THESE

Présentée par

Mohamed BALLI

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

SPECIALITE : Physique des matériaux

Etude structurale et magnétique en vue de la mise en oeuvre de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique géant

---

Soutenue le 17 décembre 2007

COMPOSITION DE JURY

Mme A. Lebouc,	G2Lab, CNRS, Grenoble,	(Présidente)
Mr B. Malaman,	Université Henry Poincaré, Nancy,	(Rapporteur)
Mr T. Waeckerle,	Imphy Ugine Précision, Imphy,	(Rapporteur)
Mr S. Miraglia,	Institut Néel, CNRS, Grenoble,	(Examinateur)
Mr C. Muller,	Cooltech Application, Strasbourg,	(Examinateur)
Mr V. K. Pecharsky,	Iowa state University, USA,	(Examinateur)
Mr D. Fruchart,	Institut Néel, CNRS, Grenoble,	(Directeur de thèse)
Mr D. Gignoux,	Université Joseph Fourier, Grenoble,	(Codirecteur de thèse)

Thèse Préparée à l'Institut Néel du CNRS, Département Matière Condensée, Matériaux et Fonctions, Grenoble, France

Le savoir acquis dans un pays étranger peut être une patrie et l'ignorance peut être un exil vécu dans son propre pays.

[Averroès, 1126-1198]

"Quiconque prétend s'ériger en juge de la vérité et du savoir s'expose à périr sous les éclats de rire des dieux, puisque nous ignorons comment sont réellement les choses et que nous n'en connaissons que la représentation que nous en faisons.

[Albert Einstein, 1879-1955]

A mes parents, à mes frères et sœurs

A la mémoire de mes grands parents

A ma famille et mes amis

1000 Merci !

Ces trois années de thèse ont été pour moi un très grand plaisir, et je peux dire que j'avais envie tous les jours de retrouver mon travail et surtout les gens avec qui j'ai travaillé. Je pense que c'est une chance extraordinaire, et je tiens à remercier toutes les personnes qui ont fait de cette thèse une véritable source d'épanouissement personnel et professionnel et qui créent cette ambiance à la fois motivée, scientifiquement excellente et aussi détendue et agréable.

J'estime que j'ai eu énormément de chance d'avoir le grand maître ***Daniel Fruchart*** *directeur de recherches à l'Institut Néel, CNRS comme directeur de thèse. Daniel, tu m'as fait confiance tout le long de ces dernières années et tu as toujours veillé à valoriser le travail de cette thèse. Je te remercie pour l'énergie que tu m'as transmise, ta bonne humeur, ta gentillesse au quotidien et pour ton amitié. Grâce à toi, je suis devenu un drogué de travail, j'ai oublié les week-ends, les vacances et les jours fériés, merci maître. Ces quelques lignes de remerciements ne suffiront jamais à t'exprimer toute ma gratitude et mon estime, je te serai éternellement reconnaissant pour tout ce que tu as fait pour moi et pour tout ce que tu m'as appris.*

Mes remerciements vont conjointement à mon co-directeur de thèse ***Damien Gignoux*** *professeur à l'Université Joseph Fourier pour l'aide apportée au cours de ce travail et pour sa gentillesse. Son intérêt, sa disponibilité, son suivi de mes travaux et ses précieux conseils m'ont été d'un grand profit. Je le remercie infiniment. Ma relation avec Damien a commencé quand j'ai décidé un beau matin de quitter Montpellier, attiré par le magnétisme de Grenoble. Merci Damien d'avoir contribuer à ma formation scientifique, je reconnais en toi un grand pédagogue.*

Je remercie ***Afef Lebouc****, directrice de recherches à G2Lab, INPG-UJF-CNRS Grenoble d'avoir bien voulu présider ce jury. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les membres du jury qui ont bien voulu consacrer une partie de leur temps à ma thèse. Je cite en particulier* ***Bernard Malaman*** *professeur à l'université Henry Poincaré de Nancy et* ***Thierry Waeckerle*** *Ingénieur de recherches à Arcelor qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que* ***Salvatore Miraglia*** *chercheur à l'Institut Néel, CNRS et* ***Christian Muller*** *de Cooltech application qui m'ont fait l'honneur de siéger dans le jury. Un grand merci (many thanks!) à* ***Vitalij Pecharsky*** *professeur à l'Université d'Iowa qui a fait le déplacement des Etats Unis pour assister à ma soutenance et honorer ce jury.*

Je tiens à saluer tous les stagiaires et les thésards que j'ai côtoyés et qui ont contribué à la bonne atmosphère de la vie au laboratoire. Certains sont encore là, d'autres partis. Je cite (j'ai trop peur d'en oublier !) les miss : Natalia (ma colocataire de bureau !), Mathilde, Amandine, Mariana (miss intermétallique), Noelie, Emilie, Amilie, Cecile, Cathrine, Yasmine… sans oublier les beaux gosses : Cedric (mister intermétallique), Gregory, Laurent, Carol, Albin, Martin, Hervé, yan, David. Un grand merci pour Slim (le peintre éclairé !) qui m'a aidé à préparer le pot de soutenance.

Je remercie tous les membres du département MCMF (ex : Laboratoire de cristallographie) qui ont rendu agréable l'ambiance quotidienne du Laboratoire. Je pense en particulier aux secrétaires : Muriel, Françoise et Hélène. Je tiens à remercier également Eric Eyraud, Denis Maillard du pôle magnétométrie et Richard Haettel du pôle Elaboration de l'Institut Néel pour l'aide apportée.

Je voudrais aussi exprimer ma sympathie pour ***Pierre Wolfers*** *(l'encyclopédie de l'équipe) pour les riches discussions allant de la structure électronique jusqu'à la géographie. Sa culture de grand physicien m'a été d'un grand profit. Je n'oublierai pas d'exprimer aussi ma gratitude pour notre cher calculateur !* ***Hlil El Kébir*** *(dit le grand), pour sa gentillesse légendaire et pour les différents débats (chauds !) qu'on a eu sur le magnétisme et la réfrigération magnétique. Ces interactions ont beaucoup enrichi mes connaissances sans oublier son thé (royal) à la menthe irrésistible. Je tiens également a remercier* ***Salvatore Miraglia*** *(l'Amiral) dit Totore pour l'aide apportée, pour sa gentillesse et sa bonne humeur.*

Mes derniers remerciements vont à ma famille. Je remercie du fond du coeur ma maman bien aimée (la lionne de l'Atlas) et mon père (la force tranquille) qui m'ont toujours soutenu et laissé libre de mes choix, sans trop savoir parfois dans quoi je me lançais. Pour moi, je suis allé au bout, mais ma plus grande fierté aujourd'hui est d'avoir des parents comme vous, qui ont cru en moi. Je dédie ce travail aussi à mes frères (ils sont nombreux !) à mes deux sublimes sœurs, mes belles sœurs, mes nièces, mes neveux et à toute la famille. Je ne peux pas finir ces remerciements sans penser à mon big brother Ahmed, le premier physicien de la famille qui m'a transmis sa passion pour les sciences, en particulier la physique. Merci Ahmed pour tes encouragements et pour tout ce que t'a fait pour moi.
Pour finir une pensée spéciale pour ***la princesse du Nil*** *(elle se reconnaîtra !).*

Mohamed Balli, Grenoble, le 20 février 2008

TABLES DES MATIERES

Introduction Générale----------3

Chapitre I : Effet magnétocalorique, réfrigération magnétique et matériaux magnétocaloriques, avancées récentes et approches thermodynamiques

I.1. Principe de l'effet magnétocalorique----------7
I.2. Réfrigération magnétique----------11
I.3. Cycles de réfrigération magnétique ----------15
I.3.1. Cycle d'Ericsson----------15
I.3.2. Cycle Brayton---------- 16
I.3.3. Cycle AMRR----------17
I.4. Matériaux magnétocaloriques----------20
I.4.1. Les alliages $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$----------20
I.4.2. Les composés $MnFeP_{1-x}As_x$----------22
I.4.3. Alliages de Heusler Ni-Mn-Ga----------25
I.4.4. Les composés $MnAs_{1-x}Sb_x$----------27
I.5. Aspects thermodynamiques----------29
Références bibliographiques----------34

Chapitre II : Outils expérimentaux et techniques d'analyse

II.1. Elaboration des alliages intermétalliques----------39
II.1.1. Fusion par induction magnétique----------39
II.1.2. Fusion par arc électrique----------40
II.2. Traitement thermique----------41
II.3. Caractérisation structurale par rayons X----------42
II.5. Mesures magnétiques----------43
II.5.1. Magnétomètres BS1 et BS2----------43
II.5.2. Balance thermomagnétique----------45

II.6. L'insertion d'interstitiels dans les intermétalliques----------46
Références bibliographiques----------48

Chapitre III : Les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ pour la réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante : étude expérimentale, modélisation et optimisation

III.1. Introduction----------51
III.2. Élaboration des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$----------53
III.3. Etude magnétique et magnétocalorique des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$----------53
III.3.1. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques du gadolinium----------53
III.3.2. Optimisation des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ pour couvrir une large gamme de température----------59
III.3.3. Cycle d'Ericsson pour la réfrigération magnétique----------63
III.3.4. Conclusions----------69
Références bibliographiques ----------70

Chapitre IV : Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des alliages à base de R-Co_2 (R = terre rare)

IV.1. Généralités sur les R-Co_2----------73
IV.2. Elaboration des alliages étudiés----------76
IV.3. Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$---76
IV.3.1. Introduction----------76
IV.3.2. Résultats et analyse des propriétés structurales et magnétiques des alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$---------- 77
IV.3.3. Etude de la phase de transition dans les composés $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ par le modèle de Landau----------79
IV.3.4. Effet magnétocalorique dans les alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$----------81
IV.3.5. Conclusions----------85

IV.4. Effet de la substitution de Ho par Gd sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocalorique de $HoCo_2$----86

IV.4.1. Introduction---- 86

IV.4.2. Résultats et analyse des propriétés structurales et magnétiques de $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$---- -----87

IV.4.3. Propriétés magnétocaloriques des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$----90

IV.4.4. Conclusions---- 93

IV.5. Etude des propriétés magnétocaloriques des alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$----94

IV.5.1. Introduction----94

IV.5.2. Analyses des propriétés structurales et magnétiques de $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$----96

IV.5.3. Analyse de la transition dans les alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ par le modèle de Landau et les tracés d'Arrott----97

IV.5.4. Performances magnétocaloriques des alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$----100

IV.5.5. Conclusion----103

IV.6. Alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$: entre expérience et théorie----104

IV.6.1. Introduction----104

IV.6.2. Etude structurale et magnétique des alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$----105

IV.6.3. Effet magnétocalorique dans les alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$----107

IV.6.4. Comparaison entre les EMC expérimentale et théorique----111

IV.6.5. Conclusion----112

Références bibliographiques ----113

Chapitre V : Matériaux de type $LaFe_{13-x}Si_x$

V.1. Introduction----119

V.2. Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$----120

V.2.1. Introduction----120

V.2.2. Elaboration des composés----120

V.2.3. Résultats et discussions----121

V.2.4. Conclusion----126

V.3. Etude des composés $La(Fe, Co)_{13-x}Si_x$----127

V.3.1. Introduction----127

V.3.2. Détails expérimentaux----127

V.3.3. Résultas et analyses----127

V.3.4. Conclusion----132

V.4. Effet des éléments interstitiels sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés à base de $LaFe_{13-x}Si_x$----135

V.4.1. Hydruration ----135

V.4.1.1. Introduction----135

V.4.1.2. Détails expérimentaux----135

V.4.1.3. Discussion des résultas obtenus----136

V.4.2. Nitruration----141

V.4.2.1. Résultats et discussion----141

V.4.3. Carburation----144

V.4.3.1. Introduction----144

V.4.3.2. Résultats et Discussion----145

V.4.4. Conclusion ----148

Références bibliographiques----149

Chapitre VI : Autres matériaux magnétocaloriques étudiés

VI.1. Effet magnétocalorique dans les pnictures MM'X----153

VI.1.1. Introduction----153

VI.1.2. Présentation des pnictures----153

VI.1.3. Phosphures ternaires $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$----156

VI.1.3.1. Détails expérimentaux----156

VI.1.3.2. Résultats et discussion----156

VI.1.4. Phosphures ternaires $(Mn_xCo_{1-x})_2P$----162

VI.1.4.1. Présentation des matériaux----162

VI.1.4.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques----163

VI.1.5. Conclusion----165

VI.2. Effet magnétocalorique négatif dans les alliages $Fe_{1-x}Rh_x$

VI.2.1. Introduction---------- 167

VI.2.2. Préparation d'échantillons----------167

VI.2.3. Discussion des résultas----------167

VI.2.4. Conclusion----------171

Références bibliographiques----------172

Chapitre VII : Modélisation des propriétés magnétiques et magnétocaloriques au voisinage de la transition phase

VII.1. Introduction----------175

VII.2. Modèle----------176

VII.3. Application du modèle----------179

VII.3.1. Composés de type MnAs----------179

VII.3.2. Le composé $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$----------186

VII.4. Conclusion ----------189

Références bibliographiques----------190

Conclusion générale ----------193

Brevet et liste des publications----------201

Annexe 1----------205

Introduction générale

Introduction Générale

Les besoins en technologies du froid ne cessent d'augmenter jour après jour. Or, les systèmes de réfrigération classiques basés sur la compression et la détente des gaz sont à l'origine de l'émission de 30 % des gaz à effet de serre, à savoir les CFC et les HCFC, responsables direct de la détérioration de la couche d'ozone et du réchauffement climatique. Pour faire face à ces problèmes, les enjeux écologiques et énergétiques constituent actuellement et dans les prochaines années des sujets de recherches majeurs. De plus, la pénurie des sources d'énergie constitue une source de motivation supplémentaire pour orienter les recherches vers des systèmes de refroidissement plus économiques. La réfrigération magnétique, basée sur les matériaux magnétocaloriques semble être l'une des alternatives sérieuses pour répondre à ces attentes et remplacer les systèmes de réfrigération classiques, plus coûteux du point de vue énergétique et plus nuisibles à l'environnement.

Comme nous allons le voir dans le chapitre I, le concept de la réfrigération magnétique est basé sur l'effet magnétocalorique, phénomène réversible d'échauffement et de refroidissement de certains matériaux magnétiques sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur au voisinage de leurs transitions de phases. Cette technologie laisse entrevoir de nombreuses applications comme la réfrigération domestique ou industrielle, climatisation de bâtiments et de véhicule, refroidissement portable (électronique, médical…) et enfin la liquéfaction des gaz. Comparé aux autres systèmes de refroidissement, un réfrigérateur magnétique présente de nombreux avantages. En effet, la réversibilité de l'effet magnétocalorique assure une efficacité thermodynamique très grande qui peut atteindre parfois 60 % de l'efficacité limite de Carnot alors qu'elle ne dépasse pas 40 % dans le cas des systèmes de réfrigération classique. De plus, les fluides caloporteurs utilisés dans les systèmes magnétiques comme l'eau, l'alcool où l'huile permettent d'éliminer les polluants atmosphériques à savoir les CFC et les HCFC. Enfin, l'absence de vibrations et la possibilité de fabriquer des systèmes compacts font de cette technologie une alternative pour les systèmes thermodynamiques et thermoélectriques.

Actuellement, le gadolinium, terre rare dont la température de transition est au voisinage de l'ambiante (294 K), est le seul matériau magnétique utilisé dans la plupart des prototypes de

refroidissement magnétique. Cependant, en dépit de ses performances magnétocaloriques à l'ambiante, ce métal présente des inconvénients multiples dont son oxydation comme les autres terres rares et le fait que la réfrigération est limitée à l'ambiante. De plus, le gadolinium ne peut pas être utilisé dans les systèmes de réfrigération destinés au grand public à cause de son coût très élevé qui peut dépasser les 3500 €/kg. Cette problématique a poussé les scientifiques à la recherche de nouveaux matériaux moins coûteux et propres avec un effet magnétocalorique très élevé sous des champs magnétiques pas trop élevé tels que ceux produits par des aimants permanents.

Cette dynamique, a conduit Pecharsky et Gschnieder à la découverte de l'effet magnétocalorique géant dans les composés $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ en 1997. Sous un champ de 5 T, la variation d'entropie à 276 K dans $Gd_5Ge_2Si_2$ est 18.5 J/kgK, une valeur presque 2 fois supérieure à celle du gadolinium. Cette famille de matériaux offre également de bonnes possibilités de contrôle du point d'ordre et du maximum de l'EMC par simple variation de la formule du composé. Ces matériaux présentent quelques inconvénients comme leur coût très élevé et une hystérésis relativement importante, mais la découverte de l'EMC géant a révolutionné la recherche dans ce domaine au niveau des matériaux et des systèmes. Depuis, une activité de recherche importante est menée sur les matériaux et plusieurs nouveaux composés plus performants que le gadolinium ont été trouvés. Les avancées dans ce domaine sont significatives et prometteuses pour les applications.

L'objectif de ce travail est d'étudier de nouveaux matériaux magnétocaloriques en vue d'une application éventuelle. Dans le **chapitre I**, nous présentons dans un premier temps la définition de l'effet magnétocalorique ainsi que les principes de base de la réfrigération magnétique. Nous décrivons aussi les avancées récentes concernant les systèmes de refroidissement et les matériaux magnétocaloriques. De plus, les éléments théoriques présentés à la fin de ce chapitre permettent de comprendre l'origine physique de l'EMC.

Dans le **chapitre II**, nous décrivons les différentes méthodes expérimentales et les techniques d'analyses utilisées dans cette étude : les deux procédés d'élaboration, à savoir le four

à arc et le four HF, la diffraction X , la diffraction neutronique, les mesures magnétiques et le procédé pour l'insertion d'éléments interstitiels.

Dans **le chapitre III**, nous nous sommes intéressés principalement à l'étude des alliages binaires de terres rares $Gd_{1-x}Tb_x$. Les propriétés magnétiques et les différents paramètres magnétocaloriques sont étudiées par les mesures magnétiques et analysées dans le cadre de l'approximation du champ moléculaire de Weiss. Ensuite, nous proposons un matériau composite basé sur ces alliages pour les applications au voisinage de l'ambiante. Une méthode numérique est utilisée pour calculer la composition optimale de chaque constituant dans le composite et déterminer ensuite la variation d'entropie résultante présentée par le composite.

Le chapitre IV est consacré à l'étude structurale, magnétiques et magnétocalorique des intermétalliques à base de R-Co_2 (R = terre rare). Dans le but l'élargir la gamme de réfrigération, nous avons étudié l'influence de la substitution du cobalt et de la terre rare sur le magnétisme et l'EMC. Ainsi plusieurs séries sont rapportées à savoir $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ et $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$. De plus, les propriétés magnétocaloriques de la série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ ont été déterminées afin d'étudier la validité des calculs théoriques développés par Oliveira et al.

Nous analysons dans le **chapitre V** les caractéristiques structurales, magnétiques et magnétocaloriques des composés à base de $LaFe_{13-x}Si_x$. L'effet de la substitution du lanthane et du fer sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques a été étudié. Un réfrigérant composite basé sur les matériaux $La(Fe, Co)_{13-x}Si_x$ est proposé pour les applications de la réfrigération magnétique entre 240 et 300 K. Enfin, nous présentons les résultats obtenus suite à l'insertion des éléments interstitiels à savoir l'hydrogène, le carbone et l'azote dans cette famille de composés.

Dans le **chapitre VI**, nous nous sommes intéressés à l'étude, des propriétés magnétiques et magnétocaloriques des pnictures MM'P et les alliages $Fe_{1-x}Rh_x$. Après une brève description de la structure cristallographique générale des pnictures, nous présentons l'EMC dans les séries $(Co_{1-x}Mn_x)_2P$ et $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$. Des calculs de la structure électronique basés sur KKR-CPA et LAPW ont été utilisés pour déterminer la densité d'état électronique de $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$. Enfin, un effet magnétocalorique géant et négatif est rapporté pour $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$.

Dans la dernière partie de ce travail (**chapitre VII**) une approche théorique basée sur le modèle de Bean et Rodbell a été développée, elle permet de mettre en évidence la relation entre la nature de la transition magnétique et l'effet magnétocalorique. Ce modèle est testé sur différents alliages à base de MnAs et de $MnFeP_{1-x}As_x$. Les calculs théoriques sont comparés avec l'expérience.

Finalement, nous présentons la synthèse de l'ensemble de ces résultats ainsi que les perspectives de ce travail dans une conclusion générale.

