 Mesure de Cp de $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ en fonction de la température de 0 à 2 T.*

La mesure de $\Delta T_{ad}$ est reportée dans la Figure VI-13. On obtient une variation de 2.5 K à $\mu_0\Delta H = 2$ T. La mesure de $\Delta T_{ad}$ pour ce composé n'a jamais été rapportée dans la littérature auparavant, il n'y a donc pas de comparaison directe validant ou invalidant cette mesure. Cependant, on peut se repérer en comparant avec d'autres compositions en Si. Par exemple, dans la littérature, on trouve pour x = 1.3 et pour $\mu_0\Delta H = 1.4$ T la valeur de $\Delta T_{ad} = 4$ K (Hu et al., 2003). Sachant que $\Delta S$ diminue fortement entre ces deux valeurs de x, l'ordre de grandeur de la présente mesure semble correct.

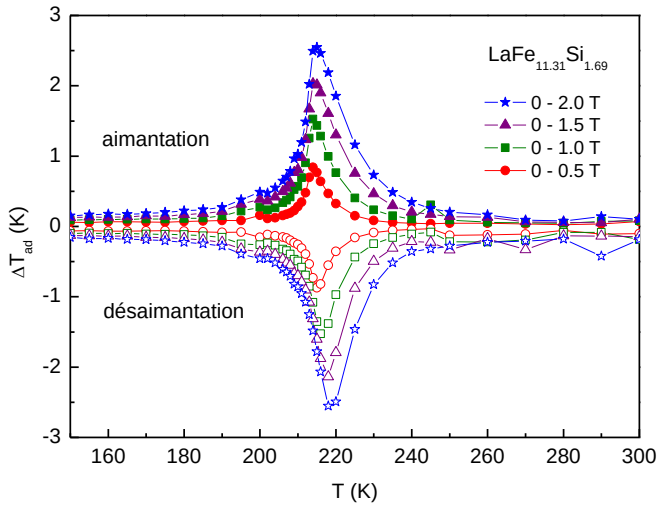



*Figure VI-13 Variation adiabatique de la température de $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ en fonction de la température pour des variations de champ jusqu'à 2 T.*

# 4. Conclusions

L'appareil développé complète les moyens de caractérisation de l'effet magnétocalorique. En plus des magnétomètres à extraction conventionnels permettant de déterminer ΔS, le groupe sera en mesure d'accéder à la capacité calorifique et de la variation adiabatique de la température. Cependant, un important travail de mise au point est encore nécessaire pour valider définitivement le bon fonctionnement de l'appareil. Certains aspects demandent des ajustements comme par exemple, la nécessité d'assurer un contrôle très précis du déplacement de l'échantillon en position de champ nul celle-ci se trouvant dans une zone de variation rapide du champ. Il faudra aussi mesurer très précisément le champ délivré par la bobine supraconductrice ce qui n'a pas pu être fait jusqu'à présent. Il faudra aussi se poser la question de l'influence du placement du thermocouple par rapport à l'échantillon. En effet, comme mentionné par Kuhrt et al., bien que ce soit plus difficile à mettre en œuvre, placer le thermocouple dans un trou au cœur de l'échantillon doit améliorer la justesse de la mesure en s'affranchissant du gradient de température qui peut exister entre le cœur et la surface de l'échantillon (Kuhrt et al., 1985). Cela pourrait peut être expliquer les valeurs plus faibles qui ont été obtenues pour la mesure du Gd, en comparaison avec celles de la littérature.

Une fois l'appareil validé, cela ouvrira la voie à un important travail d'analyse sur les mesures qui pourront être réalisées sur différents types de composés avec des transitions du 1$^{er}$ et du 2$^{ème}$ ordre, avec couplage magnéto-élastique ou non, avec contribution électronique à la variation d'entropie. Par ailleurs, cela pourra également mieux guider d'une part l'exploration des modèles phénoménologiques utilisés pour décrire les couplages magnétiques et d'autres part les calculs de structure électronique.

# 5. Bibliographie

Borovikov, V.S., Kaner, N.E., Litvinenko Yu, I., Fishman, A.M., et Shapiro, V.V., 1981, Eksp. Teor. Phys., v. 53, p. 816.

Dan'kov, S.Y., Tishin, A.M., Pecharsky, V.K., et Gschneidner, J., 1997, Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields: Rev. Sci. Instrum., v. 68, no. 6, p. 2432-2437.

Dan'kov, S.Y., Tishin, A.M., Pecharsky, V.K., et K. A. Gschneidner, J., 1998, Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium: Phys. Rev. B, v. 57, p. 3478–3490.

Fujita, A., Fujieda, S., et Fukamichi, K., 2001, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in La(FexSi1-x)13 compounds: Phys. Rev. B, v. 65, p. 014410 -014416.

Fujita, A., Fujieda, S., Hasegawa, Y., et Fukamichi, K., 2003, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(FexSi1-x)13 compounds and their hydrides: Physical Review B, v. 67, p. 104416.

Gopal, B., Chahine, R., et Bose, T., 1997, A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements: Rev. Sci. Instrum., v. 68, no. 4, p. 1818.

Green, G., Patton, W., et Stevens, J., 1988, The magnetocaloric effect of some rare earth metals: Advances in cryogenic engineering, v. 33, p. 777-783.

Hu, F.X., Ilyn, M., Tishin, A.M., Sun, J.R., Wang, G.J., Chen, Y.F., Wang, F., Cheng, Z.H., et Shen, B.G., 2003, Direct measurements of magnetocaloric effect in the first-order system LaFe11.7Si1.3: Journal of Applied Physics, v. 93, no. 9, p. 5503 -5506.

Kerchner, H., Christen, D., et Sekula, S., 1980, Equilibrium properties of the fluxoid lattice in single-crystal niobium. I. Magnetization measurements: Physical Review B, v. 21, no. 1, p. 86-101.

Kopeliovich, D.B., Lysikov, A.Y., Melnikov, Y.P., et Spichkin, Y.I., 2009, Setup for express measurements of the magnetocaloric effect, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

Kuhrt, C., Schittny, T., et Barner, K., 1985, Phys. Stat. Sol., v. 81, p. 105.

Madireddi, S., Zhang, M., Pecharsky, V.K., et Gschneidner jr., K., 2009, Magnetocaloric effect of Gd5Si2Ge2 and its characteristics under different operating conditions, *dans* 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Des Moines, Iowa, USA,

Nikitin, S., Andreenko, A.S., Tishin, A.M., Arkharov, A.M., et Zherdev, A.A., 1985a, Phys. Met. metallogr., v. 59, no. 2, p. 104.

Nikitin, S., Andreenko, A.S., Tishin, A.M., Arkharov, A.M., et Zherdev, A.A., 1985b, Phys. Met. metallogr., v. 60, p. 56.

Pecharsky, V.K., et Gschneidner Jr., K.A., 1997, Giant Magnetocaloric Effect in Gd5(Si2Ge2): Phys. Rev. Lett., v. 78, no. 23, p. 4494-4497.

Podgornykh, S.M., et Shcherbakova, Y.V., 2006, Heat capacity of the La„Fe0.88Si0.12…13 and La„Fe0.88Si0.12…13H1.5 compounds with a large magnetocaloric effect: Phys. Rev. B, v. 73, p. 184421-184428.

Ponomarev, B., 1986, Magnetic properties of gadolinium in the region of paraprocess: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 61, p. 129-138.

Tishin, A.M., et Spichkin, Y.I., 2003, The magetocaloric effect and its applications: IOP Publishing.

Wada, H., et Tanabe, Y., 2001, Giant magnetocaloric effect of MnAs1-xSbx: Applied Physics Letters, v. 79, no. 20, p. 3302-3304.

Weiss, P., et Forrer, R., 1926, Magnetisation of Nickel and the magnetocaloric effect: Ann. phys., v. 5, p. 153.

# Conclusion générale

Les matériaux de type $LaFe_{13-x}Si_x$ sont connus depuis plus de 10 ans pour leurs propriétés magnétocaloriques importante. Par ailleurs d'importants travaux de recherche sont menés à travers le monde sur l'ensemble des composés à propriétés magnétocaloriques et en particulier sur la famille $LaFe_{13-x}Si_x$. Dans ce contexte, le travail effectué durant la préparation de cette thèse a eu pour but d'une part de contribuer à la connaissance générale de ces composés et de leurs dérivés et d'autre part d'en optimiser les plus performants jusqu'à pouvoir les proposer comme matériaux effectifs pour la réfrigération magnétique.

Le présent travail à commencé par des études exploratoires sur la famille de composés $LaFe_{13-x}Si_x$ (chapitre III). La méthode d'élaboration par four à arc a d'abord été choisie pour sa facilité de mise en œuvre. Elle nous a permis de tester plusieurs compositions en débutant par les compositions pseudo-ternaires $LaFe_{13-x}Si_x$. Nous avons vérifié que les composés cristallisent dans la structure cubique de type $NaZn_{13}$ (groupe d'espace Fm-3m). Sur le plan magnétique, ils présentent bien une transition ferro-paramagnétique de 1$^{er}$ ordre autour de $T_C = 200$ K. L'important effet magnéto-volumique qui lui est associé induit un effet magnétocalorique élevé. La variation d'entropie que nous avons mesurée va, selon la stœchiométrie, de 10 à 25 J/kg.K pour une variation de champ magnétique de 2 T soit de 2 à 5 fois supérieure à celle du gadolinium. En vue d'application en réfrigération magnétique, $T_C$ doit être augmentée en maintenant un effet magnétocalorique au moins égal à celui du gadolinium qui est considéré comme le matériau de référence.

Les substitutions du lanthane par de faibles taux d'autres éléments de terre rare qui ont été réalisées (Ce, Dy, Er) complètent les travaux déjà publiés avec Pr et Nd. Deux effets opposés sont remarqués selon que l'effet de taille de l'atome ou celui de la polarisation magnétique est dominant : Ce, comme Pr, diminuent la température de transition alors que Dy et Er l'augmentent, tout comme Nd. Dans tous les cas, l'effet magnétocalorique est diminué mais reste toujours au moins égal à celui du gadolinium métal. Cependant, nous avons vérifié que même avec les plus forts taux de dysprosium ou d'erbium substitués au lanthane (20 %), l'augmentation de la température de transition reste loin d'être suffisante ($T_C = 214$ K) pour des applications autour de l'ambiante.

La substitution du fer par du cobalt a donné des résultats plus intéressants. En effet, avec

0.8 atome de cobalt dans la formule $LaFe_{11.7-y}Co_ySi_{1.3}$, la température de transition atteint 294 K. Nous avons proposé que cette augmentation soit attribuée au renforcement des intégrales d'échange Co-Fe et Co-Co, et aussi grâce au caractère de magnétisme fort du cobalt. Si la variation d'entropie à la transition diminue sensiblement, elle reste toujours au moins égale à celle du gadolinium.

L'insertion d'éléments interstitiels est une autre voie que nous avons opérée pour modifier les propriétés magnétiques des composés via les modifications structurales qu'elle induit. Comme l'hydruration qui est connue pour être ainsi efficace, leur nitruration et carburation ont été également testées.

L'élaboration de nitrures n'est pas reportée dans la littérature. Nous avons montré qu'elle a pour effet d'augmenter $T_C$ mais, les conditions d'élaboration par réaction solide-gaz (température, pression, durée) demandent à être optimisées car une forte diminution de la variation d'entropie a été observée.

Pour la carburation, nous avons procédé par une méthode originale avec une réaction solide-vapeur par décomposition de l'anthracène. Nous avons été confrontés à la difficulté d'obtenir des composés homogènes qui engendre une chute de la variation d'entropie. Là encore, on peut espérer obtenir de meilleures performances après ajustement de la méthode.

L'hydruration s'est révélée être très efficace, entraînant une forte augmentation de $T_C$ de l'ordre de 100 K accompagnée d'une variation d'entropie quasiment aussi importante qu'avec les composés initiaux. La température de transition maximale située autour de 340 K peut être ajustée par contrôle du taux d'hydruration pour couvrir toute la plage de température autour de l'ambiante.