Chapitre I

Effet magnétocalorique, réfrigération magnétique et matériaux magnétocaloriques, avancées récentes et approches thermodynamiques

I.1. Principe de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) est défini comme étant le réchauffement où le refroidissement de certains matériaux magnétiques sous l'application où la suppression d'un champ magnétique extérieur. Cet effet a été appelé la démagnétisation magnétique ou encore la désaimantation adiabatique par le passé, bien que ce phénomène soit une application pratique de l'EMC. L'effet magnétocalorique est le résultat du changement de l'entropie du solide du aux couplages entre l'arrangement magnétique et le champ magnétique extérieur. L'entropie totale d'un matériau magnétique est la somme de l'entropie de réseau S_R, l'entropie électronique S_E et l'entropie magnétique S_M. Dans la plupart des cas, les entropies électronique et du réseau sont indépendantes du champ magnétique H ; par contre l'entropie magnétique dépend essentiellement de H. L'application d'un champ magnétique a tendance à aligner les moments magnétiques (Figure I.1), et cette mise en ordre des moments est accompagnée d'une réduction de l'entropie magnétique. A une température constante T et pour une variation du champ appliqué de ΔH, l'entropie magnétique varie de ΔS_M (T, ΔH), tandis que S_R et S_E restent constantes. La quantité ΔS_M *(T, ΔH)* est appelée la variation de l'entropie isotherme.

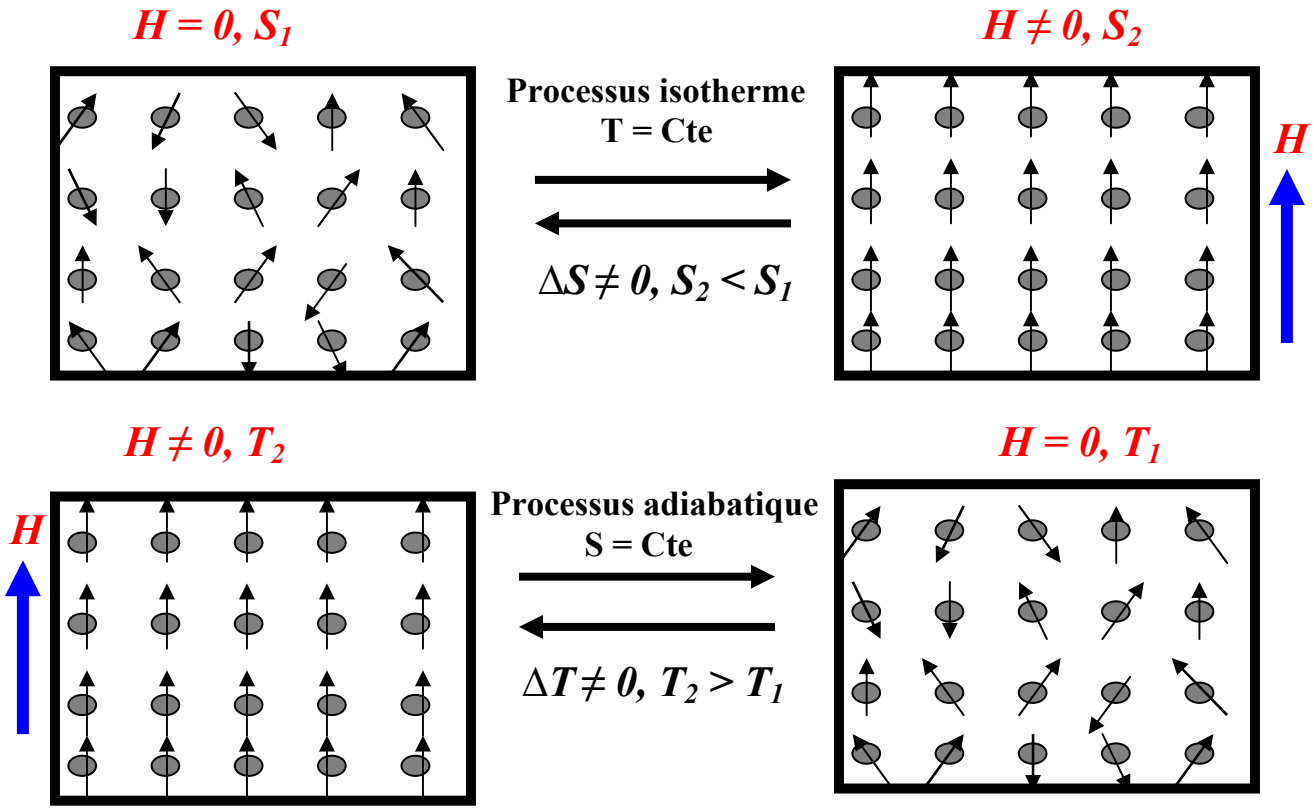


Figure I.1. Principe de l'effet magnétocalorique

Dans les conditions adiabatiques, l'entropie totale est constante à cause de l'absence d'échange thermique avec l'extérieur. Dans ce cas, l'entropie du réseau et l'entropie électronique varient de $\Delta(S_R+S_E) = -\Delta S_M$ pour satisfaire la condition $\Delta S = 0$. Ainsi, la variation de S_R et S_E provoque un changement de la température du matériau magnétique en augmentant ou en diminuant l'intensité des vibrations du réseau selon le signe de ΔH. Ce changement de température est appelé variation de la température adiabatique $\Delta T_{ad}\,(T)_{\Delta H}$. Le schéma de la figure I.2, $S - T$ illustre la relation entre la variation de l'entropie magnétique isotherme et la variation de la température adiabatique. Cette figure montre l'entropie totale d'un matériau ferromagnétique pour deux champs magnétiques différents H_I et H_F, avec $H_F > H_I$. Les quantités $\Delta S_m\,(T, \Delta H)$ et $\Delta T_{ad}\,(T, \Delta H)$ sont données pour une température T et une variation du champ $\Delta H = H_F - H_I$.

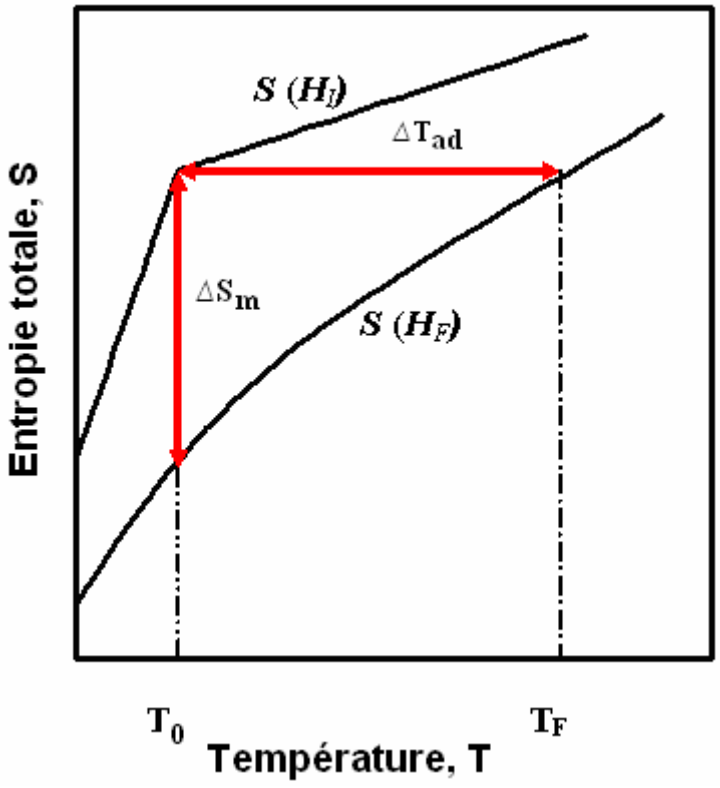


Figure I.2. Diagramme S-T d'un matériau ferromagnétique, montrant l'entropie totale en fonction de la température sous des champs magnétiques H_I et H_F (avec $H_F > H_I$). Les quantités $\Delta S_M\,(T_0, H_I - H_F)$ et $\Delta T_{ad}\,(T_0, H_I - H_F)$ sont indiquées par des flèches.

Bien que l'effet magnétocalorique ait été découvert par Warburg en 1881 [1], ce n'est qu'après presque 30 ans que Debye [2] et Giauque [3] ont proposé indépendamment à la fin des années 1920 la technique de réfrigération basée sur la désaimantation adiabatique. Le processus de réfrigération a été démontré quelques années plus tard quand Giauque et MacDougall ont atteint 0.25 K en 1933 [4]. A la fin des années 1990, deux avancées majeures ont eu lieu. La première est la démonstration de la faisabilité de la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante en utilisant le gadolinium comme réfrigérant [5]. Comparé à la réfrigération classique, le rendement de la machine réalisée est supérieur de presque 30 %. De plus cette technique présente beaucoup d'avantages écologiques, économiques et permet de se passer des gaz à effet de serre (HCFC, CFC, …). La deuxième avancée dans ce domaine est la découverte de l'effet magnétocalorique géant dans le composé $Gd_5Ge_2Si_2$ au voisinage de 276 K [6]. La variation de l'entropie obtenue dans cet alliage sous 5 T est presque de 18 J/kgK, ce qui est deux fois plus important que pour le gadolinium [6, 7] considéré comme référence pour les matériaux magnétocaloriques. Ainsi la découverte de l'EMC géant dans $Gd_5Ge_2Si_2$ a révolutionné ce domaine de la physique. Actuellement les recherches sur les matériaux magnétocaloriques et les systèmes de refroidissement s'intensifient partout dans le monde.

I.2. Réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique basée sur l'effet magnétocalorique est une technologie prometteuse qui utilise des matériaux magnétiques solides et non volatiles comme composants actifs, et l'eau, l'alcool ou un gaz neutre comme fluides caloporteurs. Cette technique permet de produire du froid écologique et énergétiquement efficace avec des prix compétitifs. Les techniques de refroidissement traditionnelles que l'on trouve dans les systèmes de réfrigération domestiques ou industriels utilisent un compresseur pour réaliser des cycles thermodynamiques mettant en jeu la compression et la détente d'un fluide réfrigérant. Cette technique est efficace mais présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients parmi lesquels le fait que la plupart des fluides utilisés (HFC, HCFC) sont nocifs à l'environnement et contribuent largement à l'effet de serre. De plus, le rendement des meilleurs frigos classiques atteint à peine 40 % de la limite théorique du cycle thermodynamique de Carnot. En outre, la présence des compresseurs dans les frigos provoque des bruits et des vibrations. Ainsi, les dangers de l'impact des fluides frigorigènes sur l'environnement et les importantes mesures de sécurité, bien que les enjeux

énergétiques poussent les laboratoires, l'industrie du froid et des pompes à chaleur à rechercher et à s'engager sur de nouvelles technologies alternatives. Depuis une dizaine d'années, la réduction de la charge du réfrigérant dans les installations frigorifiques est une priorité. Ainsi la solution du froid magnétique réalisé au moyen des matériaux magnétocaloriques permet de concevoir de manière idéale des installations simples, avec des coûts énergétiques et d'exploitation faibles.

La réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante a vu le jour le 20 février 1997 à Madison aux USA, quand les chercheurs du Laboratoire Ames et Astronautics Corporation of America (AL/ACA) ont dévoilé leur démonstrateur réciproque dont la puissance frigorifique de 600 W a entraîné un écart de température entre la source froide et la source chaude de 10 K [5]. Le réfrigérateur magnétique conçu utilise 3 kg du gadolinium commercial sous forme de sphères de 150 à 300 μm de diamètre. Grâce à un vérin pneumatique, ces sphères se déplacent alternativement dans un champ de 5 T généré par un aimant supraconduteur. Le coefficient de performance (COP) est égal à 10 et l'efficacité thermodynamique est voisine de 75 % de l'efficacité limite de Carnot alors qu'elle ne dépasse pas 40 % dans les meilleurs systèmes thermodynamiques basés sur la compression et la détente de fluides. En outre, le COP obtenu dépasse largement celui des systèmes conventionnels dont la valeur atteint à peine 2 à 4. La majorité des travaux publiés récemment se focalisent sur les systèmes au voisinage de 300 K, mais un certain nombre de recherches sur les réfrigérateurs magnétiques sont dédiés aux systèmes basses températures, en particulier au voisinage de l'hydrogène liquide (20 K) et de l'hélium liquide (4 K). Le premier cas concerne essentiellement la liquéfaction de l'hydrogène, en revanche, les systèmes au voisinage de 4 K sont d'une grande importance pour les applications spatiales. Le tableau I.1 présente une brève description des différents prototypes réalisés ces dernières années.

Les aimants permanents à base de NdFeB ont beaucoup contribué au développement des systèmes de refroidissement magnétique. En effet des montages spéciaux basés sur la structure de Halbach permettent de produire des champs magnétiques allant jusqu'à 3 T [8, 9] ce qui est très suffisant pour les applications domestiques ou industrielle. Récemment, l'étude théorique d'un système de réfrigération magnétique rotatif a montré la faisabilité de la réfrigération à base d'aimants permanents comme source de champ au voisinage de la température ambiante. Cette machine peut produire une puissance frigorifique de 120 W [18].

Laboratoire	Type de machine	Source du champ (T)	Réfrigérant	Puissance produite (W)	ΔT(K)
Ames + ACA, Madison,USA [5] -Février 1997-	Linéaire	5	sphère Gd	600	10
Mater science institute Barcelone, Espagne [10] -May 2000-	Rotatif	0.95	plaques Gd	?	5
Chubu Electric/Toshiba Yokohama, Japon [11] -été 2000-	Linéaire	4	sphère Gd	100	21
Université de Victoria [12,13] **British Columbia, Canada** -Juillet 2001-	Linéaire	2	(Gd, $Gd_{1-x}Tb_x$)	2	14
Astronautics, Madison USA [14], -Septembre 2001-	Rotatif	1.5	Sphère Gd	95	20
Sichuan Inst. Tech./ Nanjing University, china [15] -Avril 2002-	Linéaire	1.4	Sphère Gd	?	23
Chubu Electric/Toshiba Yokohama, Japan [16] -Octobre 2002-	Linéaire	0.6	$Gd_{1-x}Dy_x$	40	27
Chubu Electric/Toshiba Yokohama, Japan [16] -Mars 2003-	Rotatif	0.76	$Gd_{1-x}Dy_x$	60	10
Lab. d'Electrotechnique Grenoble, France [17] -Avril 2003-	Linéaire	0.8	plaque Gd	8.8	4

Tableau I.1. Quelques prototypes de réfrigérateurs magnétiques réalisés ces dernières années.

La première machine, présentée dans le tableau I.1, a montré la fiabilité et la compétitivité de la réfrigération magnétique comparée à la réfrigération conventionnelle. Ce prototype, fonctionne 8 h par jour, 5 jours par semaine faisant ainsi 1500 heures opérationnelles sur presque

18 mois sans maintenance ou réparation majeures. La troisième machine dans la liste (Chubu Electric/Toshiba [CE/T]) est une version modifiée du réfrigérateur AL/ACA. Les deux prototypes ont presque les mêmes performances si on tient compte du fait que la machine CE/T utilise une quantité de gadolinium et un champ magnétique inférieur par rapport à la machine AL/ACA. Le réfrigérateur magnétique conçu à l'université de Victoria au Canada montre que la puissance frigorifique peut être améliorée en utilisant des plaquettes de deux matériaux avec des températures de Curie différentes [13]. Le second prototype de l'ACA est beaucoup plus petit comparé au premier prototype. Il s'agit d'un système rotatif dont le champ magnétique est généré par un aimant permanent. Cette machine produit une puissance de 95 W à une fréquence de 4 Hz et peut fonctionner avec une batterie de 6 V pendant 6 heures. Le réfrigérateur de Sichuan/Nanjing a été le premier réfrigérateur à utiliser le matériau à effet magnétocalorique géant $Gd_5(Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03})$ comme réfrigérant. La variation de la température est améliorée de 1 K par rapport au gadolinium. Les ingénieurs du group CE/T ont conçu deux prototypes supplémentaires. Le premier est linéaire et utilise un aimant permanent pour générer le champ magnétique. Dans le deuxième prototype, le réfrigérant est partagé entre quatre paquets de plaquettes de gadolinium fixées le long de la circonférence d'un cercle à l'intérieur duquel un système d'aimants permanents rotatifs génère le champ magnétique.

Les deux prototypes européens réalisés aux Laboratoires d'Electrotechnique de Grenoble et à l'Institut de Sciences des Matériaux de Barcelone, utilisent tous les deux des plaques de Gd comme réfrigérant. Les deux systèmes utilisent un aimant permanent comme source du champ. A Barcelone, le champ est produit entre deux aimants permanents en parallèle, alors que l'équipe de Grenoble utilise un cylindre de Halbach. A noter que le réfrigérateur de Barcelone utilise l'huile d'olive comme fluide caloporteur.

I.3. Cycles de réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique utilise des cycles thermodynamiques du diagramme S-T (entropie - température). Les principaux cycles de réfrigération sont : le cycle magnétique de Carnot, le cycle de Stirling, le cycle d'Ericsson, et le cycle de Brayton. Seuls les cycles d'Ericsson et de Brayton sont applicables pour la réfrigération à température ambiante.

I.3.1. Cycle d'Ericsson

Comme montré sur la figure ci-dessous, le cycle d'Ericsson [19] est constitué de deux isothermes et deux processus à champ magnétique constant.

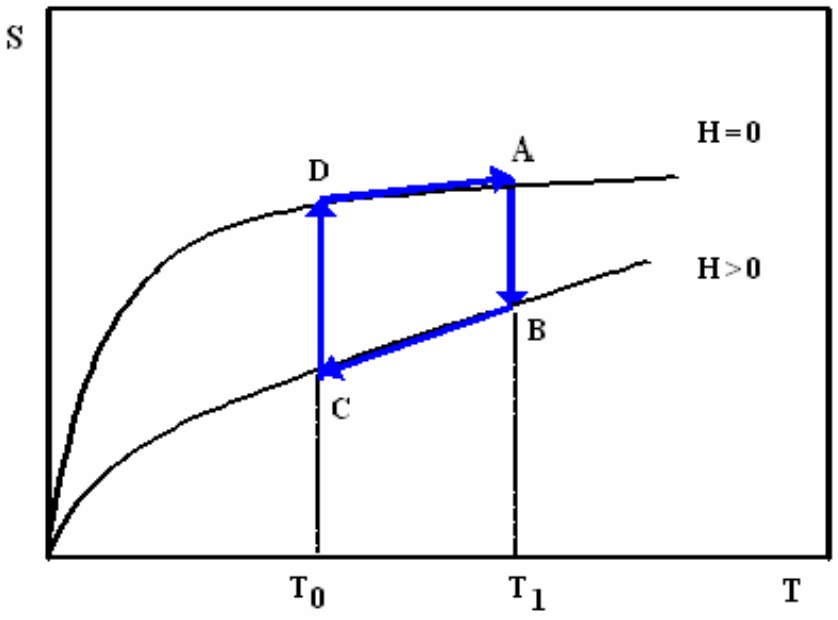


Figure I.3. Cycle d'Ericsson

C'est un cycle facile à opérer, la figure I.4 illustre les différentes étapes du cycle d'Ericsson.

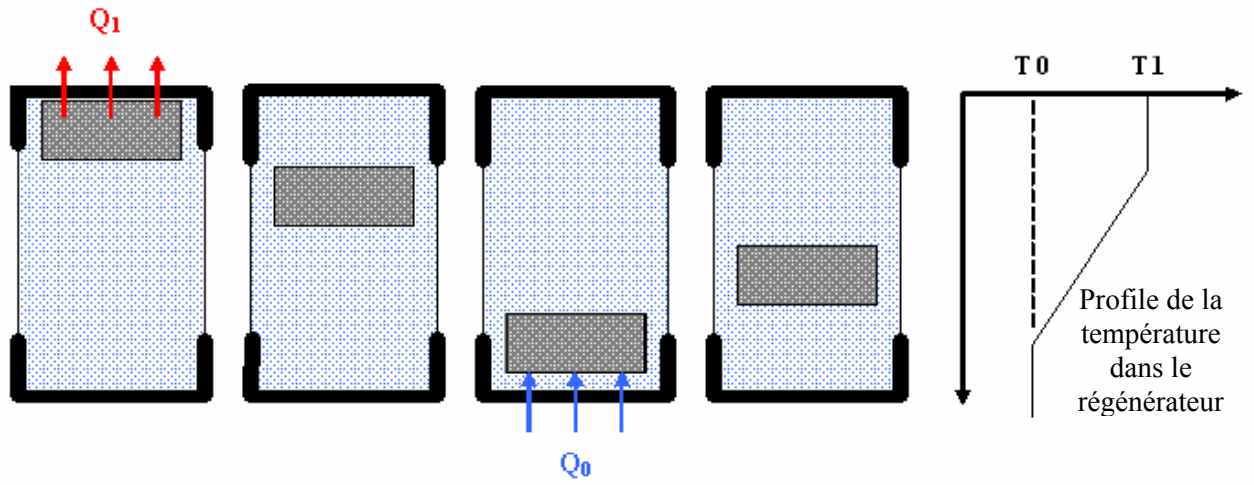


Figure I.4. Principe du cycle d'Ericsson

Durant l'isotherme (AB), le réfrigérant est aimanté, il libère une quantité de chaleur $Q_{AB} = T_1(S_A - S_B)$ à la partie supérieure du fluide, pendant le processus (BC) à champ constant, le réfrigérant et l'électroaimant se déplacent vers le bas en cédant la quantité de chaleur : $Q_{BC} = \int_{Sc}^{S_B} TdS$, et passe de la température T_1 à T_0, lorsque le champ magnétique est annulé lors de l'isotherme (CD), le réfrigérant absorbe la quantité de chaleur : $Q_{CD} = T_0(S_D - S_C)$ fournie par la partie inférieure du fluide ce qui diminue la température du fluide. Enfin à champ nul (DA), le fluide et l'électroaimant se déplace vers le haut et libère la quantité de chaleur : $Q_{DA} = \int_{S_D}^{S_A} TdS$ et passe de la température T_0 à T_1. Pour que le cycle d'Ericsson soit très efficace, il faut que les deux quantités de chaleur Q_{BC} et Q_{DA} soient égaux. Nous allons revenir sur ce cycle dans le chapitre III.

I.3.2. Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton [19] est constitué de deux processus adiabatique (BC) et (DA) et deux processus à champ constant.

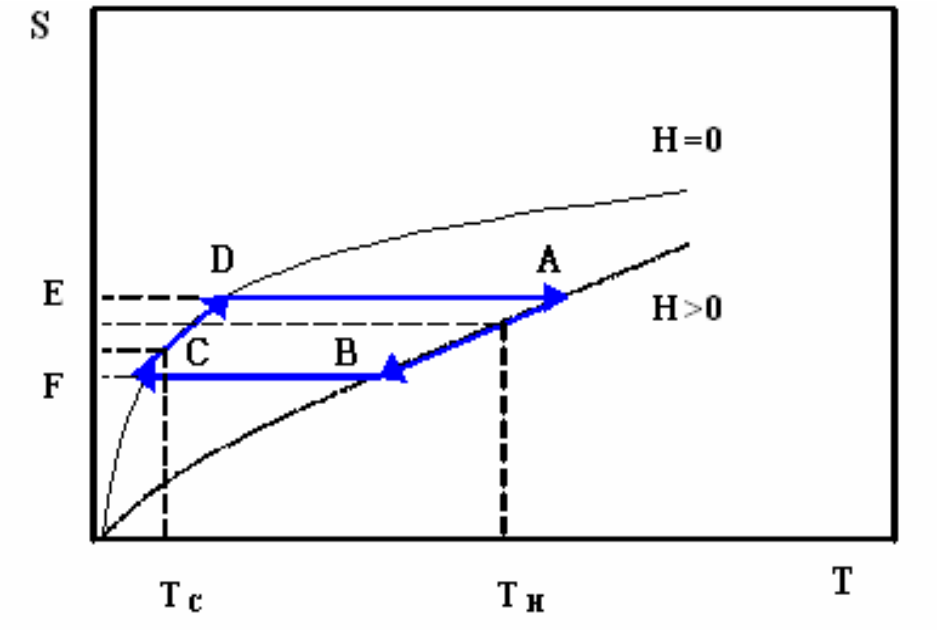


Figure I.5. Cycle de Brayton

Le long du processus à champ constant (AB), le matériau magnétocalorique cède une quantité de chaleur égale à la surface (ABFE), durant le processus (CD), le matériau absorbe une quantité de chaleur égale à la surface (CDEF).

I.3.3. Cycle AMRR

L'exploitation directe de l'EMC géant autour de la température ambiante ne permet pas d'atteindre des écarts de température élevés, en particulier dans les systèmes à aimants permanents. Ces écarts de température peuvent être amplifiés grâce à des cycles magnétothermiques spécifiques appelés cycles à régénération AMRR [5] (Active Magnetic Regenerative Refrigeration). La plupart des prototypes réalisés dernièrement pour montrer la faisabilité de la réfrigération magnétique autour de l'ambiante utilisent ce type de cycle. Un cycle (AMRR) se décompose en 4 étapes comme montré sur les figures I.6 et I.7, deux adiabatiques et deux isochamps.

1. L'aimantation du réfrigérant conduit à son échauffement. Chaque point du réfrigérant voit sa température augmenter de ΔT suite à l'application du champ magnétique dans des conditions adiabatiques.

2. Ecoulement du fluide de la source froide T_f à la source chaude T_C, pour évacuer la chaleur libérée par le réfrigérant.
3. Désaimantation adiabatique du réfrigérant conduisant à son refroidissement, sa température baisse de ΔT.
4. Ecoulement du fluide de la source chaude vers la source froide pour récupérer le froid.

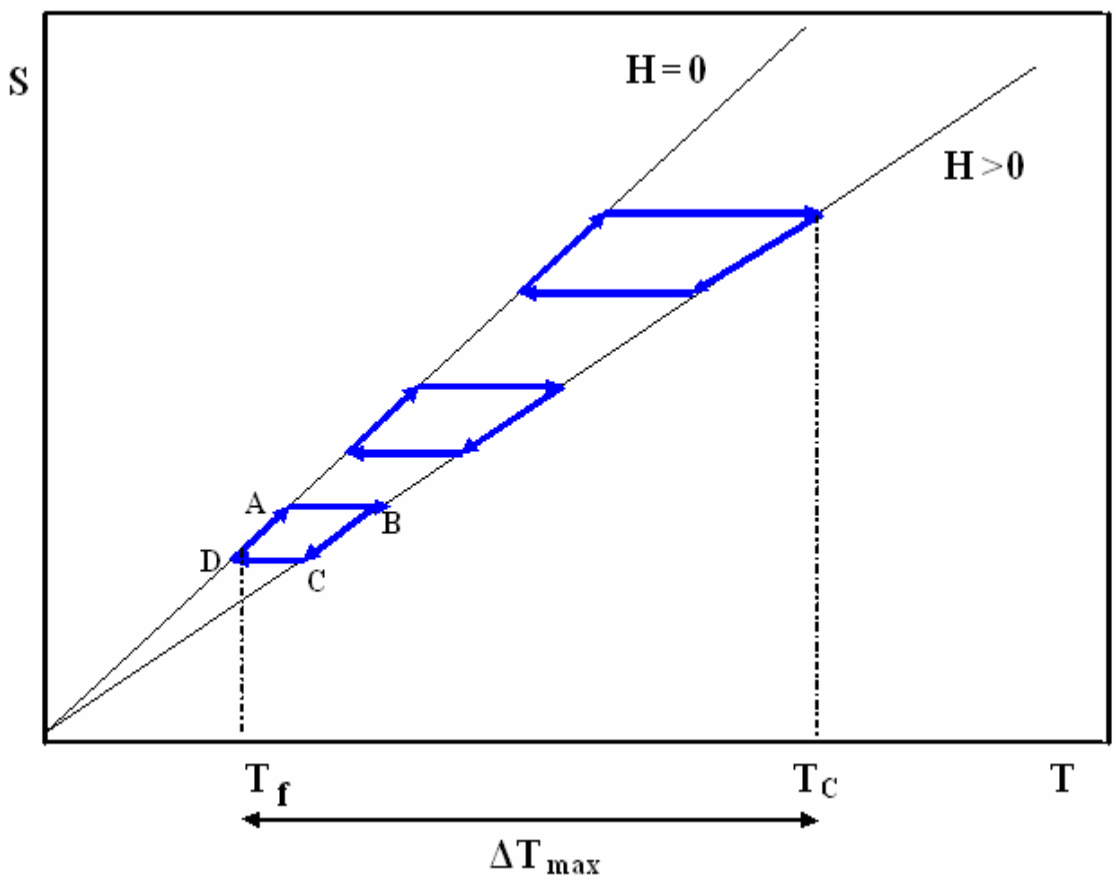


Figure I.6. Cycle AMRR

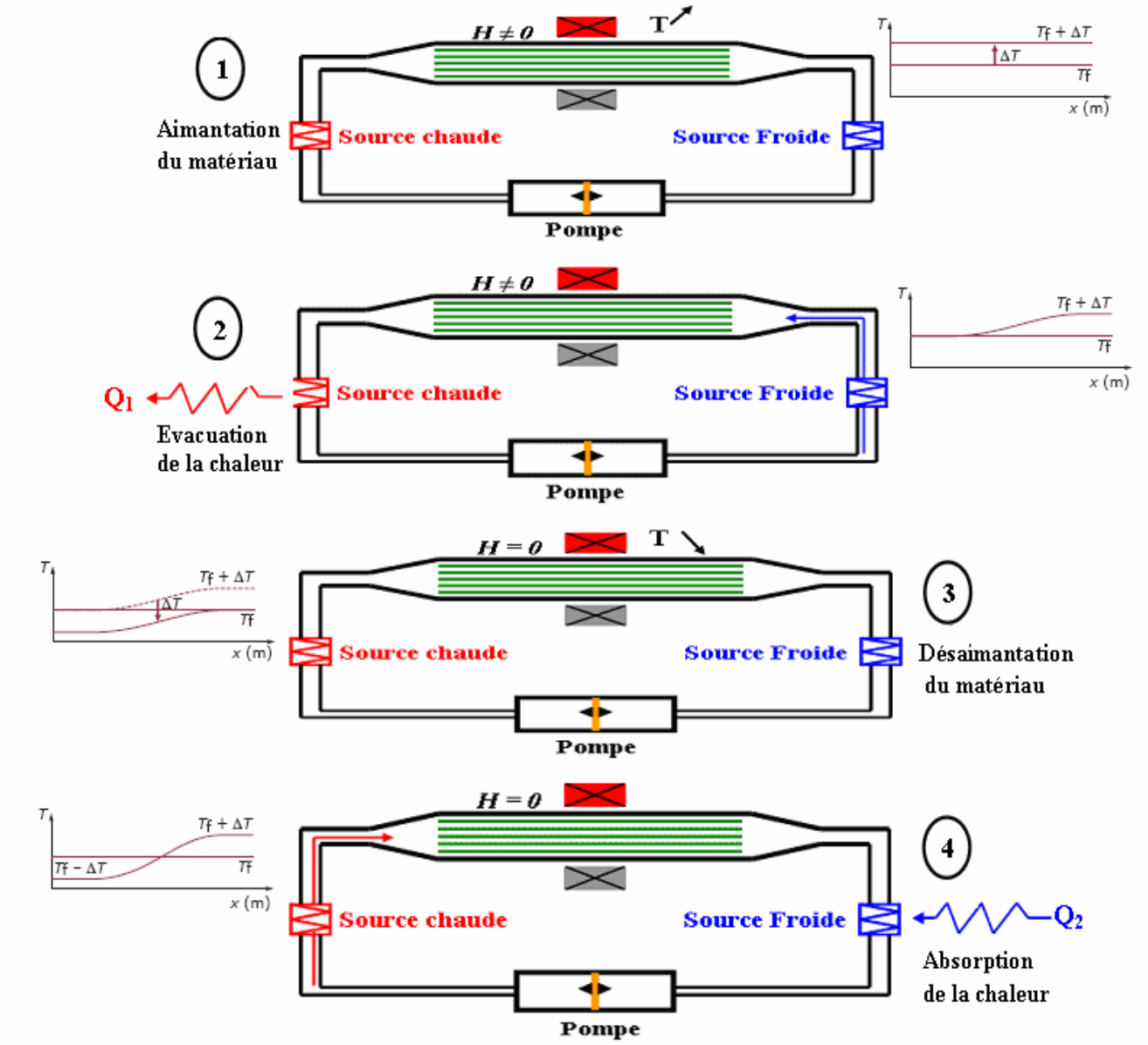


Figure I.7. Principe de la réfrigération magnétique par un cycle AMRR.

Comme on peut le constater sur la figure I.6, un cycle AMRR est composé d'une série de cycle de Brayton (4 étapes : 2 adiabatiques et 2 isochamps) en cascade connectés entre eux par les transferts de chaleur par le fluide. La succession des cycles de Brayton permet d'amplifier l'écart ΔT_{ad} à chaque cycle afin d'aboutir aux températures de source chaude et froide limites.

I.4. Matériaux magnétocaloriques

I.4.1. Les alliages $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$

Bien que l'effet magnétocalorique ait été initialement découvert dans le fer [1], jusqu'à la fin des années 90 les études sur les matériaux magnétocaloriques se sont particulièrement concentrées sur les alliages à base de terre rare et leurs dérivés. Ces recherches ont abouti à la découverte de l'EMC géant dans les composés $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ [6] au voisinage de la température ambiante. Cette découverte a augmenté considérablement l'intérêt pour la réfrigération magnétique sur le plan fondamental et pratique. L'une des plus importantes caractéristiques de ces matériaux est la nature des transitions magnétiques qualifiées de premier ordre à l'origine de l'effet magnétocalorique géant. Les composés $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ ont été découvert par Holtzberg et al [20], et Smith et al [21]. Ils ont montré que le composé binaire Gd_5Si_4 présente une structure ferromagnétique avec une température de Curie égale à 335 K et que 50 % de silicium peut être substitué par le germanium sans affecter les propriétés magnétiques et la structure orthorhombique de Gd_5Si_4. Le composé Gd_5Ge_4 présente aussi une structure orthorhombique mais différente de celle de Gd_5Si_4, cette structure apparaît pour $0 < x < 0.25$ et implique une grande variété de transitions magnétiques.

Comme le montre le diagramme de phase de la figure I.8 tiré de la référence [22], à basses températures tous les composés $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ adoptent la structure orthorhombique Gd_5Si_4 (Pnma) et sont ferromagnétiques. En revanche, au voisinage de la température ambiante, trois structures cristallographiques sont observées selon la valeur de x. Pour $x > 0.55$, la structure orthorhombique Gd_5Si_4 est stable, alors que pour $x < 0.3$ les matériaux cristallisent dans la structure Sm_5Ge_4 dont le groupe d'espace est Pnma mais avec un arrangement atomique différent et un volume plus large. Entre les deux structure (pour $0.3 < x < 0.55$) une structure monoclinique de groupe d'espace $P112_1/a$ prend place ($Gd_5Ge_2Si_2$), avec un volume intermédiaire.

En 1997, Pecharsky et Gschneidner ont découvert un effet magnétocalorique géant dans les alliages $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [6]. Pour le composé $Gd_5Ge_2Si_2$, la détermination de la variation de l'entropie magnétique à la température de Curie T_C à partir des mesures magnétiques a abouti à une valeur deux fois plus importante que pour le gadolinium, le matériau magnétique de référence de l'effet magnétocalorique au voisinage de l'ambiante. Cette variation d'entropie de

l'alliage $Gd_5Ge_2Si_2$ a été confirmée par les mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température et du champ appliqué. L'évolution de la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} à la température de transition dépasse celle du gadolinium pur de 30 %. La variation de la température adiabatique mesurée par Gschneidner et al [23] est égale 16.5 K quand le champ magnétique varie de 0 à 5 T avec un pas de 2 T/min. Cette dernière valeur de ΔT_{ad} a été confirmée par des mesures de chaleur spécifique. Cependant, la valeur de ΔT_{ad} déterminée par Giguère et al [24] est égale à 8.5 K. Cette différence, est essentiellement due aux problèmes liés à l'équilibre de l'échantillon. En effet dans la technique utilisée par Giguère et al, l'échantillon est inséré rapidement dans le champ magnétique détruisant ainsi les conditions de l'équilibre. La variation d'entropie pour différentes concentrations x (Si) dans $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ est donnée sur la figure I.9.

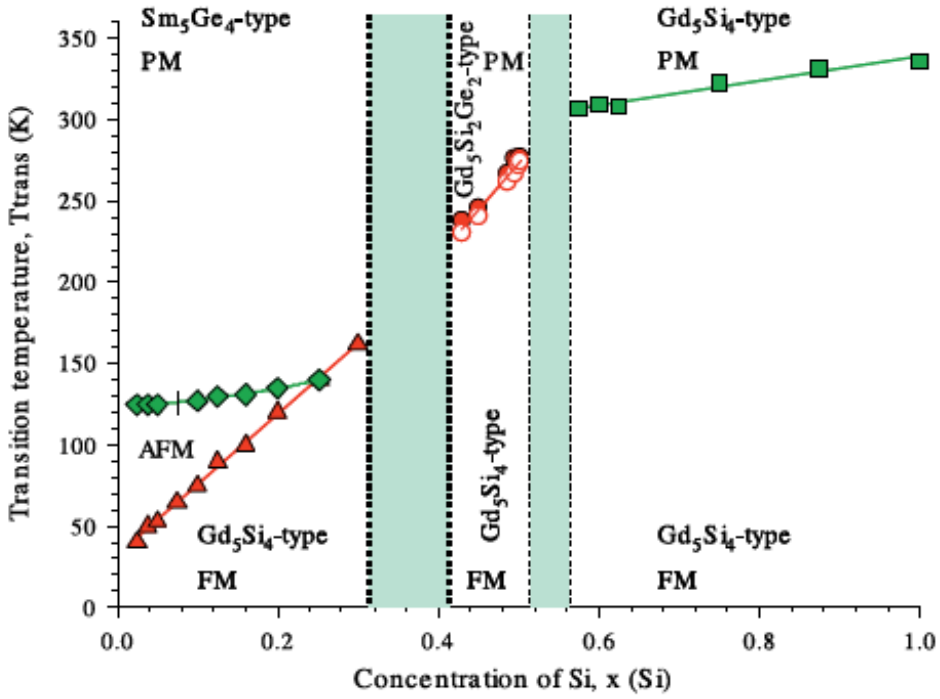


Figure I.8. Diagramme de phase de la série $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ [22].

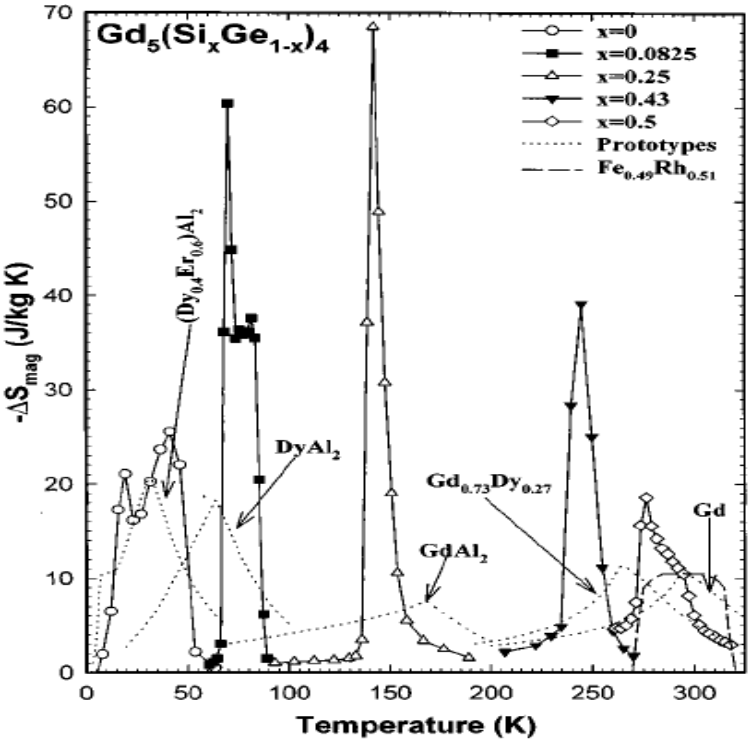


Figure I.9. Variation de l'entropie magnétique (sous 5 T) dans les alliages $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ au voisinage de la transition premier ordre, ΔS d'autres matériaux sont rapportés pour comparaison [25].

I.4.2. Les composés $MnFeP_{1-x}As_x$

Le composé intermétallique binaire Fe_2P, peut être considéré comme l'alliage mère de nombreuses importantes familles de matériaux, en particulier la série $MnFeP_{1-x}As_x$ qui présente de remarquables propriétés magnétocaloriques. Le matériau Fe_2P cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace P62m. Dans cette structure, le fer et le phosphore occupent quatre sites cristallographiques différents, soit Fe (3g), Fe (3f), P (1b) et P (2c). La diffraction neutronique réalisée sur ce composé révèle que le moment magnétique du fer dans le site 3g est presque égal à 2 μ_B alors que celui du site 3f est voisin de 1 μ_B [26]. La température de Curie de ce composé se situe vers 217 K, et la transition magnétique s'avère du premier ordre [27, 28]. Cette transition de phase est accompagnée d'un changement discontinu du volume de presque 0.05 %, le volume de l'état ferromagnétique étant supérieur à celui de l'état paramagnétique. La transition magnétique dans Fe_2P est très sensible à la pression et au champ magnétique appliqué. Sous pression, la température de Curie diminue, et pour des pressions supérieures à 5 kbar on

observe un ordre ferromagnétique précédé d'un arrangement antiferromagnétique [29]. La substitution de P par As, B où Si provoque une augmentation de la température de transition [30] T_C qui peut être amenée à la température ambiante en substituant P par un non métal soit 10 % de (As, Si) ou soit 4 % du B. La substitution de Fe par Mn dans les sites 3g entraîne une augmentation du moment magnétique à 4 μ_B par formule, mais très rapidement T_C décroît et le composé devient antiferromagnétique. Pour stabiliser la structure Fe_2P, les substitutions du fer et du phosphore doivent s'effectuer simultanément.