Ce travail a révélé que les paramètres de maille, la température de Curie, l'effet magnétocalorique, l'aimantation et la stabilité de la structure sont très sensibles à la composition (substitution, insertion), via un fort effet magnéto-volumique. Il est donc intéressant d'étudier ces composés par diffraction de neutrons pour comprendre la nature des forces d'échange et de l'évolution de la polarisation magnétique atomique en fonction de la composition (chapitre IV).

La maille cristallographique $NaZn_{13}$ est complexe avec 112 atomes/maille, les atomes de lanthane situés sur le site 8a et y sont entourés de 8 clusters icosaédriques. Ces clusters sont composés d'un atome de fer sur le site 8b appelé Fe(I) entourés de 12 atomes de fer sur le site 96i appelés Fe(II).

La répartition des atomes Fe, Co, Si et H sur les sites cristallographiques a donc été étudiée par diffraction de neutrons. Les atomes de silicium dans $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$, comme l'aluminium, dans le composé $La(Fe,Al)_{13}$, n'occupent que le site 96i partagé avec les atomes Fe(II). Dans l'hydrure $LaFe_{13-x}Si_xH_y$, les atomes H occupent exclusivement la position interstitielle 48f au sein de l'octaèdre 2La-4Fe(II). En revanche, le mode de répartition de l'atome Co dans $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$, soit sur les deux sites 8b et 96i soit uniquement sur 96i, n'a pas pu être définitivement éludé.

La mesure des paramètres de maille et des positions atomiques à partir des diagrammes de diffraction de neutrons enregistrés de part et d'autre de $T_C$ pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ nous a permis de quantifier le fort effet magnéto-volumique à la température de transition magnétique ($T_C$) et son impact sur l'évolution des distances interatomiques. On retrouve des distances plus courtes ou similaires que ce qui est mesuré dans α-Fe. Certaines de ces distances diminuent encore à la transition entrainant la dépolarisation du moment magnétique μFe(I).
Lors de l'insertion d'hydrogène, les distances qui étaient « anormalement » courtes augmentent sensiblement. Elles restent toutefois un peu plus petites que ce que l'on trouve dans α-Fe mais le renforcement du caractère positif des interactions d'échange que cela entraine conduit à l'augmentation sensible de $T_C$. Enfin, pour les composés substitués par le cobalt, le paramètre de maille n'étant que très peu augmenté, les distances interatomiques restent quasiment identiques à celles du composé sans cobalt. De toute manière l'augmentation de la température de Curie provient essentiellement du caractère de magnétisme fort de l'élément substitué, caractère en fait peu sensible à la variation des distances intermétalliques.

Pour les trois composés étudiés par diffraction neutronique, le moment magnétique de Fe(I) est plus petit que celui de Fe(II), en relation avec le volume atomique relatif des sites.

Toujours dans l'optique d'une meilleure compréhension des matériaux magnétocaloriques de type $LaFe_{13-x}Si_x$, nous avons fortement participé au développement d'un appareillage de mesure complétant nos moyens de caractérisation classique de l'effet magnétocalorique (chapitre VI). L'appareil est conçu pour mesurer directement la variation adiabatique de température à des champs et températures variables. Cette valeur intrinsèque au matériau permet une meilleure comparaison des composés et est nécessaire dans la modélisation des systèmes de réfrigération magnétique. De plus, par sa conception, l'appareil permet de mesurer également la capacité

calorifique qui est un autre paramètre essentiel.
La validation du fonctionnement de l'appareillage a été faite récemment avec les premières mesures effectuées sur un échantillon de gadolinium et sur un autre de $LaFe_{13-x}Si_x$. Certaines mises au point sont en cours d'achèvement mais les premiers résultats obtenus sont déjà probants.

En parallèle de cette démarche fondamentale nous avons travaillé à l'optimisation des procédés d'élaboration pour obtenir les meilleures performances.

Plus généralement, nous avons cherché à améliorer l'élaboration de ces matériaux d'abord dans le but d'obtenir plus facilement des composés homogènes et également pour aller dans le sens de procédés plus industrialisables (chapitre IV). Les élaborations effectuées au four à arc ont montré leurs limites avec la présence d'une importante couche externe inhomogène se formant à la surface des lingots. Nous pensons que ceci est du au fort gradient thermique inhérent à ce mode de fusion. Ainsi, le passage au mode de fusion par induction HF a rapidement conduit à une meilleure homogénéisation de l'ensemble des échantillons (disparition de la couche externe) et une diminution du taux d'impuretés de type α-Fe-Si persistantes dans ce type de matériaux.
La durée du traitement thermique nécessaire après la fusion a également été réduite. De 15 jours préconisés et appliqués initialement, nous avons déterminé par des analyses en diffraction X systématiques que la durée optimale se situait vers 9 jours. Avec cette réduction de 40 % de la durée de traitement on gagne en plus 8 % sur l'amplitude de la variation d'entropie.
Une autre voie qui permettrait de faire des échantillons beaucoup plus rapidement à l'échelle laboratoire a aussi été testée. En faisant un recuit « in situ » de seulement 4 h dans le four HF, les résultats au niveau structural sont encourageants. Cependant, il reste encore beaucoup à faire au niveau de la compréhension et de la gestion des gradients thermiques depuis les premières étapes de la solidification à haute température.