La famille MnFe(P, As) a été étudiée d'une manière intensive ces dernières années. Elle a aussi fait l'objet de plusieurs études fondamentales à l'Institut Néel de Grenoble [31-35]. Le diagramme de phase du système MnFeP-MnFeAs [36] montre une grande variété de phases magnétiques et cristallographiques. En 2002, Tegus et al [37] ont découvert l'effet magnétocalorique géant dans le matériau $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$. Sous un champ de 5 T, la variation de l'entropie magnétique est ΔS_M = - 18 J/kgK à la température de transition T_C = 307 K. L'effet de la substitution de P par As sur l'effet magnétocalorique a été rapporté par Tegus et al dans un deuxième papier [38]. En diminuant la concentration d'arsenic, T_C diminue et la variation de l'entropie magnétique augmente et présente un maximum pour x = 0.35 avant de chuter pour de plus faibles concentrations en As (Figures I.10, I.11).

Tous les composés MnFe(P, As) de structure hexagonale présentent une transition magnétique du premier ordre avec une hystérésis presque uniforme de 4 K et de 0.7 T pour $0.25 \leq x \leq 0.65$. La substitution de Fe par Mn entraîne une diminution de la température de Curie mais une augmentation de ΔS_M, i.e. $(Mn_{1+y}Fe_{1-y})P_{0.5}As_{0.5}$. Pour y = 0.1, T_C diminue de 2 K mais ΔS_M est augmenté de presque 40 %, et passe de – 20 J/kgK à – 28 J/kgK pour une variation du champ magnétique de 0 à 5 T [39]. En revanche, la substitution de As par Ge, i.e. les alliages $MnFe(P_{0.5}As_{0.5-x}Ge_x)$, a un effet opposé, avec une forte augmentation de T_C de 280 K (x = 0) à 570 K (x = 0.5). Cette augmentation est accompagnée d'une réduction de l'effet magnétocalorique [40]. Les seules valeurs rapportées de ΔS_M le sont pour x = 0 et 0.06. L'EMC passe de 16.5 J/kgK à 8.4 J/kgK sous un champ de 2 T pour x = 0 et 0.06, respectivement ; soit une réduction de plus de 50 %.

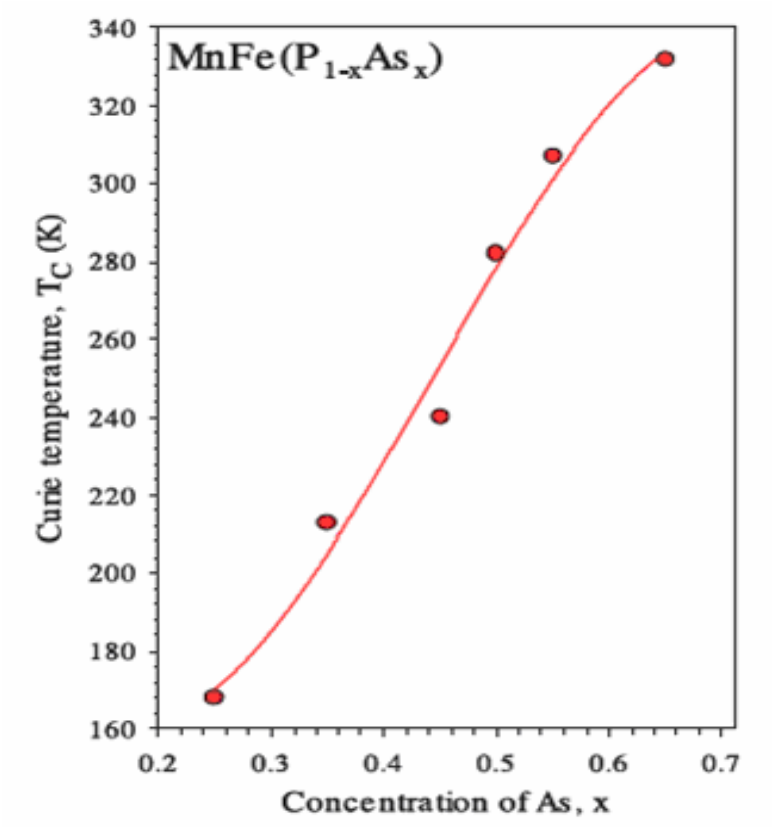


Figure I.10. Température de Curie en fonction de la composition x des alliages $MnFeP_{1-x}As_x$ [22].

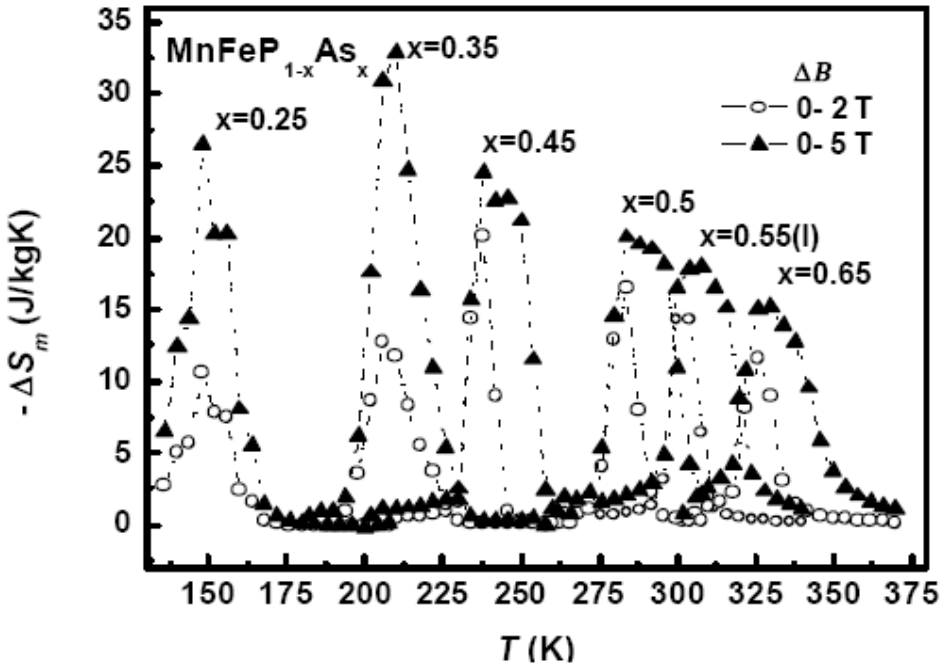


Figure I.11. Variation thermique de l'entropie magnétique de la série $MnFeP_{1-x}As_x$ pour des champs magnétiques variant de 0 à 2 et de 0 à 5 T [41].

I.4.3. Alliages de Heusler Ni-Mn-Ga

Les alliages de Heusler ont la formule idéale Cu_2MnAl, mais la plupart des alliages dérivent de la composition idéale 2:1:1. Selon la concentration de Ni, Mn et Ga, les matériaux Ni-Mn-Ga présentent deux transitions différentes, une transition structurale (T_S) située entre 175 et 220 K et une transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique (T_C) entre 315 et 380 K (Figure I.12). Il est important de noter l'opposition entre les deux températures de transition T_S et T_C, i.e. une faible valeur de T_S implique une grande valeur de T_C et vice-versa. La transition structurale est du premier ordre, alors que la structure cristalline passe de la forme cubique à la forme tétragonale lorsque T décroît. Les deux phases cristallographiques sont ferromagnétiques.

Les recherches sur les composés de type alliage de Heusler sont nombreuses à cause de leurs multiples propriétés de superélasticité, magnétostriction et de mémoire de forme. Hu et al [42] ont étudié en premier les propriétés magnétocaloriques de ces matériaux. Toutes les recherches menées jusqu'à présent ont montré l'existence d'un effet magnétocalorique négatif associé à la transition martensitique, cet effet est large pour des champs magnétiques faibles et décroît avec l'augmentation du champ. Par exemple, Marcos et al [43] ont trouvé que la variation de l'entropie magnétique d'un monocristal de $Ni_{49.5}Mn_{25.4}Ga_{25.1}$ est maximale (ΔS_M = 11 J/kgK à T_S = 177 K) pour un champ de 1.3 T appliqué suivant l'axe [100]. Pour la transition ferromagnétique paramagnétique, l'EMC est positif, i.e. les valeurs de ΔS_M sont négatives, en général la variation de l'entropie est petite pour des champs faibles, mais croît rapidement avec l'augmentation du champ. Pasquale et al [44] ont montré que pour des variations de champ de 1, 2 et 5 T appliquées le long de la direction [100], la valeur de ΔS_M est égale à -2, -3.8 et -18 J/kgK, respectivement. La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} a été étudiée par Aliev et al [45] pour l'alliage $Ni_{54.8}Mn_{20.2}Ga_{25}$. Pour un champ variant de 0 à 2.6 T, ΔT_{ad} = 1.2 K à T_C = 340 K.

Récemment, Albertini et al [46], ont rapporté une forte valeur de ΔS_M = -15.5 J/kgK sous un champ de 1.8 T dans le composé $Ni_{54.8}Mn_{20.2}Ga_{25}$ dont la température de Curie est de 351 K (Figure I.13). Il s'agit vraisemblablement de la plus importante valeur rapportée jusqu'à présent pour des champs inférieurs à 5 T. Parallèlement, Zhou et al [47] ont mesuré une valeur élevée de

ΔS_M pour une composition proche de celle d'Albertini et al $Ni_{55.2}Mn_{18.6}Ga_{26.2}$, soit -9.5 et -20.5 J/kgK à T_C = 317 K sous des champs de 1.5 T et de 5 T respectivement. Ces résultats montrent que les matériaux Ni-Mn-Ga au voisinage de la composition $Ni_{55}Mn_{19}Ga_{26}$ peuvent être de bons candidats pour des applications à la réfrigération magnétique, en particulier dans les pompes à chaleur qui fonctionnent entre 300 et 350 K.

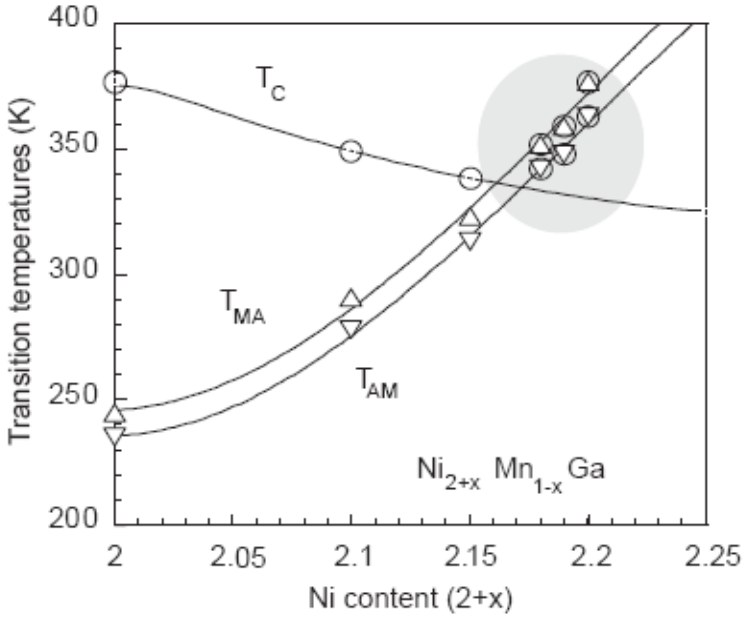


Figure I.12. Evolution de la température de Curie et la température de transition structurale en fonction de la composition [46]. T_{AM}, correspond à la transition austenitic-martensitique. T_{MA} correspond à la transition inverse.

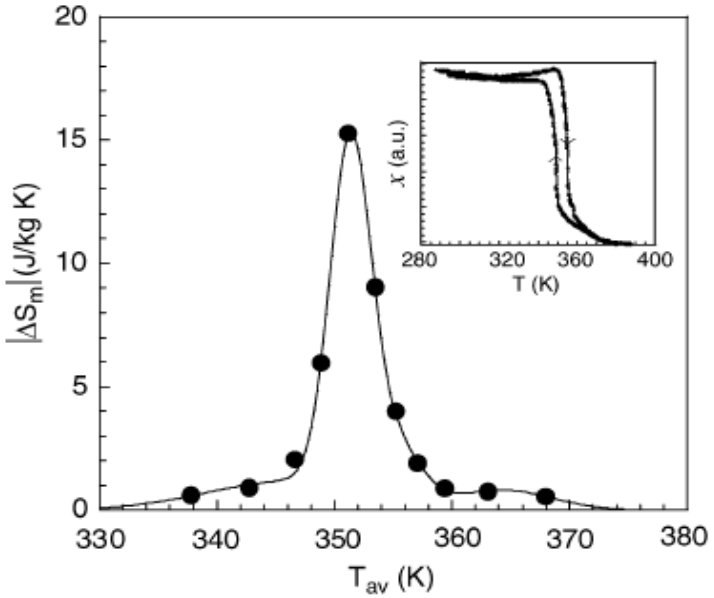


Figure I.13. Variation de l'entropie magnétique ΔS_M en fonction de la température pour ΔH = 1.8 de l'alliage $Ni_{54.8}Mn_{20.2}Ga_{25}$. En écart, l'intérieur, la susceptibilité en fonction de la température [46].

Le pic de ΔS_M pour $Ni_{55.2}Mn_{18.6}Ga_{26.2}$ sous 5 T est très pointu, avec un écart d'environ 5 K à mi-hauteur. Ceci peut limiter l'application des alliages Ni-Mn-Ga au voisinage de la température ambiante. Le composé $Ni_{54.8}Mn_{20.2}Ga_{25}$ présente une hystérésis thermique de 7 K ce qui confirme la nature du 1er ordre de la transition.

I.4.4. Les composés $MnAs_{1-x}Sb_x$

Le matériau de base MnAs présente une transition magnéto – structurale du premier ordre à T_C = 318 K. Il passe de la structure hexagonale type NiAs en dessous de T_C à la structure orthorhombique type MnP au dessus. L'effet magnétocalorique de MnAs est si important que ce composé appartient à la classe des matériaux à EMC géant. Sous un champ de 5 T, la variation de l'entropie et de la température adiabatique à la transition sont de 32 J/kgK et de 13 K, respectivement [49]. Comme c'est généralement le cas pour les matériaux ayant des transitions du premier ordre, MnAs présente une importante hystérésis de 6.5 K [50]. Fujieda et al [51] ont déterminé la conductivité thermique (k) et la diffusivité thermique (α) de nombreux matériaux magnétocaloriques entre 4 et 350 K. Pour MnAs, les deux paramètres k et α sont parmi les plus faibles.

Wada et al [49, 52] ont étudié l'effet de la substitution de As par Sb sur le magnétisme et les propriétés magnétocaloriques. Ils ont montré que l'antimoine stabilise les matériaux dans la structure de type NiAs pour $x \geq 10$ %, et la transition de premier ordre se transforme en second ordre, ce qui entraîne la diminution de ΔS_M et ΔT_{ad}. Cependant, pour $x \leq 10$ %, la structure cristalline change après la transition magnétique. Elle passe de la structure hexagonale de type NiAs à la structure orthorhombique de type MnP. Cette diminution des propriétés magnétocaloriques entraîne aussi une diminution de la température de Curie. L'évolution de ΔS_M en fonction de x est donnée sur la figure I.14. La variation d'entropie diminue lentement avec la substitution de As par Sb en gardant un EMC élevé jusqu'à x = 30 %. A la différence des autres matériaux réfrigérants, la variation de l'entropie magnétique du système $MnAs_{1-x}Sb_x$ décroît avec la diminution de T_C. Ainsi, l'importante valeur de ΔS_M présentée par MnAs se retrouve en dessous de celles de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ à 290 K et de $MnFeP_{1-x}As_x$ à 235 K quand l'arsenic est substitué par l'antimoine. Si les propriétés magnétocaloriques de $MnAs_{1-x}Sb_x$ pour $0.1 \leq x \leq 0.3$

sont exceptionnelles, la toxicité de l'arsenic reste un obstacle sérieux à l'utilisation de ces matériaux.

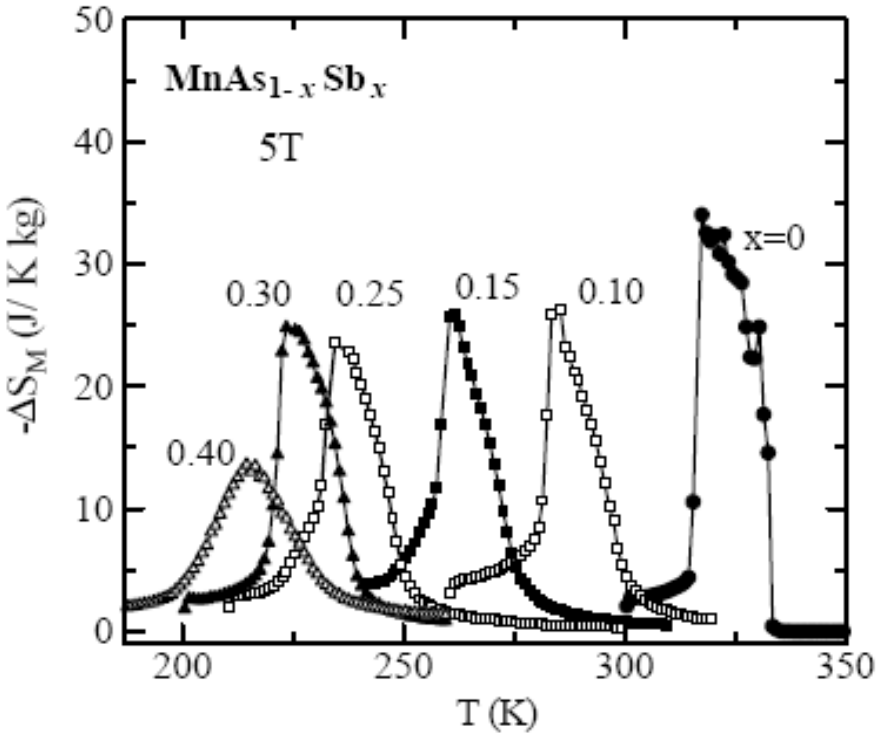


Figure I.14. ΔS_M en fonction de la température sous des champs de 5 T des composés $MnAs_{1-x}Sb_x$ [52].

I.5. Aspects thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un système donné sont décrites par l'enthalpie libre ou l'énergie libre de Gibbs. Dans le cas où le système est un matériau magnétique plongé dans un champ magnétique B à une température T et sous une pression P, l'énergie libre de Gibbs G du système est donnée par:

$$G = U - TS + PV - MB \tag{I.4.1}$$

U est l'énergie interne du matériau, S son entropie et M son aimantation. A noter que ces quantités sont exprimées par unité de masse, en l'occurrence le kg en SI. Le volume V, l'aimantation M et l'entropie du matériau peuvent être déterminés en passant par la différentielle de G donnée par:

$$dG = dU - TdS - BdM + PdV - SdT - MdB + VdP \tag{I.4.2}$$

La différentielle de G peut aussi être exprimée sous une autre forme en considérant que P, B et T sont des variables d'état, dans ce cas G est donnée par :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_{P,T} dB + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{B,T} dP \tag{I.4.3}$$

En identifiant les deux égalités ((I.4.2) et (I.4.3), on retrouve le premier principe de la thermodynamique exprimé par la variation de l'énergie interne:

$$dU = TdS + BdM - PdV \tag{I.4.4}$$

En outre, le volume, l'entropie et l'aimantation sont donnés par les dérivées premières de l'enthalpie libre:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{B,T} \tag{I.4.5}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,B} \tag{I.4.6}$$

$$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_{P,T} \tag{I.4.7}$$

Par dérivation de M par rapport T et en utilisant les équations (I.4.6) et (I.4.7), on retrouve l'équation de Maxwell donnée par :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,B} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_{P,T}\right)_{P,B} = -\frac{\partial}{\partial B}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,B}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{P,T} \tag{I.4.8}$$

Ainsi d'après l'équation ci-dessus, on peut exprimer l'effet magnétocalorique ou la variation de l'entropie par cette équation:

$$\Delta S(T, 0 \to B) = \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,B'} dB' \tag{I.4.9}$$

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. Ceci signifie qu'en plus du champ, l'effet magnétocalorique dépend aussi de la nature de la transition magnétique dans le matériau. La relation de Maxwell permet de calculer la variation de l'entropie à partir des mesures magnétiques.

A partir du second principe de la thermodynamique, la chaleur spécifique peut être exprimée sous la forme :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{B,P} = \frac{C_P(T,B)}{T} \tag{I.4.10}$$

Par intégration, l'équation (I.4.10) devient :

$$S(T,B) = S_0 + \int_0^T \frac{C_P(T',B)}{T'} dT' \qquad \text{(I.4.11)}$$

En général à 0 K, S_0 est pratiquement égal à 0, dans ce cas la variation de l'entropie du matériau peut être calculée à partir des mesures de la chaleur spécifique en utilisant l'équation suivante:

$$\Delta S(T,0 \to B) = \int_0^T \frac{C_P(T',B) - C_P(T',0)}{T'} dT' \qquad \text{(I.4.12)}$$

où $C_P(T',B)$ et $C_P(T',0)$ représentent les chaleurs spécifiques à pression constante et sous des inductions magnétiques B et 0 respectivement. L'entropie S est une fonction d'état, ainsi dans le cas d'une transformation réversible à pression constante, la différentielle de l'entropie S peut s'écrire sous la forme :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB \qquad \text{(I.4.13)}$$

D'après les équations (I.4.8) et (I.4.10), l'équation (I.4.13) devient :

$$dS = \frac{C_B}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \qquad \text{(I.4.14)}$$

On remarque alors que l'effet sur l'entropie d'une variation de température dT est décrit par la chaleur spécifique à champ constant : $C_B = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B$, tandis que l'effet d'une variation dB est décrit par le coefficient isochamp de l'aimantation $\alpha = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$. Ce dernier décrit l'effet magnétocalorique qui se traduit par une variation de chaleur $\partial Q = TdS$ associée à une variation correspondante dS de l'entropie. Les deux quantités C_B et α sont complémentaires. En effet, la chaleur spécifique est reliée à la dérivée de l'entropie par rapport à la température. Elle est donc

bien adaptée aux investigations au voisinage des transitions magnétiques à champ fixe, là où l'entropie est importante et présente des variations rapides. En revanche, le coefficient α est bien adapté aux études à température fixe et à champ variable. Dans des conditions adiabatiques $dS = 0$, et l'on retrouve ainsi la variation de la température adiabatique qui caractérise l'EMC. Elle est donnée par :

$$\Delta T_{ad}(T,0 \to B) = -\int_0^B \frac{T}{C_P(T,B)}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B'} dB' \qquad \text{(I.4.14)}$$

L'analyse des équations (I.4.9) et (I.4.14) permet d'obtenir des informations sur le comportement de l'effet magnétocalorique des solides :

1. Dans un champ fixe, l'aimantation d'un matériau paramagnétique et d'un matériau ferromagnétique simple décroît avec l'augmentation de la température, i.e. $\frac{\partial M}{\partial T} < 0$. Ainsi, $\Delta T_{ad}(T,0 \to B)$ doit être positif, tandis que $\Delta S(T,0 \to B)$ est négatif.

2. Pour les matériaux ferromagnétiques, la valeur absolue de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température $\left|\frac{\partial M}{\partial T}\right|$ présente un maximum à la température de Curie T_C, par conséquent $|\Delta S|$ présente un pic à $T = T_C$.

3. Pour une valeur donnée de ΔS, la valeur de ΔT_{ad} est d'autant plus forte que la température est élevée et que la chaleur spécifique est basse.

4 Pour des matériaux paramagnétiques, la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} est plus faible parce que $\frac{\partial M}{\partial T}$ est trop petit. Par conséquent, si on s'intéresse à de grandes valeurs de ΔT_{ad}, il est nécessaire d'utiliser des matériaux ordonnés (F, AF…).

Généralement, la quantité $\frac{T}{C_P}$ est indépendante du champ magnétique au voisinage de la température de transition. En effet d'après l'équation (I.4.10), la chaleur spécifique est donnée par :

$$\frac{C_P}{T} = \frac{\partial S}{\partial T}$$

En dérivant cette relation par rapport au champ appliqué on retrouve :

$$\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{C_P}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) \qquad \text{(I.4.15)}$$

Au voisinage d'une transition de second ordre $\frac{\partial M}{\partial T}$ passe par un minimum, par conséquent $\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{C_P}{T}\right) \cong 0$. Ainsi, la variation de la température adiabatique peut être approchée par:

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T}{C_P}\Delta S \qquad \text{(I.4.16)}$$

Références bibliographiques

[1] E Warburg., *Ann. Phys. Chem*., 13 (1881) 141.

[2] P. Debye, *Ann. Phys*., 81 (1926) 1154.

[3] W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 1864.

[4] W. F. Giauque and D.P. MacDougall, *Phys. Rev.*, 43 (1933) 768.

[5] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., M. Osborne, I. Anderson, *Adv. Cryog. Eng.*, 43 (1998) 1759.

[6] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4494.

[7] M. Balli, D. Fruchart, E.K. Hlil, S. Miraglia, P. de Rango,P. Wolfers, D. Gignoux, F. Allab, A. Lebouc, J.M. Fournier, J.P. Yonnet, in: P.W. Egolf (Ed.), *Refrigeration Science and Technology Proceeding, 2005*, p. 211, ISSN:0151.1637.

[8] S.J. Lee, J.M. Kenkel, V.K. Pecharsky, D.C Jiles, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 8894-8896.

[9] S.J. Lee, J.M. Kenkel, D.C Jiles, *IEEE Trans. Mag.*, 38 (2002) 2991-2993.

[10] X. Bohigas, E. Molins, A. Roig, J. Tejada and X.X. Zhang, *IEEE Trans. Magn.*, 36 (2000) 538.

[11] N. Hirano, S. Nagaya, M. Takahashi, T. Kuriyama, K. Ito and S. Nomura, *Adv. Cryog. Eng.*, 47 (2002)1027.

[12] A.M. Rowe and J.A. Barclay, *Adv. Cryog. Eng.*, 47 (2002)1003.

[13] M.A. Richard, A.M. Rowe and R. Chahine, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 2146.

[14] C. Zimm, Paper No K7.003 *Am. Phys. Soc. Meeting*, Austin, TX, March 4, 2003, http://www.aps.org/meet/MAR03/baps/tocK.html

[15] W. Wu, Paper No K7.004 *Am. Phys. Soc. Meeting*, Austin, TX, March 4, 2003, http://www.aps.org/meet/MAR03/baps/tocK.html.

[16] N. Hirano, Paper No K7.002 *Am. Phys. Soc. Meeting,* Austin, TX, March 4, 2003, http://www.aps.org/meet/MAR03/baps/tocK.html

[17] P. Clot, D. Viallet, F. Allab, A. Kedous-LeBouc, J.M. Fournier and J.P. Yonnet, *IEEE Trans. Magn.*, 30 (2003) 3349.

[18] http://www.arti-21cr.org/research/ongoing/Astronautics-040107.pdf

[19] B.F.Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, *International journal of refrigeration*, 26 (2003) 622.

[20] F. Holtzberg, R.J. Gambino and T.R. McGuire, *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967) 2283.

[21] G.S. Smith, A.G. Tharp and Q. Johnson, *Acta Cryst*, 22 (1967) 940.

[22] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky and A.O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.,* 68 (2005) 1479–1539.

[23] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, E. Brück, H.G.M. Duijn and E.M. Levin, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 4190.

[24] A. Giguère, M. Foldeaki, B.R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, A. Frydman and J.A. Barclay, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 2262.

[25] V.K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, *Appl. Phys. Lett*., 70 (1997) 24.

[26] H. Fujii, S. Komura, T. Katega, T. Okamoto and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Japan*, 46 (1979) 1616.

[27] D. Fruchart, F. Allab, M. Balli, D. Gignoux, E.K. Hlil, A. Koumina, N. Skryabina, J. Tobola, P. Wolfers and R. Zach, *Physica A*, 358 (2005) 123.

[28] H. Fujii, T. Hokabe, T. Komigaichi and T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 43 **(**1977) 41.

[29] H. Kadomatsu, M. Isoda, K. Tohma, H. Fujii, T. Okamoto and H. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Japan*, 54 (1985) 2790.

[30] P. Jernberg, A. Yousif and L. Hägström, *J. Solid State Chem,* 53 (1984) 313.

[31] M. Bacmann, B. Chenevier, D. Fruchart, O. Laborde, J.L. Soubeyroux, *J. Mag. Mag. Mat*., 54-55 (1986)1541.

[32] J. Bartolomé, B. Chenevier, M. Bacmann, D. Fruchart, C. Rillo, R. Navarro, L.P. Regnault, P. Erkelens, J. Rossat-Mignot, R. Fruchart, 1987, Eds.P. Delhaes, M. Drillon, Plenum Press, NATO.ASI. Series, 168, p. 453- 456.

[33] B. Chenevier, M. Bacmann, D. Fruchart, R. Fruchart, O. Laborde, J.A. Puertolas, *J. of Phys. F, Met. Phys*., 18 (1988) 1867-1875.

[34] C. Rillo, J. Bartolomé, M. Bacmann, B. Chenevier, D. Fruchart, R. Fruchart, *J. Mag. Mag. Mat.*, 104-107 (1992) 1995.

[35] R. Zach, Hab.D.Thesis, *Magnetic Properties and Magnetoelastic Phase Transitions of* $MnFeP_{1-x}As_x$ *(0.15<x<0.66) and* $MnRhP_{1-x}As_x$ *isostructural series of solid solutions*, University of Cracow, Poland (1997).

[36] O. Beckmann and L. Lundgren, 1991 *Handbook of Magnetic Materials* vol 6, ed K H J Buschow (Amsterdam: North Holland) pp 181–287.

[37] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, *Nature*, 415 **(**2002) 150.

[38] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, *Physica B*, 319 (2002) 174.

[39] E. Brück, O. Tegus, X.W. Li, F.R. de Boer and K.H.J. Buschow, *Physica B*, 327(2003) 431.

[40] X.W. Li, O. Tegus, L. Zhang, W. Dagula, E. Brück, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, *IEEE Trans. Magn.*, 39 (2003) 3148.

[41] O. Tegus**,** PhD Thesis, *Novel materials for magnetic refrigeration,* Van der Waals-Zeeman Institute, Universiteit van Amsterdam (2003).

[42] F-X. Hu, B-G. Shen and J-R. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 3460.

[43] J. Marcos, A. Planes, L. Manosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta and B. Martınez, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 224413.

[44] M. Pasquale, C.P. Sasso and L.H. Lewis, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 6918.

[45] A. Aliev, A. Batdalov, S. Bosko, V. Buchelnikov, I. Dikshtein, V. Khovailo, V. Koledov, R. Levitin, V. Shavrov and T. Takagi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272–276 (2004) 2040.

[46] F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici, E.A. Franceschi, M. Napoletano, A. Paoluzi, L. Pareti and M. Solzi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272–276 (2004) 2111.

[47] X. Zhou, W. Li, H.P. Kunkel and G. Williams, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) L39.

[48] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi, *Phys. Rev. B*, 67 (2003)104416.

[49] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3302.

[50] H. Wada, K. Taniguchi and Y. Tanabe, *Mater. Trans.*, 43 (2002) 73.

[51] S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita and K. Fukamichi, *J. Appl. Phys*., 95 (2004) 2429.

[52] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Akishige, *Physica B*, 328 (2003) 114.

Chapitre II

Outils expérimentaux et techniques d'analyse

II.1. Elaboration des alliages intermétalliques

II.1.1. Fusion par induction magnétique

Plusieurs techniques sont utilisées pour la préparation de composés intermétalliques. Parmi ces techniques, la fusion par induction magnétique à haute fréquence (four HF) est la plus courante. Dans un premier temps, les éléments constituants sont placés en quantités stoechiométriques dans un creuset de cuivre comme le montre la figure II.1. La fusion est effectuée dans une atmosphère d'argon de haute pureté (5N5). Ensuite, après avoir effectué plusieurs rinçages vide-argon pour purifier l'atmosphère, les impuretés restantes sont piégées par le chauffage d'un morceau de titane.

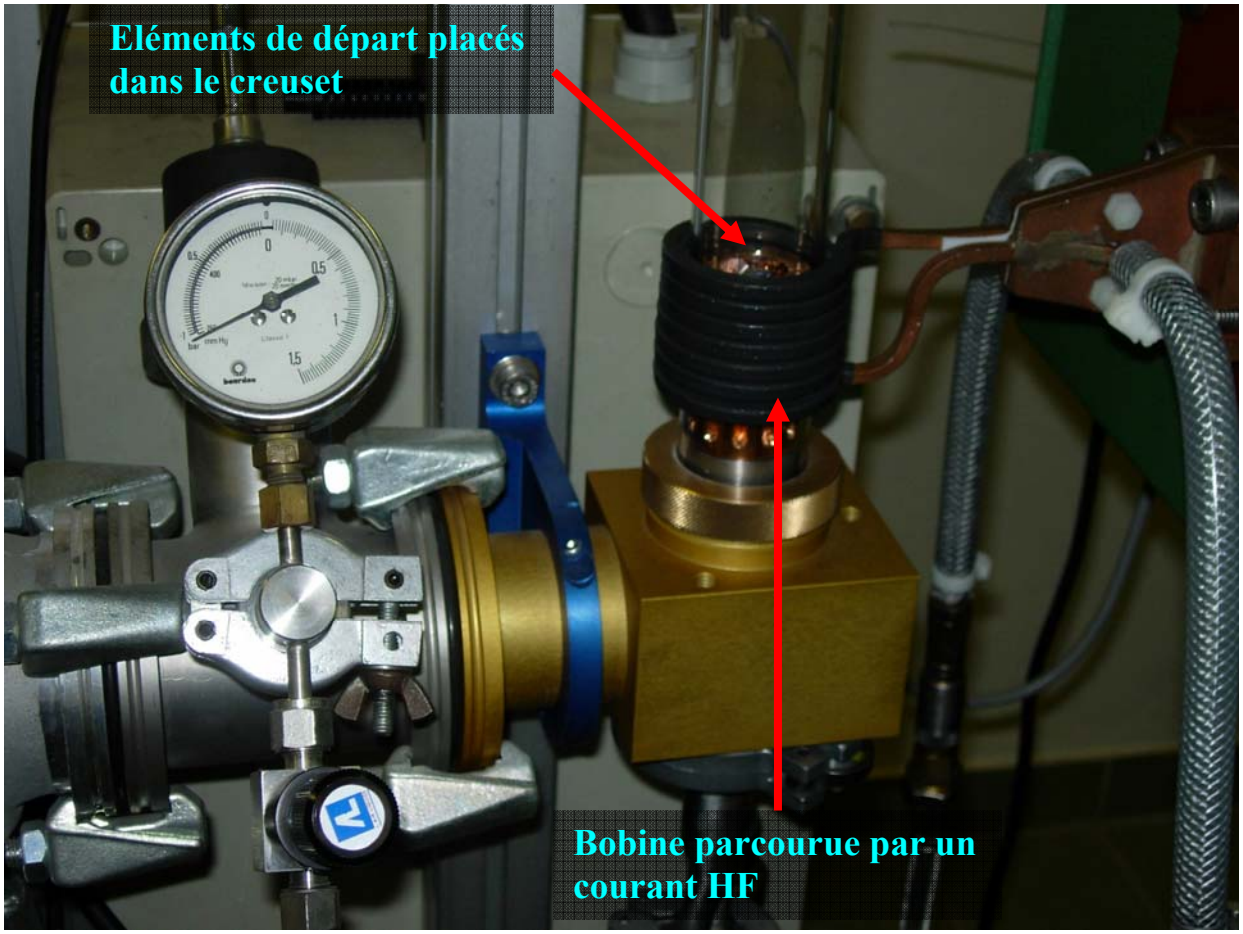


Figure II.1. Four H F.

Comme le montre la figure II.1, la bobine est parcourue par un courant électrique alternatif de haute fréquence, ce qui permet de générer des champs magnétiques variables à travers le creuset et donne lieu à la fusion de l'échantillon qui s'échauffe à cause des courants de Foucault qui se développent à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, le champ électromagnétique développé à partir de la bobine, induit un champ électromagnétique inverse dans l'échantillon selon la loi de Lenz provoquant la lévitation de l'échantillon qui empêche tout contact avec le creuset et évite ainsi tout risque de pollution éventuelle. On remarque que le creuset est sectorisé pour y limiter le développement de courants de Foucault. Le produit en fusion est alors laissé quelques instants à l'état liquide pour homogénéisation, puit trempé par contact immédiat avec le creuset. Les composés obtenus sont ainsi refroidis et refondus plusieurs fois pour bien homogénéiser la formule.

II.1.2. Fusion par arc électrique

La fusion par arc électrique est une autre technique utilisée pour préparer des intermétalliques, surtout quand la taille des lingots utilisés est petite. Le four à arc utilisé pour élaborer les matériaux, a été conçu dans l'équipe : intermétalliques et interstitiels, CNRS Grenoble (Figure II.2).

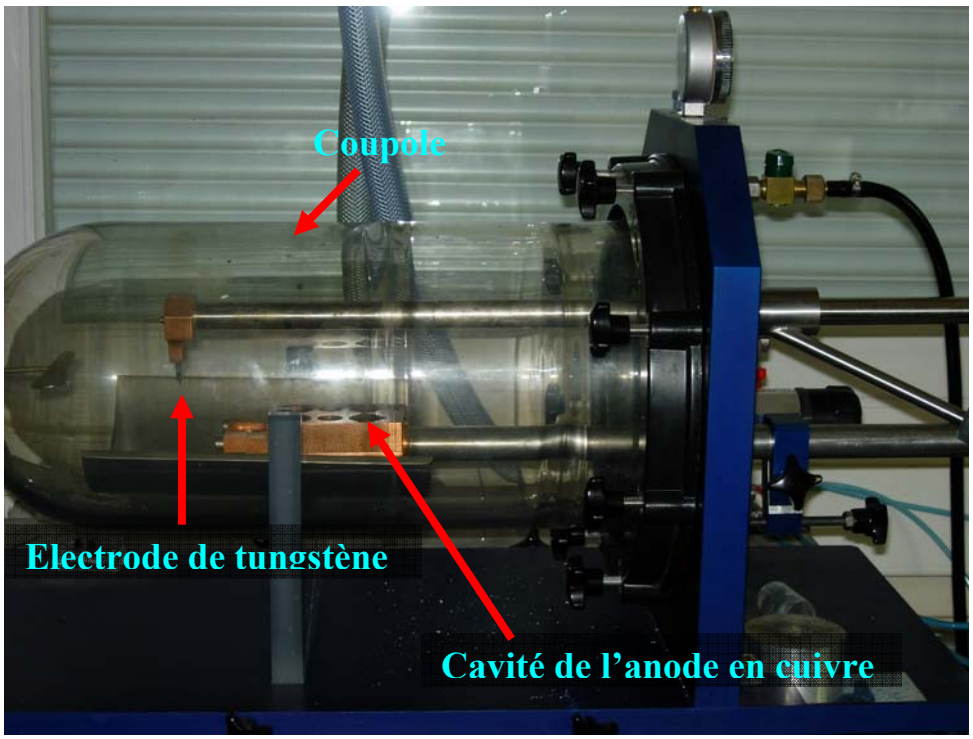


Figure II.2. Four à arc électrique.

Les éléments constituants sont introduits en quantité stoechiométrique dans une cavité de l'anode en cuivre. Après avoir fait 5 à 6 rinçages vide-argon dans la coupole, l'échantillon est remis à la pression atmosphérique sous argon pour éviter toute forme d'oxydation. Le chauffage est obtenu grâce à l'arc électrique issu de l'électrode en tungstène et des éléments eux-mêmes. Le four à arc permet d'atteindre une température de l'ordre de 4000 °C. De plus le chauffage peut être réalisé sur de petites surfaces avec une grande précision.

II.2. Traitement thermique

Après la préparation, les matériaux formés ont la bonne stoechiométrie mais la présence de phases parasites est possible à cause de la brusque et inhomogène descente en température après l'arrêt de la manipulation. Ainsi, après avoir effectué la fusion des constituants, un recuit est nécessaire pour une bonne homogénéisation par diffusion des atomes jusqu'à l'équilibre et la stabilisation d'une phase cristallographique unique.



Figure II.3. Fours utilisés pour le traitement thermique

La température utilisée pour les traitements thermiques dépend du type de composé. Pour nos matériaux, les températures de recuit varient entre 800 et 1050°C. Les alliages sont parfois enveloppés dans une feuille de tantale et placés dans une ampoule de silice scellée sous vide pour éviter tout risque d'oxydation. Le tantale a pour effet d'empêcher toute réaction éventuelle des matériaux avec la silice à haute température. L'ampoule est ensuite insérée dans le four présenté dans la figure II.3. Les fours de recuit sont équipés de thermocouples, permettant un contrôle précis de la température.