Pour aller plus loin vers le mode d'industrialisation de ces composés, nous avons travaillé en étroite coopération avec nos partenaires industriels pour effectivement démontrer la faisabilité d'une production à grande échelle. La première étape réalisée au CR Imphy chez ArcelorMittal a été de procéder par four HF à des fusions de 50 kg de composés type $LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x$ puis de les couler en lingots de 10 kg. La forte ségrégation observée sur les lingots est probablement due à un refroidissement trop lent vu leur masse. Ceci nous a conduit à rechercher la maximisation des interfaces entre phases formées à haute température, et à imaginer d'utiliser une technique de

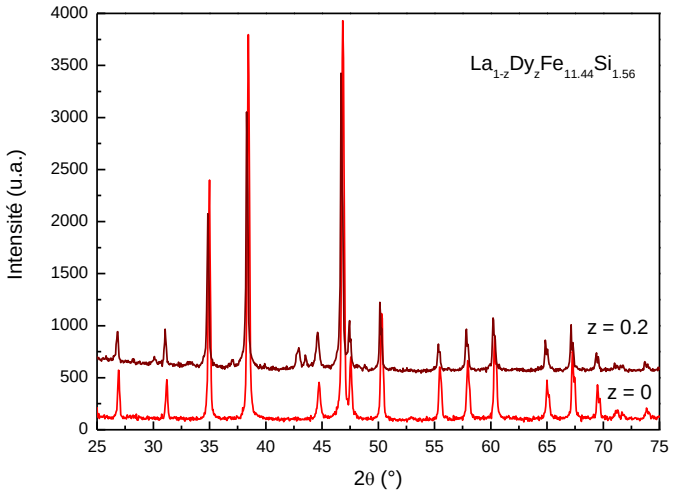
trempe rapide. Avec le CRI et dans le cadre d'un brevet, nous avons proposé une étape d'atomisation d'autant plus que les installations industrielles adéquates existent sur le site d'Imphy. La recombinaison pouvant être plus facilement activée lorsque les interfaces sont importantes, l'atomisation allait ainsi permettre une étape de recuit bien plus rapide. Effectivement, nous avons déterminé qu'un recuit de 24 heures à 1050 °C était suffisant sur les poudres atomisées. La phase magnétocalorique recherchée 1:13 devient alors très majoritaire. Si des impuretés α-Fe-Si peuvent encore persister à un taux assez élevé de 12 % elles ne pouvaient plus se recombiner à cause du manque de lanthane distillé en cours de process. Nous avons démontré par un recuit ultérieur que l'addition de quantités adaptées de lanthane était effectivement bénéfique. Tout cela démontre qu'il y a encore des voies d'amélioration à exploiter alors que le niveau de performance magnétocalorique est déjà supérieur à celui du gadolinium. La température de transition étant intrinsèquement trop basse, le procédé d'insertion de l'hydrogène a été utilisé pour amener un matériau fonctionnel autour de la température ambiante.

Pour réaliser l'hydruration maîtrisée des composés, nous avons étudié l'impact des paramètres des réactions solide/gaz que sont la température, la pression et la durée. En fait procéder vers 150 °C comme recommandé dans la littérature conduit à de piètres résultats. Nous avons alors mis au point un procédé original consistant à hydrurer à saturation le matériau puis à le déshydrurer partiellement de façon homogène et contrôlée, la déshydruration sous vide étant plus facilement opérable. Ce procédé, mis au point au laboratoire pour fixer précisément le taux d'hydruration a été extrapolé sur les moyens de l'entreprise McPhy Energy avec succès. Les composés hydrurés obtenus couvrent parfaitement la plage de température désirée entre 280 et 350 K avec une variation d'entropie légèrement supérieure à celle du gadolinium. Ainsi, cela a permis d'aller jusqu'à la mise en forme et un premier test dans un dispositif de la société Cooltech Applications.

Le travail réalisé durant cette thèse aura permis d'avancer sur la compréhension et la maîtrise de l'élaboration des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ et de leurs hydrures. Néanmoins un important travail reste à réaliser notamment avec l'établissement du diagramme de phases fiable et complet dans le domaine des hautes températures. A cette étape succédera le contrôle des gradients thermiques influençant la formation de la phase 1:13, avec le test puis le choix du meilleur procédé métallurgique à la fois rapide, déterminant et transposable à grande échelle.
Nous avons néanmoins déjà réussi à démontrer la faisabilité du développement de ces matériaux à

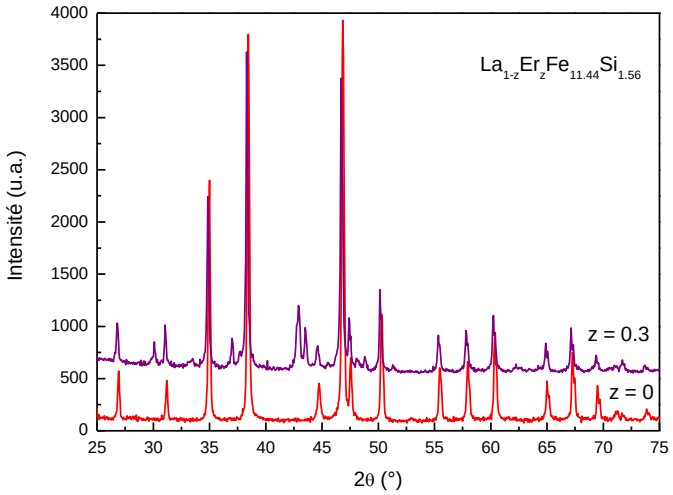
l'échelle pilote jusqu'au test dans un dispositif de réfrigération. Plusieurs sources d'amélioration ont été identifiées pour atteindre les performances obtenues au laboratoire ce qui renforce l'intérêt de poursuivre dans cette voie. Désormais le projet doit prendre une autre dimension pour aboutir à l'industrialisation. Les étapes à venir ne pourront être efficacement menées sans établir une bonne coordination entre les actions de génie des procédés et d'optimisation à grande échelle, les analyses de base et la compréhension au plan fondamental où par exemple le comportement du magnétisme du fer dans les séries de type $NaZn_{13}$, reste encore à éclaircir.

# Annexe A




| Composé | Paramètre de maille phase 1 :13 a = b = c(Å) |
|---|---|
| z = 0 | 11.4688 (2) |
| z = 0.05 | 11.4679 (2) |
| z = 0.10 | 11.4677 (7) |
| z = 0.20 | 11.4668 (3) |

*Figure A-1 Diagrammes de diffraction et paramètres de maille pour les composés $La_{1-z}Dy_{zF}e_{11.44}Si_{1.56}$.*




| Composé | Paramètre de maille phase 1 :13 a = b = c(Å) |
|---|---|
| z = 0 | 11.4688 (2) |
| z = 0.05 | 11.4687 (2) |
| z = 0.10 | 11.4686 (3) |
| z = 0.30 | 11.4594 (2) |

*Figure A-2 Diagrammes de diffraction et paramètres de maille pour les composés $La_{1-z}Er_zFe_{11.44}Si_{1.56}$.*

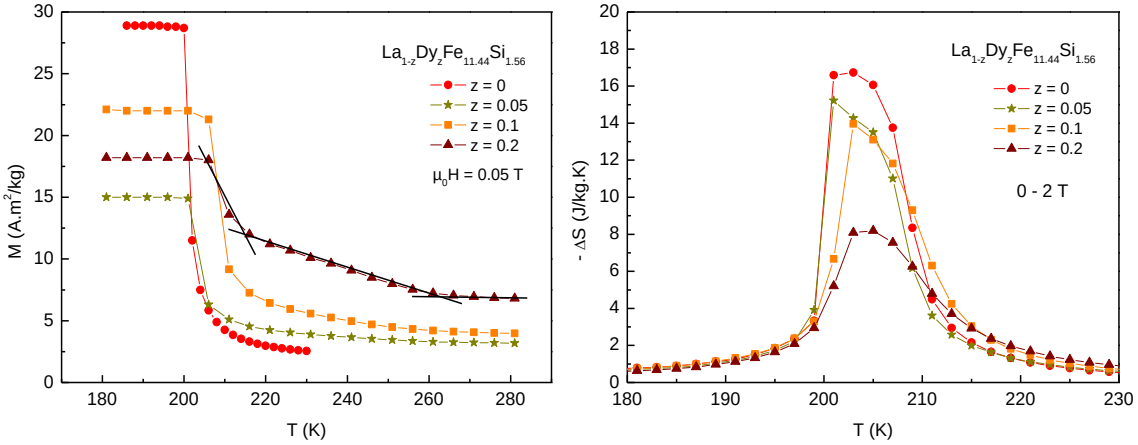



*Figure A-3 Courbe thermomagnétique et variation de l'entropie en fonction de la température pour le composé $La_{1-z}Dy_zFe_{11.44}Si_{1.56}$sous un champ de 0-2 T.*

| Composé $La_{1-z}Dy_zFe_{11.44}Si_{1.56}$ | $T_C$ (K) | $\mu_0H$ (T) | -ΔS (J/Hg.K) |
|---|---|---|---|
| z = 0 | 200 | 5 / 2 | 20.8 / 18.1 |
| z = 0.05 | 201 | 5 / 2 | 22.0 / 15.2 |
| z = 0.10 | 206 | 5 / 2 | 17.2 / 14.0 |
| z = 0.20 | 209 | 5 / 2 | 12.1 / 5.7 |

*Tableau A-1Récapitulatif des propriétés magnétiques pour les composés $La_{1-z}Dy_zFe_{11.44}Si_{1.56}$.*

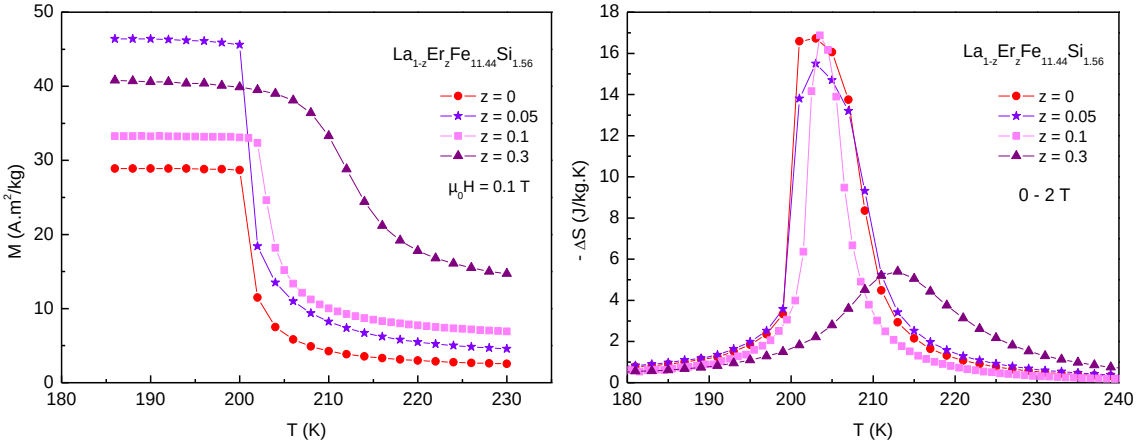



*Figure A-4 Courbe thermomagnétique et variation de l'entropie en fonction de la température pour le composé $La_{1-z}Er_zFe_{11.44}Si_{1.56}$sous un champ de 0-2 T.*

| Composé $La_{1-z}Er_zFe_{11.44}Si_{1.56}$ | $T_C$ (K) | $\mu_0H$ (T) | -ΔS (J/Kg.K) |
|---|---|---|---|
| z = 0 | 200 | 5 / 2 | 20.8 / 18.1 |
| z = 0.05 | 201 | 5 / 2 | 19.3 / 15.5 |
| z = 0.10 | 203 | 5 / 2 | 17.3 / 15.7 |
| z = 0.30 | 214 | 5 / 2 | 9.3 / 5.4 |

*Tableau A-2 Récapitulatif des propriétés magnétiques pour les composés $La_{1-z}Er_zFe_{11.44}Si_{1.56}$.*