II.3. Caractérisation structurale par les rayons X

Pour identifier les phases présentes dans les matériaux préparés ainsi que la présence éventuelle d'impuretés, des diagrammes de diffraction ra X sur poudre ont été systématiquement réalisés. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont des diffractomètres à poudre θ-2θ dotés d'une anode de cuivre où de cobalt. La méthode consiste à envoyer un rayonnement monochromatique et à mesurer l'intensité des réflexions diffractées pour différentes positions de l'ensemble détecteur – échantillons. La direction du faisceau diffracté dans l'espace est définie par la loi de Bragg :

$2d_{hkl} \sin\theta = \eta\lambda$ tel que :
d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires associée à une famille de plan (h, k, l)
θ : angle entre le rayon incident et le plan (hkl)
λ : longueur d'onde incidente
η : ordre d'interférence

Nous avons utilisé deux types de diffractomètres, à transmission et en réflexion. Les diffractomètres en transmission sont équipés de monochromateur avant permettant la sélection de la longueur d'onde. La collecte des intensités se fait au moyen d'un détecteur linéaire à gaz dont l'ouverture est de 8°. L'avantage de la diffraction en transmission par rapport au montage dit de Bragg-Brentano est qu'elle nécessite une plus faible quantité de poudre.

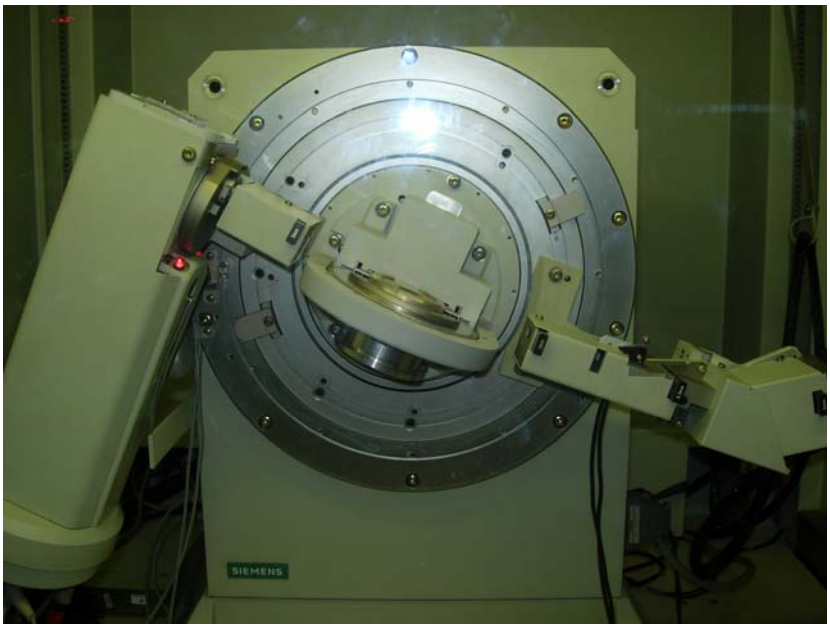


Figure II.4. Diffractomètre en réflexion Siemens D5000 pour les rayons x.

II.4. Mesures magnétiques

II.4.1. Magnétomètres BS1 et BS2

Les mesures d'aimantation M (H, T), ont été réalisées à l'aide des magnétomètres BS1 et BS2 de l'Institut Néel. Ces magnétomètres, peuvent être également utilisés pour la détermination de l'anisotropie et la susceptibilité magnétiques. Ces deux instruments sont automatisés à l'aide d'un système informatique qui permet d'enregistrer les donnés numériques pour chacune des mesures successives. Les deux magnétomètres ont le même principe de fonctionnement, il s'agit de mesurer l'aimantation par extraction durant laquelle l'échantillon se déplace dans un champ magnétique homogène entre deux bobines de détection montées en série opposition. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice en Nb-Ti permettant par exemple d'atteindre 10 T pour BS2.

La mesure consiste donc à détecter la variation du flux magnétique engendré par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les bobines. Cette variation de flux induit une force électromotrice qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. En assimilant l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation de

flux obtenue $\Delta\Phi$ est proportionnelle au moment magnétique par unité massique de l'échantillon. La sensibilité d'une telle mesure est meilleure que 3.10^{-7} A.m^2. Les magnétomètres BS1 et BS2 sont utilisés respectivement pour des mesures magnétiques à hautes et basses températures. Avec BS2, on peut faire des mesures d'aimantation entre 1.5 et 300 K et la température de l'échantillon est régulée grâce à la circulation d'hélium gazeux contrôlé en température. Le schéma de magnétomètre de mesures BS1 et BS2 est présenté sur la figure II.5. Les performances des deux magnétomètres sont présentées dans le tableau II.1.

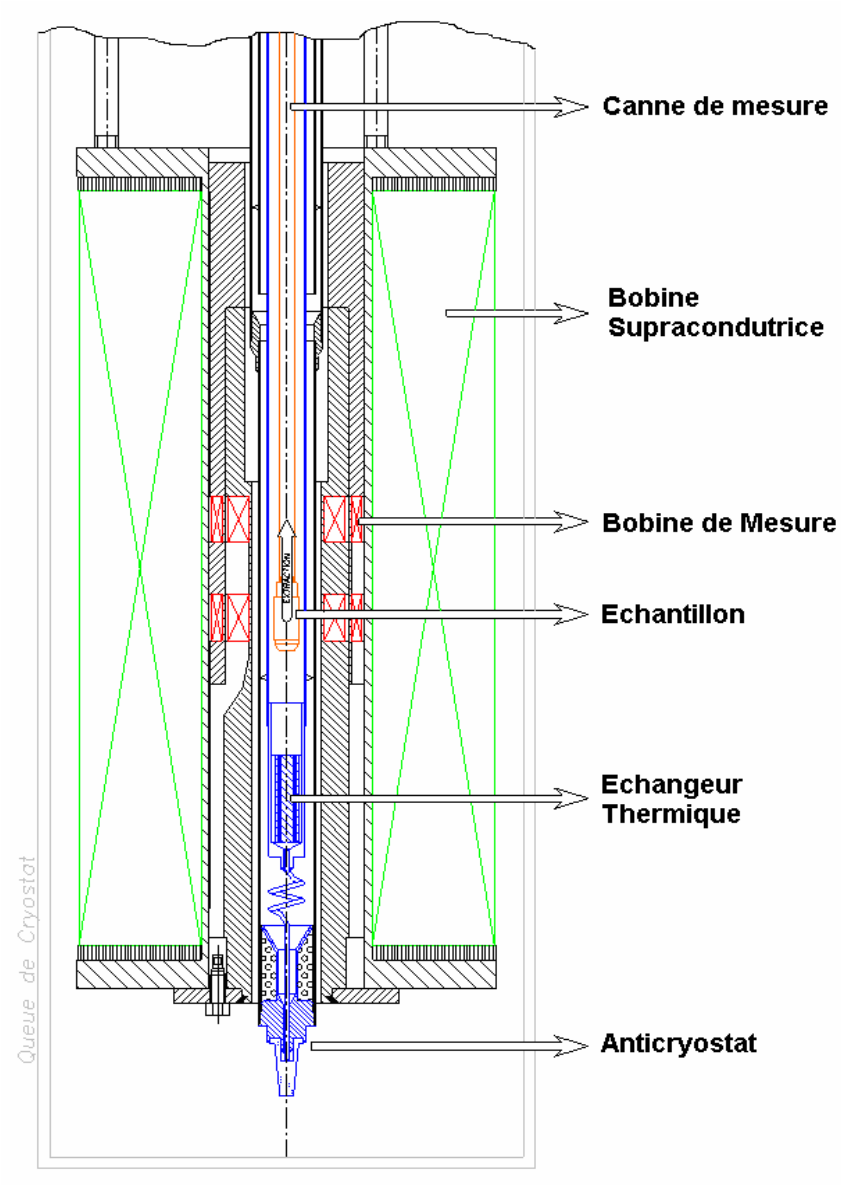


Figure II.5. Schéma du magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale.

BS2

Paramètres	*Performances*
Résolution	10^{-4}uem ($10^{-7}Am^2$)
Températures	1,5 à 300 Kelvin
Champ magnétique	±11 Tesla
Incrément	10 Oersted (10^{-3} Tesla)

BS1

Paramètres	*Performances*
Résolution	10^{-4}uem ($10^{-7}Am^2$) (suivant l'axe z) 5.10^{-4}uem (suivant l'axe x et y)
Températures	1,5 à 300 Kelvin (basses températures) 300 à 900 Kelvin (hautes température)
Champ magnétique	± 7 Tesla
Incrément	100 Oersted (10^{-2} Tesla)

Tableau II.1 : Caractéristiques des magnétomètres type BS2 et BS1

II.4.2. Balance thermomagnétique

La balance thermomagnétique, est utilisée généralement pour effectuer des mesures magnétiques à des températures supérieures à l'ambiante. En particulier elle est utilisée pour la détermination de la température de transition et la détection d'éventuelles phases magnétiques additionnelles dans l'alliage préparé. L'échantillon à mesurer est scellé sous vide dans une ampoule de silice. L'ampoule est placée dans un four qui peut atteindre une température de 1000°C puis ensuite dans l'entrefer d'un aimant permanent qui polarise le matériau. La forme de l'entrefer est telle qu'il existe un gradient de champ. L'échantillon est donc soumis à une force proportionnelle à son aimantation. C'est cette force que l'on mesure. On mesure aussi l'aimantation en fonction de la température et les variations rapides correspondent aux températures de Curie de la phase principale et d'éventuelles impuretés ferromagnétiques. La figure II.6, présente le schéma du principe de la balance.

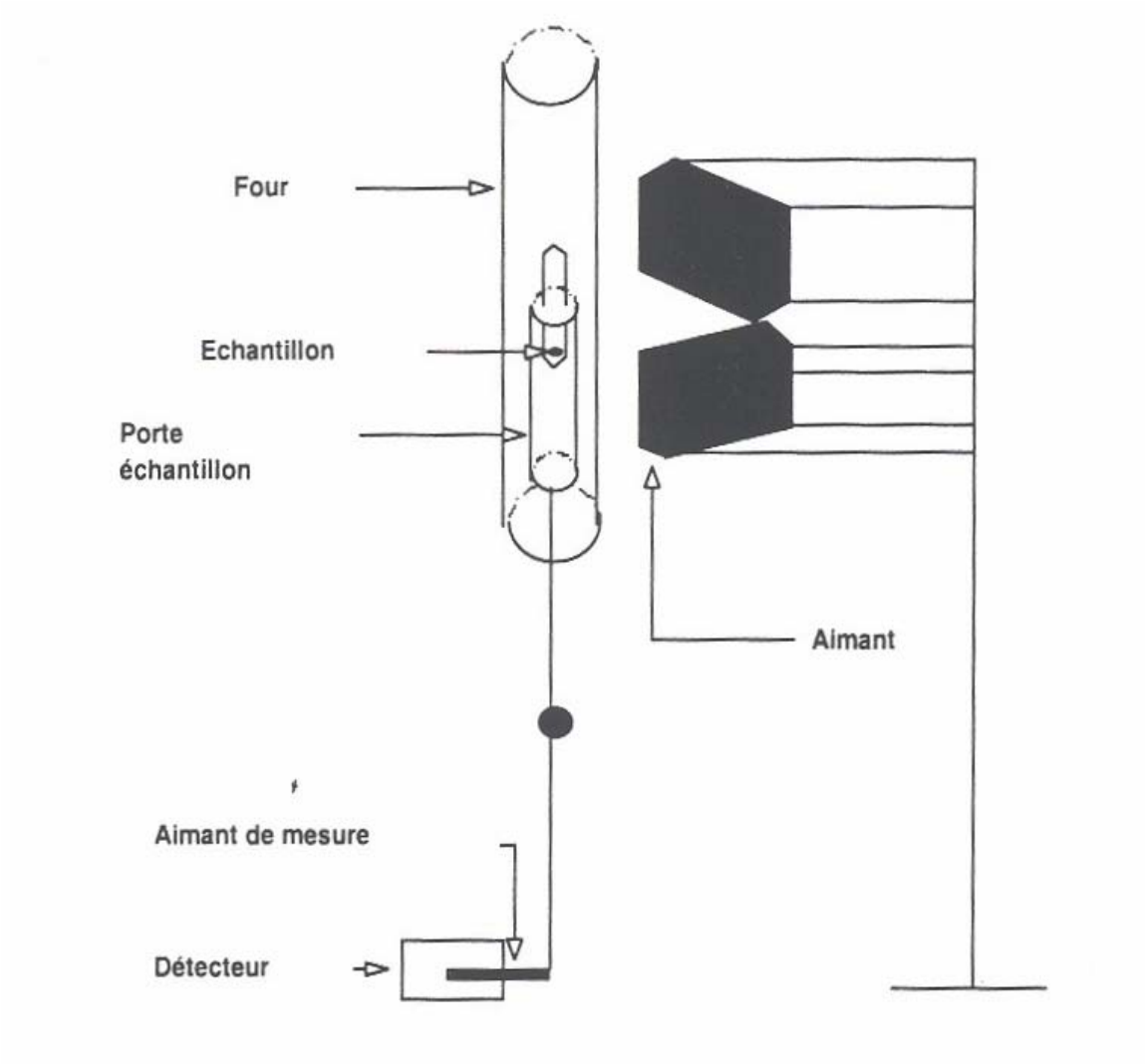


Figure II.6. Schéma de la balance thermomagnétique

II.5. L'insertion d'interstitiels dans les intermétalliques

Les hydrures et les nitrures sont obtenus par la réaction solide – gaz. Cette méthode consiste à faire réagir les composés intermétalliques en phase solide avec de l'hydrogène et de l'azote. La réaction a lieu dans des autoclaves en acier spécialement conçus pour cette élaboration comme montré sur la figure II.7. Les alliages sont réduits en poudre et soigneusement tamisés jusqu'à des tailles de particules d'environ 50 µm. L'alliage est introduit dans un tube de Pyrex fermé par la laine de quartz et placé ensuite dans l'enceinte de l'autoclave. Après plusieurs

pompages argon – vide, l'enceinte est mise sous pression d'hydrogène où d'azote. L'absorption se traduit par une chute de pression et le nombre d'atomes absorbés est déterminé en calculant la masse du gaz inséré avant et après l'absorption. A l'inverse des hydrures et des nitrures, les carbures sont préparés à l'aide du four à arc.



Figure II.7. Schéma de l'autoclave utilisé pour préparer les hydrures et les nitrures

Références bibliographiques

Pour avoir plus d'informations sur l'élaboration et la caractérisation des intermétalliques, consultez les références suivantes :

1- http://lab-neel.grenoble.cnrs.fr

2- http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr

3- Claudia Livia ZLOTEA, *Etude cristallographique et magnétique de composes intermétallique à base d'élément de terre rare, de cobalt et d'éléments p, dérivant de la structure* $CaCu_5$, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, 2002

4- Morales Magali, *Analyse des couplages magnétiques et de la polarisation des éléments 3d dans les alliages RMn12-xFexX, avec R = Er, Ho, Nd, Y et X = H, C*, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, 1999.

Chapitre III

Les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ pour la réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante : étude expérimentale, modélisation et optimisation

III.1. Introduction

Les éléments terres rares ont suscité dernièrement un grand intérêt pour les applications de la réfrigération magnétique. Leurs propriétés magnétocaloriques ont été étudiées d'une manière intensive. Cet intérêt pour les métaux terres rares est dû essentiellement à leurs propriétés structurales et la diversité des transitions magnétiques présentées par ces éléments, avec de larges valeurs du moment magnétique, et enfin le caractère localisé des moments magnétiques 4f. Cette dernière propriété fait des alliages à base de terres rares un modèle pratique pour les investigations théoriques et expérimentales. Etudié par la diffraction neutronique [1], le gadolinium révèle une structure ferromagnétique qui s'ordonne au voisinage de 293 K. L'axe d'aimantation facile est parallèle à l'axe c de la structure hexagonale entre la température de Curie et la température de réorientation de spin T_{sr}, en dessous de laquelle l'aimantation est déviée de l'axe facile donnant naissance à une structure magnétique conique [1].

Métal	T_N (K)	Structure magnétique (S.M)	T_C (K)	S.M à 4.2 K
Gd	$T_N = T_C$ 293.2	Ferromagnétique		
Tb	229	Hélicoïdale	221	Ferro
Dy	179	Hélicoïdale	87	Ferro
Ho	133	Hélicoïdale	20	Conique
Er	80	Modulé en amplitude | T_H = 53 K | Modulé en amplitude + hélice	20	Conique
Tm	56	Modulé en amplitude	38	Ferro Antiphase

Tableau III.1. Structure magnétique des terres rares lourdes. Ces données sont tirées de la référence [2].

Les éléments Tb, Dy, et Ho présentent une structure antiferromagnétique hélicoïdale (AFH) dans la gamme de température comprise entre la température de Curie et la température de Néel T_N. Dans une structure AFH, les moments magnétiques qui se trouvent dans le même plan

s'ordonnent dans une structure ferromagnétique et tournent du même angle par rapport aux moments magnétiques qui se trouvent dans le plan voisin. Cette structure magnétique peut être transformée en structure ferromagnétique si le champ appliqué dépasse une certaine valeur critique. L'erbium présente une structure encore plus complexe, entre 53 et T_N = 80 K avec une onde de spin longitudinale suivant l'axe c. En dessous de 53 K la structure magnétique devient cycloïdale. Enfin pour des températures inférieures à 18 K, il s'ordonne dans une structure ferromagnétique. Le thulium est antiferromagnétique en dessous de 56 K. Il présente une phase ferromagnétique pour des températures inférieures à 32 K. Le néodyme, présente une double structure cristallographique hexagonale et cubique. Les moments magnétiques s'ordonnent dans le site hexagonal à 19.2 K et dans le site cubique à 7.8 K. Pour plus de détails, voir la référence [2]. La structure magnétique des terres rares lourdes est présentée dans le tableau III.1.

Dans le but de couvrir de larges gammes de température, des alliages binaires de métaux de terres rares ont été étudiés. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'erbium présente une structure magnétique complexe, il présente une transition de premier ordre à 18.7 K, deux transitions de type second ordre à 52.7 et 86.4 K et enfin un glissage de spin à 26.2 K. Les alliages ($Er_{1-x}Pr_x$ avec $0 \leq x \leq 0.3$) ont été étudiés par Wu et al [4], l'addition de Pr à Er diminue la température de transition initialement à 86.4 K et augmente celle de la transition de premier ordre initialement à 18.7 K. Par conséquent, sous un champ de 2 T, la variation de la température adiabatique de l'erbium pur à 18.7 K est réduite de 30 % pour $x > 0.1$. A l'opposé, l'EMC au voisinage de la transition 86.4 K est doublé. A noter que l'effet magnétocalorique dans les alliages $Er_{1-x}Pr_x$ reste presque constant entre 35 et 50 K pour $0.1 \leq x \leq 0.3$. Sous un champ de 5 T, l'effet magnétocalorique associé à la transition de basse température est diminué pour $0.1 \leq x \leq 0.2$, mais pour $x = 0.2$ la température de la transition haute décroît à 50 K et l'EMC est augmenté de presque 20 % comparé à ΔT_{ad} au voisinage de la transition 18.7 K de l'erbium pur.

A l'exception du gadolinium, tous les autres métaux de terres rares présentent des températures de transition en dessous de l'ambiante, plus généralement en dessous 230 K. Or de nombreuses applications concernent le voisinage de la température ambiante. L'utilisation de ces éléments comme réfrigérants dans cette gamme de température est donc impossible. En revanche, ces matériaux peuvent être utilisés comme des éléments de substitution au gadolinium afin de baisser sa température de Curie et couvrir ainsi une large gamme de température.

Afin d'élargir la gamme de réfrigération, nous avons choisi d'étudier dans ce chapitre l'effet de substitution du gadolinium par du terbium sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques. Ensuite, nous étudierons un matériau composite constitué de différents alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ pour des systèmes basés sur le cycle d'Ericsson comme cycle de réfrigération. Nous développerons alors une méthode numérique pour déterminer les pourcentages massiques optimaux de chaque constituant, pour en déduire ensuite la variation de l'entropie du composite en fonction de la température.

III.2. Élaboration des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$

Les alliages binaires $Gd_{1-x}Tb_x$ (avec x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) ont été synthétisés au four à arc, la fusion a été répétée plusieurs fois pour homogénéiser les matériaux préparés. Les différentes concentrations de Tb ont été choisies dans le but d'avoir les températures de Curie comprise dans la gamme 260 – 300 K, c'est-à-dire en dessous de la température ambiante. Les mesures magnétiques ont été effectuées sur le magnétomètre BS2 utilisé en configuration à basse température. L'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ M (H, T) a été réalisée de part et d'autre de la température de Curie pour chaque composé. La température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique a été déterminée à partir de la courbe thermomagnétique M (T). T_C correspond à la valeur minimale de (dM/dT). La variation de l'entropie magnétique a été évaluée à partir de la matrice M (H, T) en se basant sur l'équation de Maxwell.

III.3. Etude magnétique et magnétocalorique des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$

III.3.1. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques du gadolinium

A cause de son importance dans le concept des applications de la réfrigération magnétique, nous avons commencé par étudier les différentes propriétés magnétiques et magnétocaloriques d'un échantillon du gadolinium. La température de Curie de 294 K et le moment magnétique élevé (7 μ_B) du gadolinium en font une référence pour les réfrigérants magnétiques. Ce métal a fait l'objet de plusieurs investigations [5-7]. Dans ce paragraphe, nous rapportons quelques uns des principaux résultats relatifs à ses propriétés magnétocaloriques à

comparer avec nos résultats. Cela servira notamment à vérifier la qualité du métal qui sera utilisé par la suite pour élaborer les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$.

Il existe plusieurs façons pour calculer l'effet magnétocalorique. Cependant les mesures directes consistent à déterminer la température initiale T_I et la température finale T_F correspondant à la variation du champ magnétique de B_I à B_F dans des conditions adiabatiques. Par conséquent, ΔT_{ad} (T_I, $B_I \rightarrow B_F$) est donnée comme la différence T_F-T_I. En outre, l'EMC peut être déterminé à partir des mesures de la chaleur spécifique à pression constante. Cette technique permet une caractérisation complète de l'EMC telle qu'on peut déterminer à la fois la variation de la température et la variation isotherme de l'entropie. Les deux techniques sont difficiles à mettre en œuvre. En effet, la précision de la mesure dépend beaucoup de la qualité du thermomètre, de l'isolation thermique et également le processus d'aimantation. Pour notre part, nous utiliserons les mesures magnétiques pour calculer la variation de l'entropie magnétique (Figure III.1). Cette technique est facile à mettre en œuvre et elle est plus rapide que les mesures calorimétriques. La figure III.1 montre les isothermes d'aimantation pour différentes températures du gadolinium. La variation de l'entropie est calculée par la relation de Maxwell. Pour un champ variant de 0 à H, ΔS est donnée par:

$$\Delta S(T,0 \rightarrow H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH' \qquad \text{(III.1)}$$

Or, les mesures d'aimantation sont effectuées à des températures et des champs discrets. La relation de Maxwell peut être rapprochée par l'intégration numérique de l'équation (III.1), qui devient:

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \qquad \text{(III.2)}$$

Avec M_{i+1} et M_i représentent respectivement les aimantations aux températures T_{i+1} et T_i sous un champ H_i. On remarque que la variation de l'entropie est équivalente à l'aire entre deux isothermes divisée par la différence de température entre ces courbes comme l'illustre la figure III.1. La figure III.2 présente l'évolution de la variation de l'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques. Pour un champ variant de 0 à 2 T, le

changement d'entropie est égal à -5.3 J/kgK, cette valeur est comparable avec celle rapportée dans la référence [8] où ΔS = -5 J/kgK. La capacité frigorifique du gadolinium sous 2 T est de l'ordre de 320 J/kg, cette large valeur est due essentiellement à la largeur du pic ΔS (*T*) comme on le voit sur la figure III.2. En revanche, la variation de l'entropie évolue presque linéairement avec le champ appliqué. De plus, de ses performances magnétocaloriques remarquables, le gadolinium est le seul matériau magnétocalorique accessible commercialement. C'est ainsi que la plupart des prototypes de réfrigération magnétique l'utilisent.

La comparaison entre les mesures et le calcul selon le modèle du champ moléculaire est représentée aussi sur la figure III.2 pour une variation du champ de 0 à 2 T. Pour le calcul théorique de la variation de l'entropie, on procède comme suit:

Dans le modèle du champ moléculaire où les électrons de valence sont localisés, c'est le cas par exemple des alliages à base de métaux de terres rares (4f), l'aimantation du matériau magnétique peut être décrite à l'aide de la fonction de Brillouin donnée par [9, 3]:

$$\sigma = B_J(y) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}y\right) \qquad \text{(III.3)}$$

tel que

$$y = \frac{1}{T}\left[3T_C\left(\frac{J}{J+1)}\right)\sigma + \frac{g_J\mu_B J}{k}B\right] \qquad \text{(III.4)}$$

avec :

σ : aimantation relative M/M_0 (M_0 : aimantation à saturation)

B_J : fonction de Brillouin

g_J : facteur de Landé

μ_B : magnéton de Bohr

J : moment angulaire total

k : constante de Boltzmann

L'effet magnétocalorique représenté par la variation de l'entropie magnétique peut être calculé à partir des valeurs de la fonction *y* obtenues par la résolution de l'équation III.3. Par la suite, ΔS est évaluée en injectant les valeurs de y dans la relation de Smart [3] donnée par :

$$S_m = R.\left[\ln\left(\frac{\sinh(\frac{2J+1}{2J}y)}{\sinh(\frac{y}{2J})}\right) - yB_J(y)\right] \qquad \text{(III.5)}$$

S_m représente l'entropie magnétique et R la constante universelle des gaz parfaits. Ainsi, à l'aide de cette relation on peut déterminer la variation de l'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique. Dans la figure III.2, le calcul théorique apparaît en très bon accord avec les valeurs expérimentales. La différence observée peut être attribuée à la fois à la qualité de l'échantillon utilisé pour faire les mesures et aussi l'approche simpliste du modèle du champ moléculaire. En effet, pour les matériaux où les électrons de valence sont localisés, le modèle de Weiss donne une estimation simple de l'entropie magnétique et la variation de la température adiabatique. ΔT_{ad} peut être aussi calculée en utilisant le modèle de Weiss. D'après l'équation I.4.16, ΔT_{ad} est donnée par:

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T}{C_P}\Delta S$$

Ainsi, dans la réfrigération magnétique, l'écart de température obtenu est directement lié au pouvoir magnétocalorique du matériau. Par conséquent, le calcul de l'EMC passe par la connaissance de propriétés physiques comme la chaleur spécifique et de leurs évolutions en fonction de la température et du champ magnétique. Dans l'équation I.4.16, ΔS peut être déterminée en utilisant la relation de Smart (III.5). La chaleur spécifique est donnée par: $C_P = C_R + C_M$, où C_r est la chaleur spécifique du réseau qu'on peut calculer à partir du modèle de Debye [3], C_M étant la chaleur spécifique magnétique donnée par: $C_M = T\frac{\partial Sm}{\partial T}$.

La figure III.3 montre l'évolution de la chaleur spécifique de Gd en fonction de la température sous 0 et 2 T. Dans cette figure, on remarque bien le changement brutal de la chaleur spécifique au voisinage de 294 K. Cette transformation est due au changement de phase de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. En revanche, sous un champ de 2 T la transition de la chaleur spécifique au voisinage de la température de Curie est moins brutale. Ceci résulte du fait que l'application du champ magnétique rend la transition Ferro-Para plus large. La figure III.4 présente la variation de la température adiabatique déduite en fonction de la température pour des variations du champ magnétique allant de 0 à 2 et de 0 à 5 T. ΔT_{ad} calculée sous 2 et 5 T est égale respectivement à 6.3 K et 11.4 K à T_C = 294 K. Ces valeurs théoriques sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales rapportées dans la littérature, où la variation de la température adiabatique dans les mêmes conditions du champ prend les valeurs 5.7 et 11.5 K à 294 K [10].

Pour couvrir une large gamme de température au voisinage de l'ambiante, le gadolinium peut être dopé par d'autres métaux de terres rares dont les températures de Curie sont inférieures à l'ambiante. Ainsi, nous avons étudié l'effet de substitution de Gd par le Tb sur le magnétisme et les différentes propriétés magnétocaloriques.

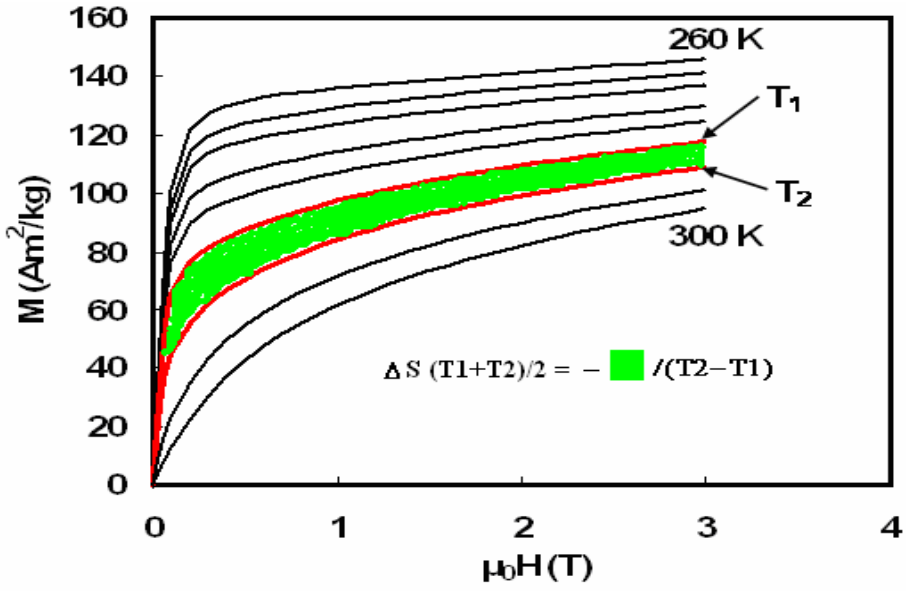


Figure III.1. Isothermes d'aimantation du Gd entre 260 et 300 K, (pas = 5 K).

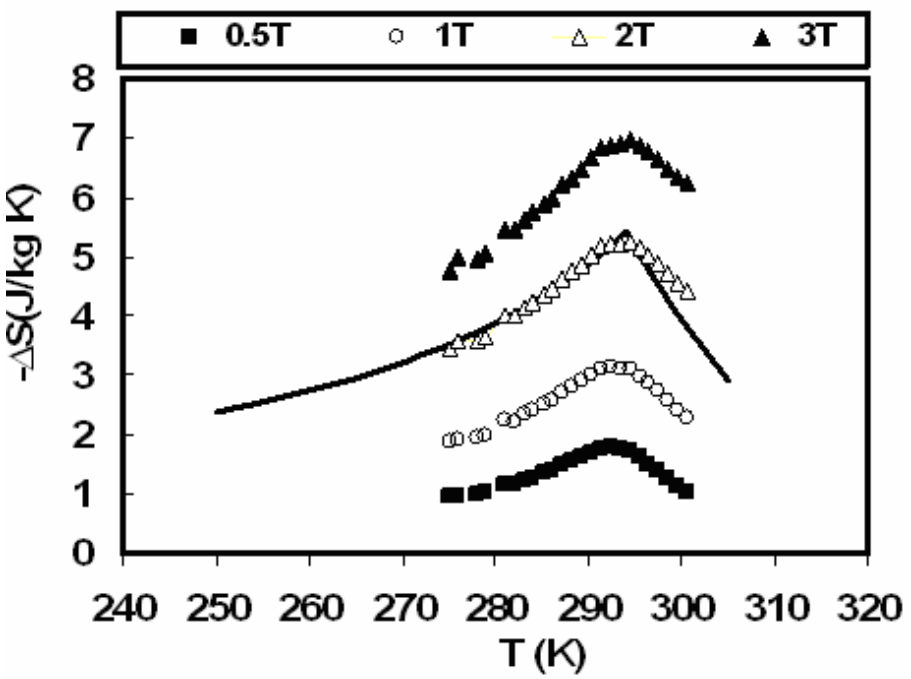


Figure III.2. Variation de l'entropie du gadolinium en fonction de la température sous différents champs magnétiques. La ligne continue représente le calcul théorique à 2 T.

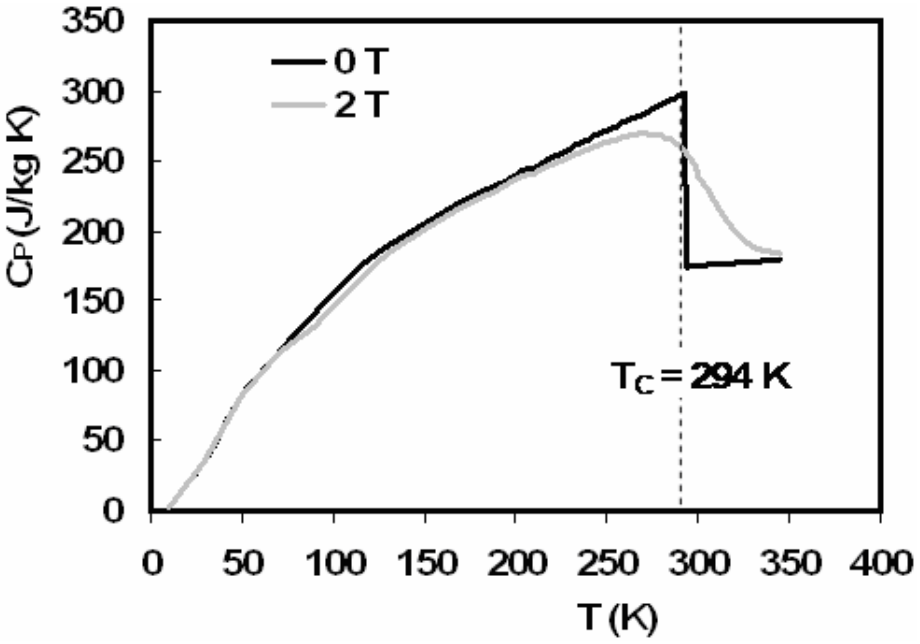


Figure III.3. Chaleur spécifique théorique du gadolinium en fonction de la température sous 0 et 2 T.

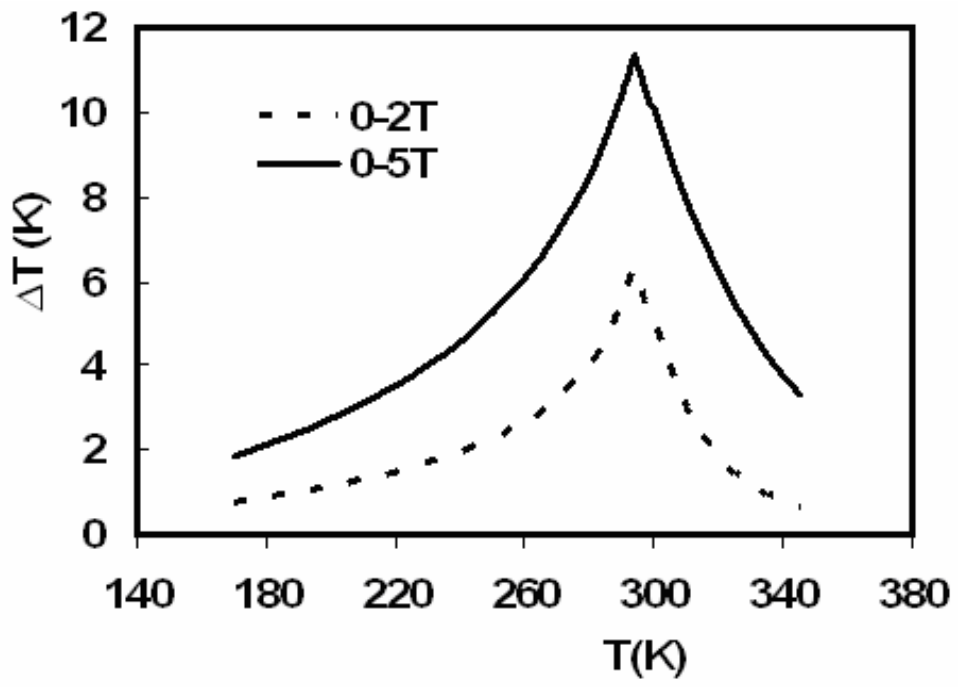


Figure III.4. Variation de la température adiabatique calculée en fonction de la température pour des champs variant de 0 à 2 et de 0 à 5 T.

III.3.2. Optimisation des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ pour couvrir une large gamme de température

La figure III.5 représente la variation de l'entropie en fonction de la température pour les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ (x = 0, 0.1, 0.2) sous un champ magnétique de 0 à 5 T. Les courbes $\Delta S(T)$ présentent un maximum au voisinage de la température de Curie, car au voisinage de la transition l'aimantation varie plus rapidement en fonction de la température et par conséquent dM/dT devient plus important avec une valeur maximal de ΔS. En revanche, on remarque que la substitution du gadolinium par 50 % de terbium diminue la température de Curie de 294 K à 264 K sans affecter les propriétés magnétocaloriques du matériau (Figure III.5). La diminution de la température de transition avec l'augmentation de la concentration de terbium est due au fait que la température de Curie de Tb (222 K) est inférieure à celle du Gd (294 K) et par conséquent des interactions d'échange sont moins importantes dans Tb. Ainsi, le dopage de Gd par Tb diminue les interactions d'échange qui provoquent, la diminution de T_C. Sous un champ de 2 T, la variation de l'entropie magnétique de Gd et de $Gd_{0.5}Tb_{0.5}$ sont égales à 5.2 J/kgK. En revanche, la capacité frigorifique relative RCP (Relative Cooling Power), définie par l'expression suivante :

$$RCP(S) = -\Delta S\,(\max) * \delta T_{FWHM},$$

où δT_{FWHM} représente la largeur du pic de ΔS prise à mi-hauteur, est réduite de moitié, passant ainsi de 320 J/kg, pour Gd à 166 J/kg pour $Gd_{0.5}Tb_{0.5}$. Cette chute de RCP (S) est due essentiellement à la réduction de la largeur du profil $\Delta S(T)$. Cette largeur est réduite de 50 %, et passe de 62 K à 32 K.