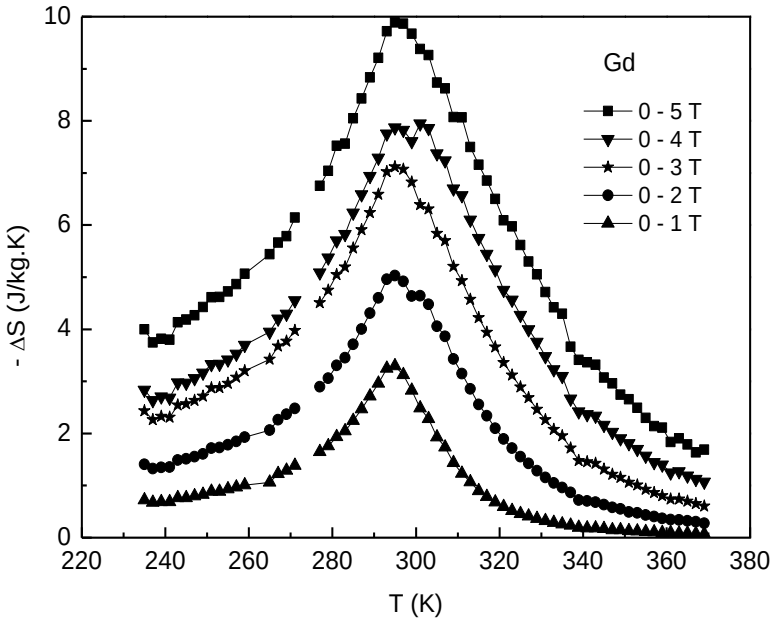



*Figure A-5 Variation de l'entropie en fonction de la température et du champ appliqué pour le composé gadolinium.*

# Annexe B

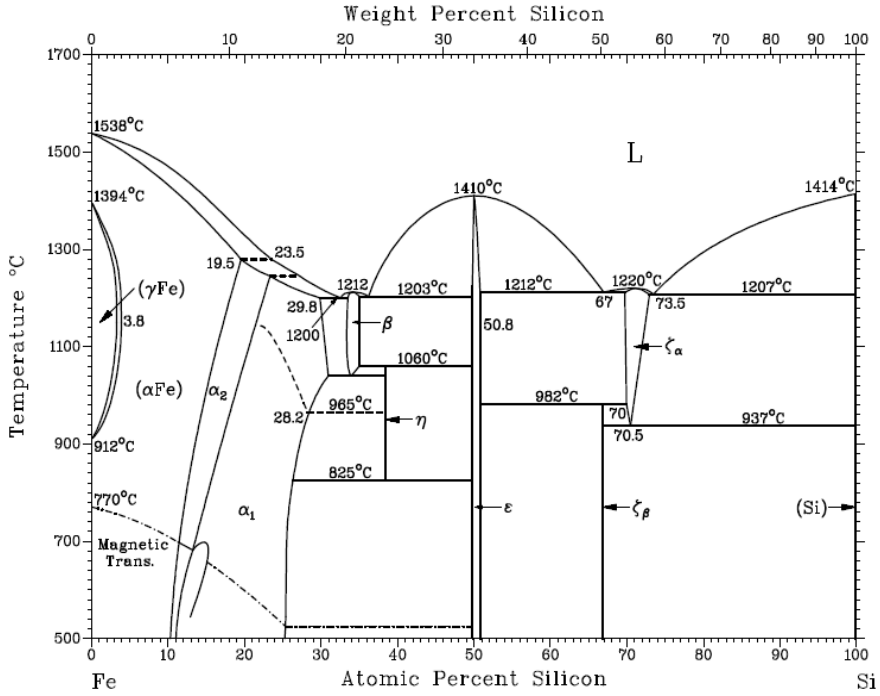



*Figure B-1 Diagramme de phases binaire du système Fe – Si.*

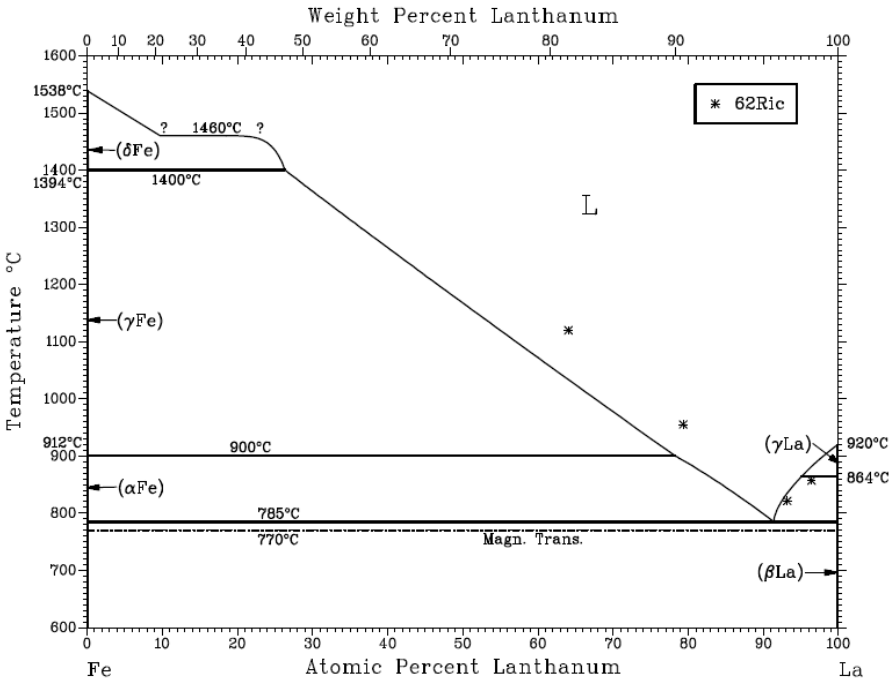



*Figure B-2 Diagramme de phases binaire du système Fe – La.*

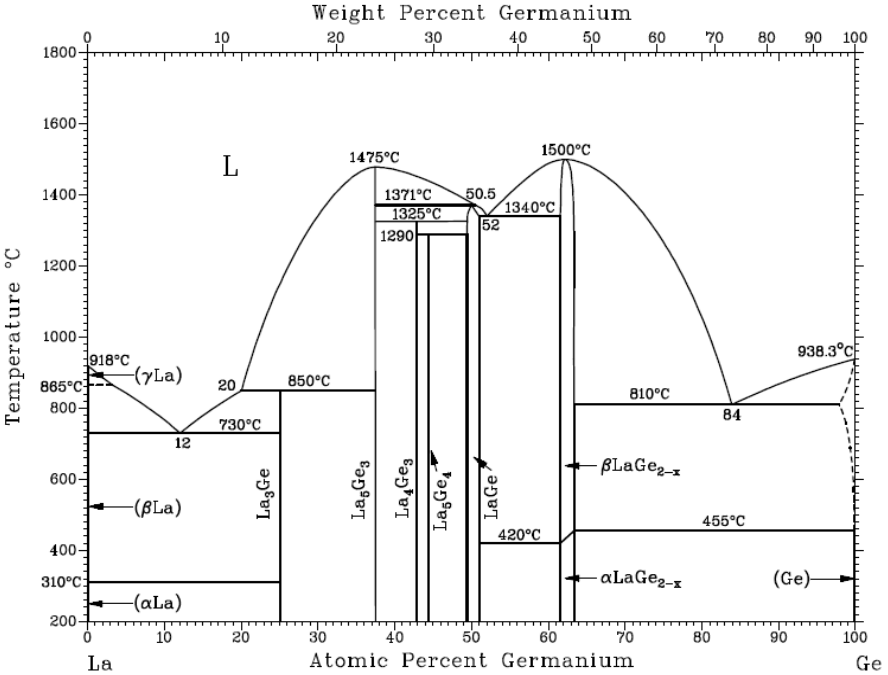



*Figure B-3 Diagramme de phases binaire du système La – Ge.*

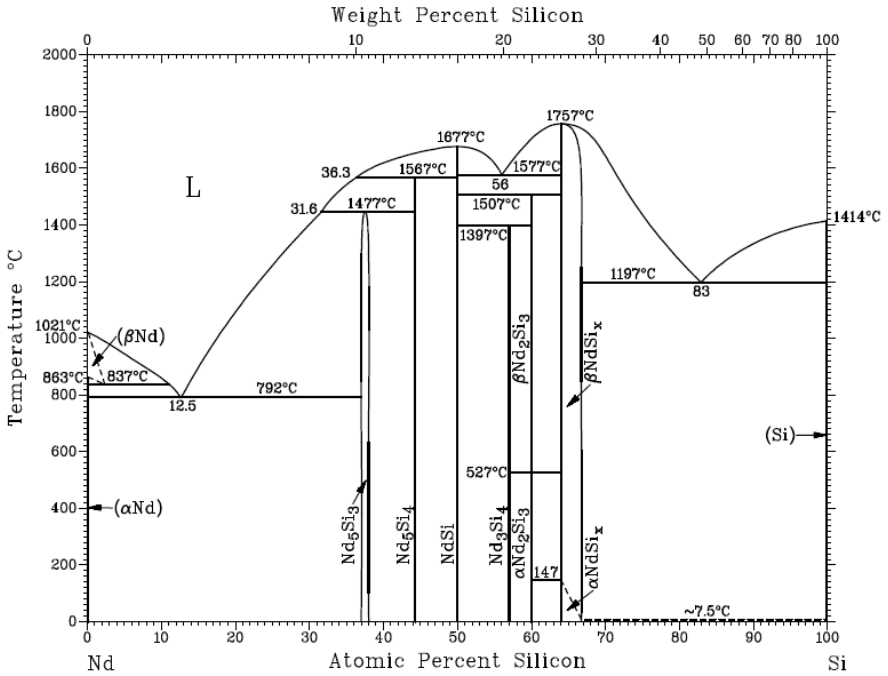



*Figure B-4 Diagramme de phases binaire du système Nd – Si.*

# Annexe C

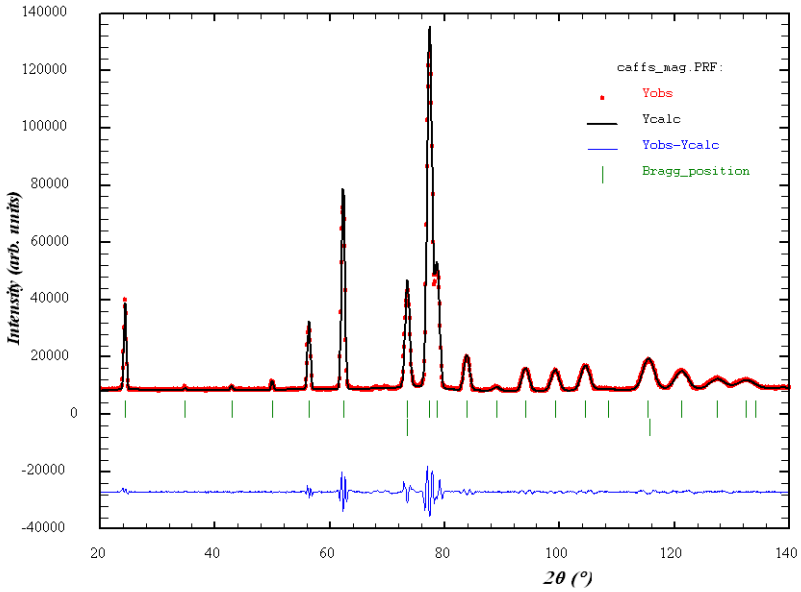



*Figure C-1 Diagramme de diffraction neutronique pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ à 300 K affiné selon l'hypothèse 2.*

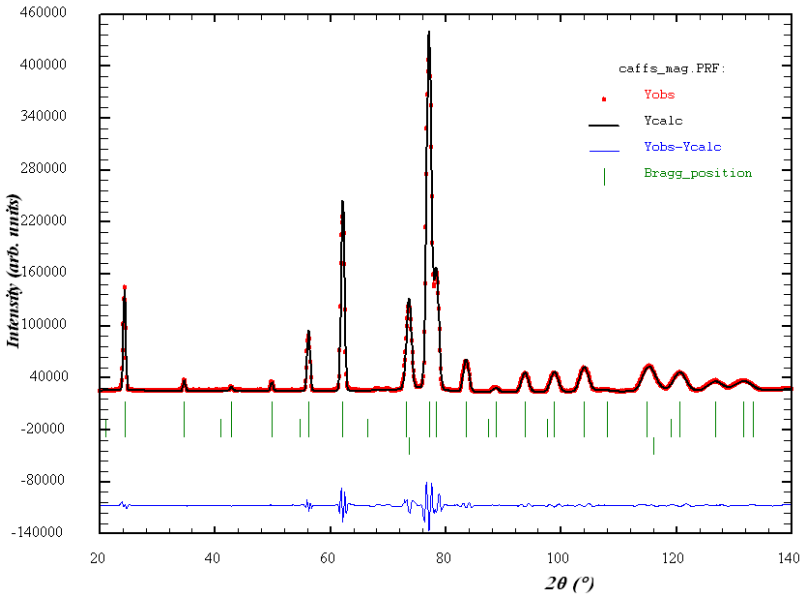



*Figure C-2 Diagramme neutronique à 50 K pour $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ affiné selon l'hypothèse 2.*

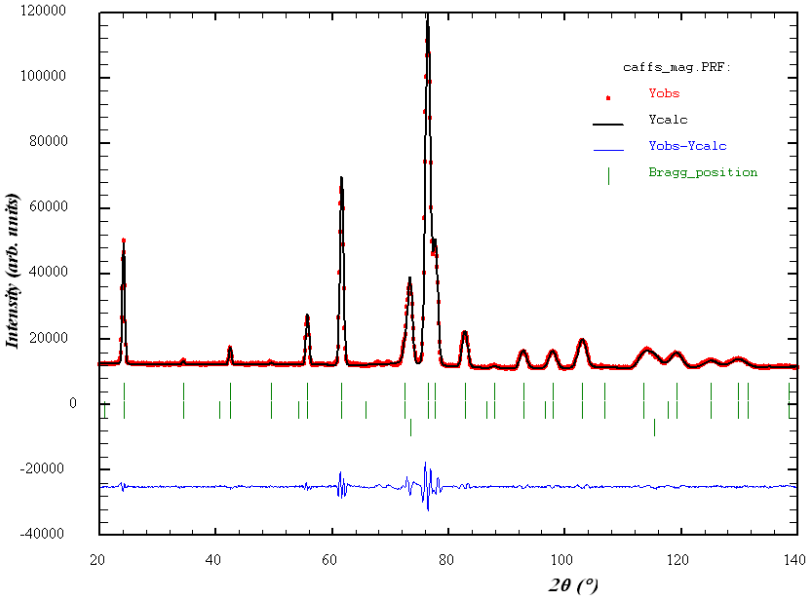



*Figure C-3 Diagramme de diffraction neutronique à 50 K pour le composé $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$ affiné selon l'hypothèse a.*

# Annexe D

## BREVET

T. Waeckerle, H. Fraisse**,** M. Artigas, M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, S. Miraglia, M. Rosca, E. Verloop, *Alliage Fe-Si-La présentant d'excellentes propriétés magnétocaloriques*, WO 2009103889 (A1)

## PUBLICATIONS

M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, M. Rosca, S. Miraglia, *Magnetic and magnetocaloric properties of* $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ *compounds*, J. Magn. Magn. Mater, 313, 43-46, 2007

M. Balli, M. Rosca, D. Fruchart, D. Gignoux, *Effect of interstitial nitrogen on magnetism and entropy change of* $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ *compound*, J. Magn. Magn. Mater, 321 (2), 123-125, 2009

M. Rosca, M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, E. K. Hlil, S. Miraglia, B. Ouladdiaf, P. Wolfers, *Neutron diffraction study of* $LaFe_{11.31}Si_{1.69}$ *and* $LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45}$ *compounds*, J. of Alloys and Compounds., *490 (1-2), 50-55, 2010*

M. Balli, D. Fruchart, O. Sari, J.H. Huang, M. Rosca, *Refrigerant capacity and direct measurements of the magnetocaloric effect on* $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_x$ *materials*, J. Appl. Phys. 107, 09A933, 2010

## CONFERENCES

M. Rosca, D. Fruchart, M. Balli, P. Wolfers, E. K. Hlil, D. Gignoux, S. Miraglia, B. Ouladdiaf, P. de Rango, *La(Fe,Si)*$_{13}$ *type compounds as strong magnetocalorics*, 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 26-31 July 2008, Dresden, Germany - Poster

C. Dupuis, D. Fruchart, E. K. Hlil, P. Wolfers, M. Rosca, R. Zach, M.Artigas, B. Ouladdiaf, J. Tobola, *Crystal and magnetic structure study of the magnetocaloric system* $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$, 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 26-31 July 2008, Dresden, Germany - Poster

M. Rosca, D. Fruchart, P. Wolfers, M. Balli, S. Miraglia, E.K. Hlil, D. Gignoux, B. Ouladdiaf, *A systematic neutron diffraction study of* $La(FeCo,Si)_{13}$ *and* $La(FeCo,Si)_{13}H_y$ *type compounds*, 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 11-15 May 2009, Des Moines, Iowa, USA - Poster

D. Fruchart, M. Rosca, D. Gignoux, S. Miraglia, T. Waeckerlé, A. Demier, S. Bour, C. Muller, M. Jehan, F. Chieux, $LaFe_{13-x}Si_x$ *type materials developed for magnetocaloric applications*, 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 11-15 May 2009, Des Moines, Iowa, USA

M. Rosca, D. Fruchart, D. Gignoux, S. Miraglia, T. Waeckerlé, A. Demier, S. Bour, C. Muller, M. Jehan, F. Chieux, $LaFe_{13-x}Si_x$ *type materials developed for magnetocaloric applications*, Romanian Conference on Advanced Materials, 25-28 August, Brasov, Romania

M. Rosca, D. Fruchart, S. Miraglia, T. Waeckerlé, A. Demier, M. Jehan, F. Chieux, *Hydrogen absorption and partial hydrogen desorption of* $LaFe_{13-x}Si_x$ *type materials*, 4rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 23-28 August 2010, Baotou, China

M. Rosca, B. Zawilski, P. Plaindoux, L. Lyard, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, *Direct measurements of magnetocaloric parameters*, 4rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 23-28 August 2010, Baotou, China