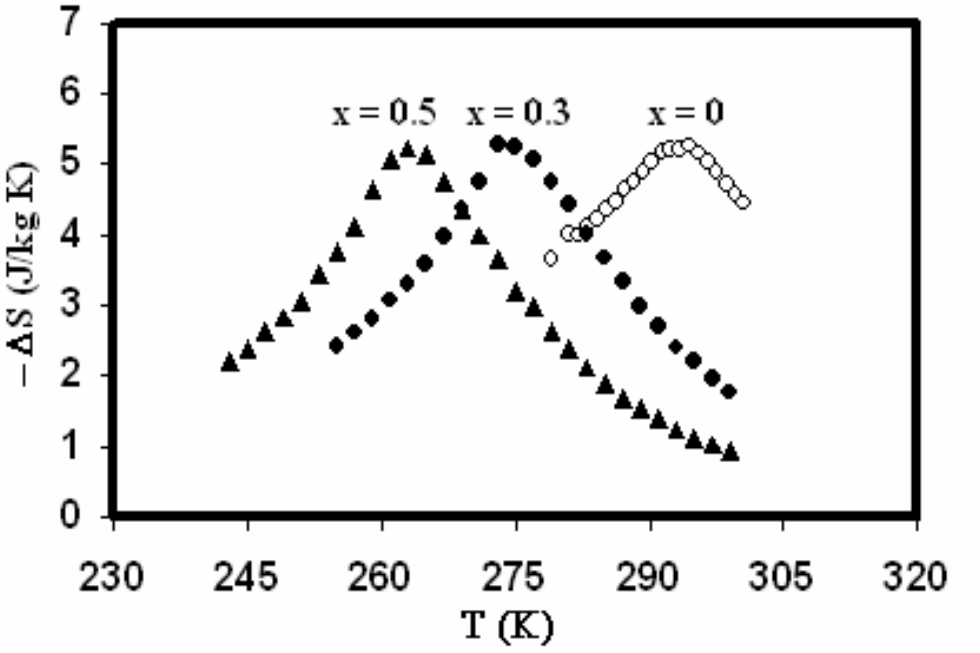


Figure III.5. Variation de l'entropie en fonction de la température pour les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ (x = 0, 0.1, 0.2) et pour un champ variant de 0 à 2 T

Le calcul de l'effet magnétocalorique dans les alliages binaires en particulier $Gd_{1-x}Tb_x$, s'opère comme pour le gadolinium en utilisant les modèles du champ moléculaire et de Smart. Les paramètres comme le facteur de Landé où encore le moment angulaire total des alliages binaires peuvent être calculés à partir des paramètres individuels de Tb et Gd sur une base du modèle de de Gennes [11]. Dans ce cas :

$$G_{Gd-Tb} = xG_{Gd} + (1-x)G_{Tb} \qquad \text{(III.6)}$$

$$\mu_{Gd-Tb}{}^2 = x\mu_{Gd}{}^2 + (1-x)\mu_{Tb}{}^2 \qquad \text{(III.7)}$$

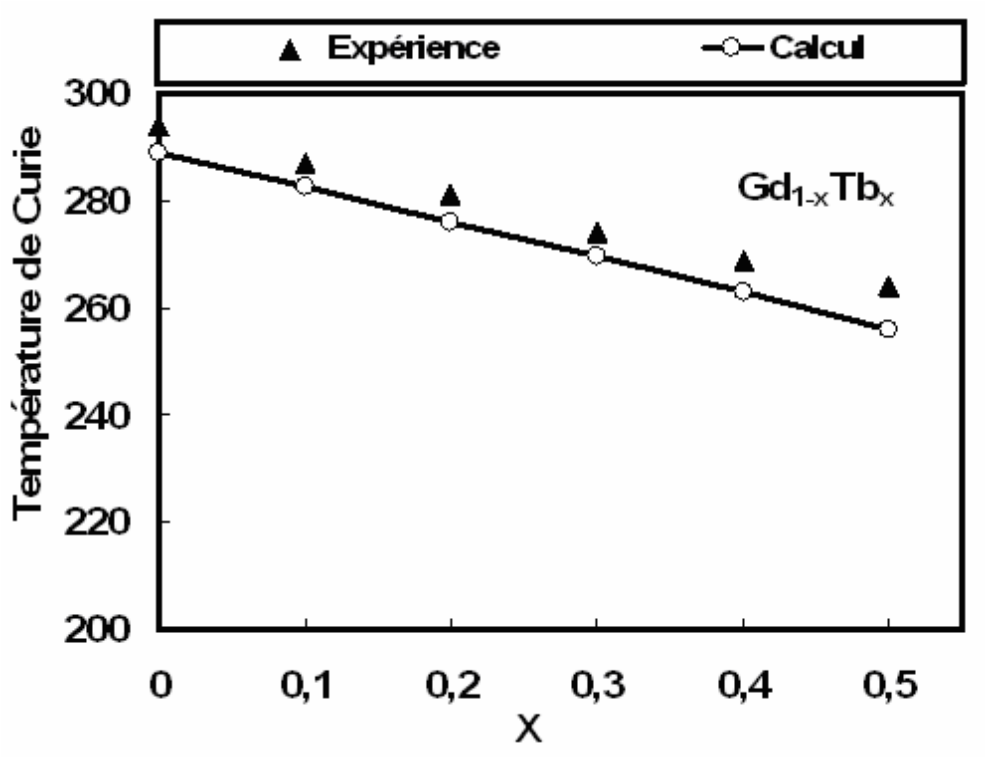


Figure III.6. Températures de Curie expérimentale et théorique en fonction de la concentration en terbium x dans $Gd_{1-x}Tb_x$.

tel que $G = (g_J - 1)^2 J(J+1)$ représente le facteur de de Gennes, $\mu = g_J \sqrt{J(J+1)}$ étant le moment magnétique effectif. Ainsi, on peut trouver les valeurs de g_J et J pour un alliage donné par la résolution des équations III.6 et III.7. La température de Curie obéit à la loi $Tc = 46G^{2/3}$. La figure III.6 montre les valeurs de la température de Curie expérimentale et théorique en fonction de la concentration de terbium qui sont en très bon accord, à mieux que 5 K près. Les figures III.7 et 8, montrent les courbes expérimentales et théoriques de la variation d'entropie en fonction de la température de deux alliages $Gd_{0.7}Tb_{0.3}$ et $Gd_{0.5}Tb_{0.5}$. On remarque que l'expérience et la théorie sont en très bon accord, en particulier dans la phase paramagnétique. En revanche, des déviations significatives sont observées dans la région ferromagnétique. Ceci est dû essentiellement à l'hypothèse simpliste du modèle du champ moléculaire. Notamment parce que dans le modèle de Weiss, on ne tient pas compte de l'anisotropie magnétocristalline du terbium. Ainsi, comme dans le cas du gadolinium, le modèle du champ moléculaire ne permet qu'une simple estimation de l'EMC dans les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$.

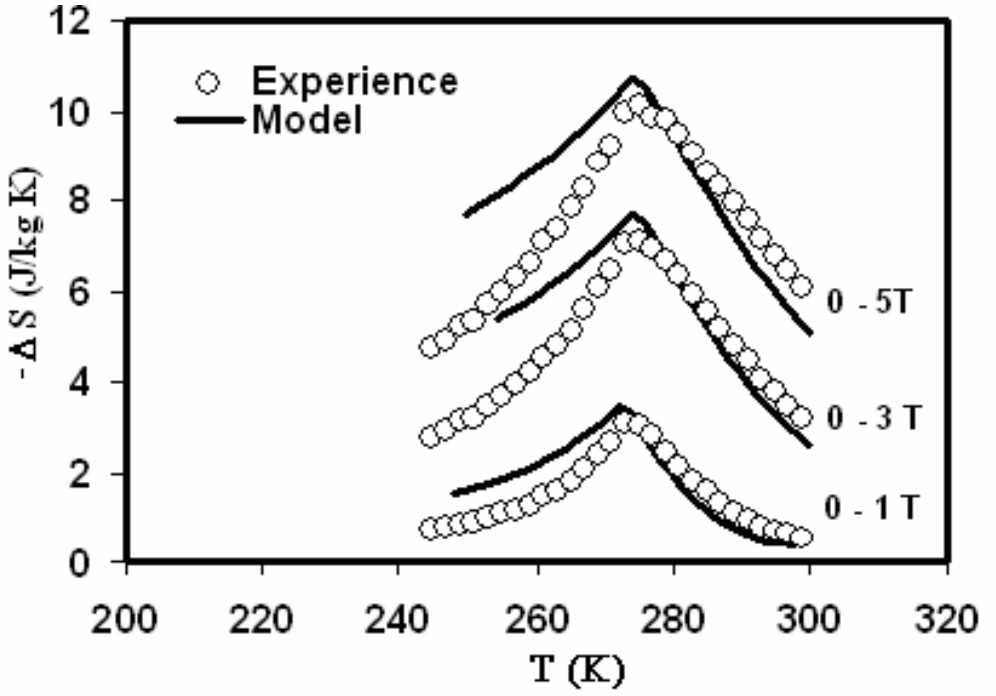


Figure III.7. Courbes théoriques et expérimentales de la variation d'entropie en fonction de la température pour l'alliage $Gd_{0.7}Tb_{0.3}$.

D'après la figure III.5, en substituant Gd par Tb, on peut couvrir une gamme de réfrigération comprise entre 260 et 300 K (-13 et 25 °C). En revanche, la réfrigération magnétique active à régénération (AMRR) [12] nécessite un matériau à fort pouvoir magnétocalorique sur une large gamme de température. De plus, dans le cas des systèmes qui utilisent le cycle d'Ericsson comme cycle de réfrigération, la variation de l'entropie totale du réfrigérant doit être aussi constante que possible sur la gamme de température concernée ce qui n'est pas le cas pour les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$. Par conséquent une réfrigération performante ne peut être réalisée avec un seul matériau magnétocalorique.

Pour éviter ce problème, nous étudions au paragraphe suivant un matériau combinant plusieurs alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ pour former un composite actif dans la gamme de température définie par les points de Curie extrêmes.

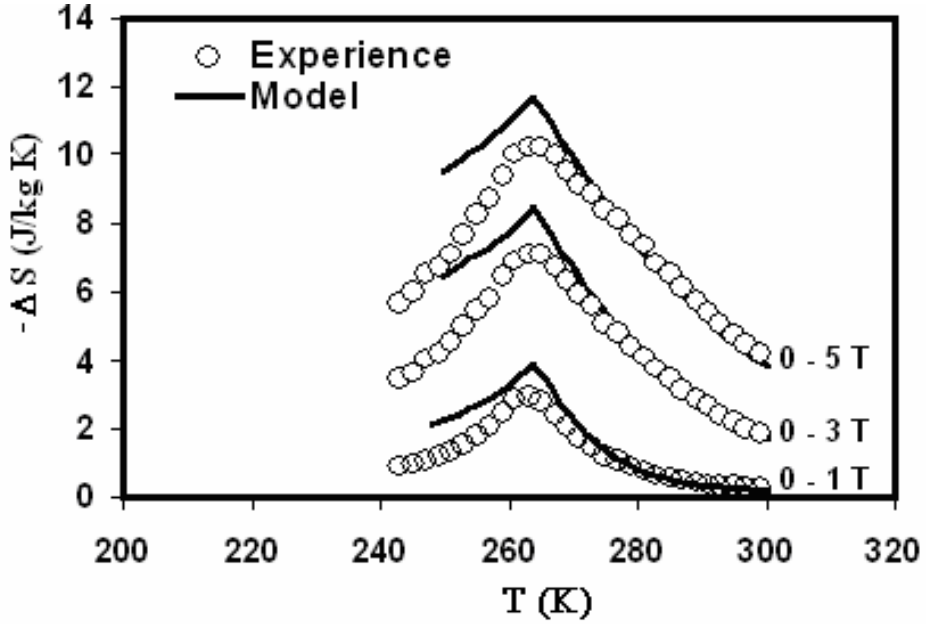


Figure III.8. Courbes théoriques et expérimentales de la variation d'entropie en fonction de la température pour l'alliage $Gd_{0.5}Tb_{0.5}$.

III.3.3. Cycle d'Ericsson pour la réfrigération magnétique

Les réfrigérateurs qui utilisent le cycle de Carnot comme cycle de réfrigération pour T < 15 K, ont fait l'objet d'études intenses [13-16]. Un cycle de Carnot se décompose en quatre étapes, i.e., aimantation isotherme, désaimantation adiabatique, désaimantation isotherme et enfin aimantation adiabatique. Pour les applications de la réfrigération à T > 15 K, il est presque impossible de refroidir de façon efficace en utilisant le cycle de Carnot parce que l'entropie de réseau devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la température [17, 3]. Cette augmentation de l'entropie du réseau réduit l'aire décrite par le cycle de Carnot et induit par conséquent une chute du rendement. Pour pallier à cet effet, le cycle d'Ericsson décrit dans la figure III.9 reste la meilleure solution. Dans ce cycle, les deux transformations adiabatiques sont remplacées par deux transformations à champ constant (isochamp).

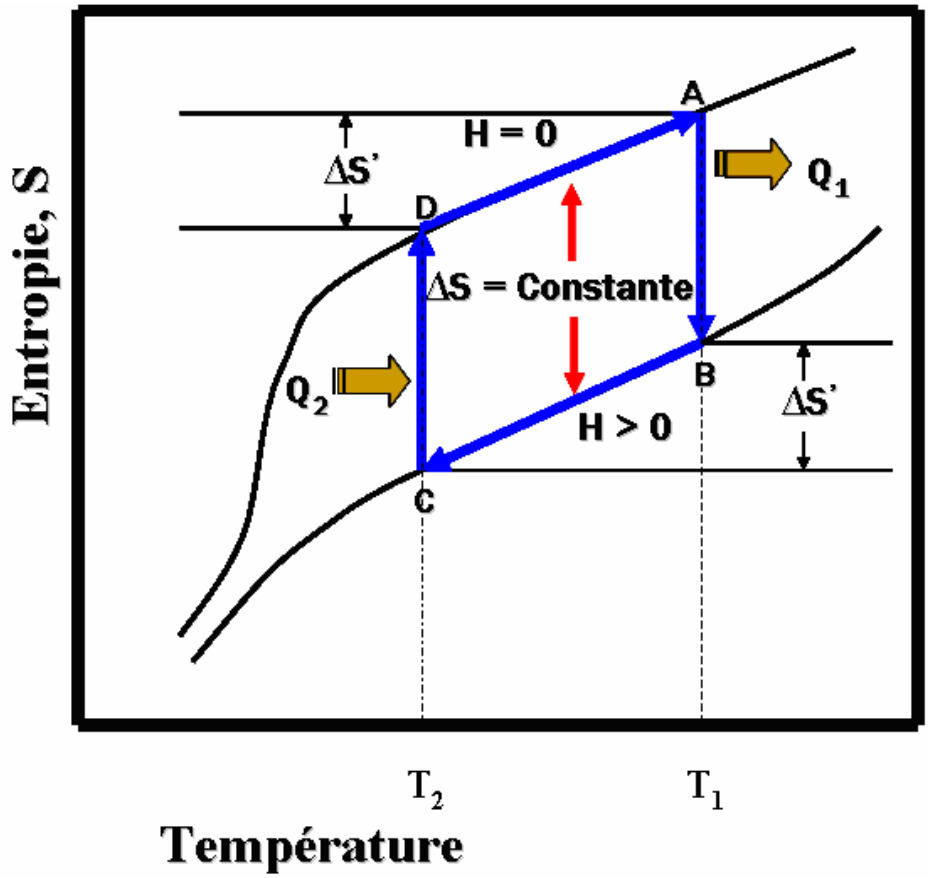


Figure III.9. Principe du cycle d'Ericsson

Pour un cycle d'Ericsson idéal comme décrit dans la figure III.9, un champ magnétique est appliqué lors de la transformation (A-B). Ce champ passe de 0 à *H* dans les conditions isothermes à la température T_1. En conséquence, l'entropie magnétique diminue de la valeur ΔS. Ainsi le réfrigérant transfère une valeur ΔS sous forme de chaleur $Q_1 = T_1 * \Delta S$ à la source chaude dont la température est T_1. Durant le processus isochamp (B-C), le matériau réfrigérant change de température de T_1 à T_2 en libérant au régénérateur une quantité de chaleur correspondante à la différence d'entropie entre les températures T_1 et T_2. Dans la troisième étape (C-D), le champ magnétique appliqué est ramené de façon isotherme, à la température T_2. Par conséquent, le réfrigérant magnétique absorbe une quantité de chaleur $Q_2 = T_2 * \Delta S$ depuis la source extérieure dont la température est T_2. Finalement, pendant la transformation isochamp (D-A), le matériau magnétocalorique récupère la chaleur libérée durant le processus (B-C) et retrouve sa température initiale T_1. Comme montré sur la figure III.9, la variation d'entropie dans un cycle d'Ericsson est constante entre la température de la source froide et la source chaude. Cette condition ne peut pas

être réalisée par un seul matériau. Dans le paragraphe suivant, nous proposons d'étudier un matériau composite constitué de plusieurs alliages $Gd_{1-x}Tb_x$. Ainsi, par la suite nous allons utiliser la condition ΔS = cte pour déterminer le pourcentage massique optimum pour chaque alliage.

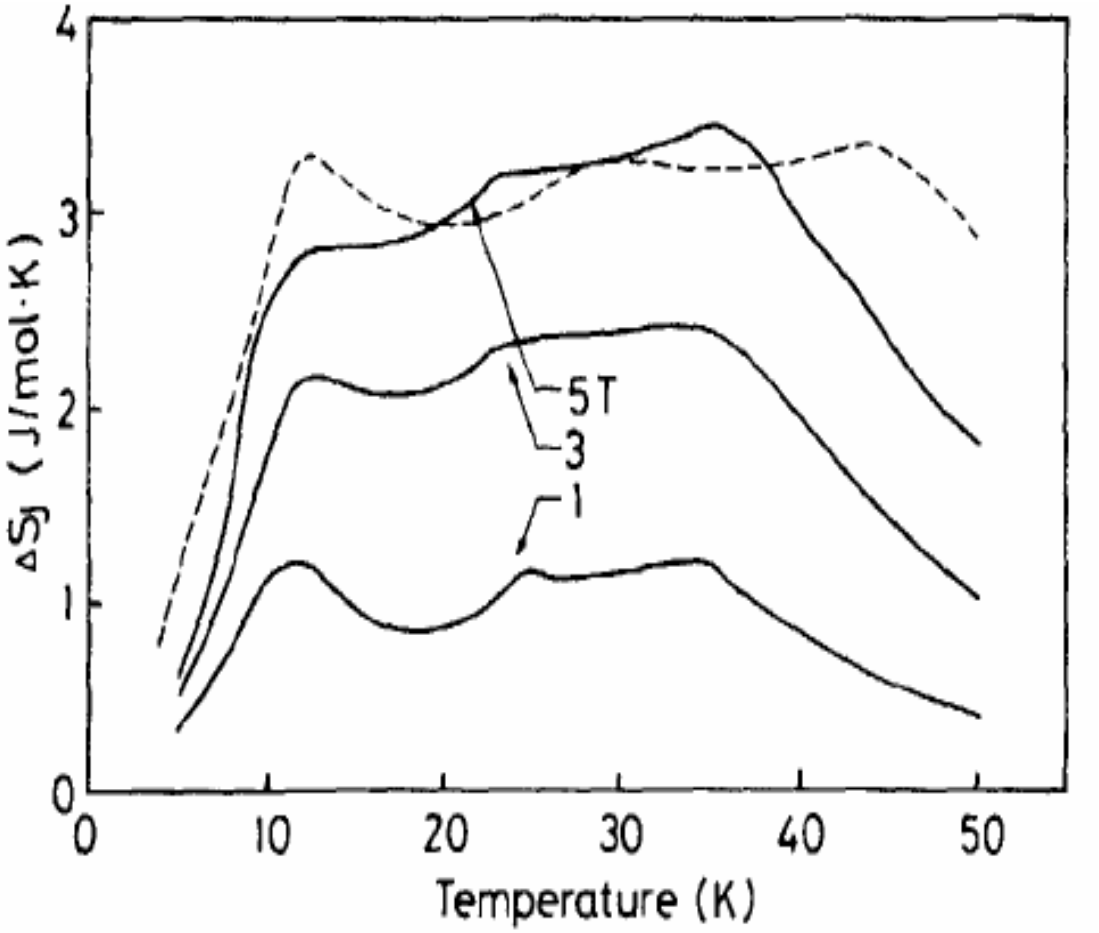


Figure III.10. Variation d'entropie en fonction de la température du composite $ErAl_{2.5}/HoAl_{2.5}/ Ho_{0.5}Dy_{0.5}Al_{2.5}$ proposé par Hashimoto et al [17].

A la fin des années 80, Hashimoto et al ont proposé un réfrigérant composite pour l'utilisation dans un cycle d'Ericsson dans la gamme de température 15 – 40 K. Ce composite est formé de 3 alliages. Il s'agit de trois phases $ErAl_{2.5}$, $HoAl_{2.5}$ et $Ho_{0.5}Dy_{0.5}Al_{2.5}$ dont les températures de Curie sont 11, 26 et 33 K respectivement. Les pourcentages massiques de chaque composante sont respectivement 31.2, 19.8 et 49 %. Des poudres de trois phases sont mises sous forme de couches et, sont pressées sous 2.1 $*10^7$ kg/m^2 et puis frittées dans une atmosphère

d'argon à 1105°C pendant 100 min. La figure III.10 montre la variation de l'entropie du composite en fonction de la température sous 1, 3 et 5 T, calculée à partir de mesures de la chaleur spécifique [17]. On remarque que la variation de l'entropie reste approximativement constante entre 15 et 40 K. Ce résultat démontre la faisabilité d'un matériau composite en cycle d'Ericsson. Nous proposons d'étudier un matériau composite au voisinage de l'ambiante, en particulier dans la gamme 260-300 K.

Dans le cas d'un réfrigérant formé de *n* phases magnétocaloriques de pourcentage massique $y_1, y_2, \ldots y_n$ et dont les températures de Curie sont données respectivement par T_C^1, T_C^2, $\ldots T_C^n$. Ces températures doivent être situées dans la gamme de réfrigération comprise entre T_C^1 et T_C^2. Dans ce cas la variation de l'entropie du composite ΔS_{Com} peut être exprimée sous la forme:

$$\Delta S_{Com} = \sum_{i=1}^{n} y_i \Delta S_i \qquad \text{(III.8)}$$

Les propriétés micro-structurales du composite sont d'une grande importance. En effet, les performances du composite dépendent beaucoup de la manière de fabriquer le composite. Par exemple dans le cas d'un mélange uniforme des différents constituants, le frittage sous pression peut provoquer des réactions solides entre les constituants. Par conséquent, le composite formé se comportera comme un nouveau matériau homogène avec une transition magnétique unique. Des études expérimentales ont montré que ce problème peut être évité en utilisant un réfrigérant composite sous forme de couches en matériaux magnétocaloriques [17]. Pour un composite idéal, la variation de l'entropie ΔS_{com} doit rester constante sur la gamme de réfrigération, dans ce cas ΔS_{com} devient:

$$\sum_{j=1}^{n} y_j \left[\Delta S_j(T_c^{i+1}) - \Delta S_j(T_c^i)\right] = 0, \text{ for } i = 1,2,...,n-1 \qquad \text{(III.9)}$$

En combinant cette équation et le fait que $\sum_{j=1}^{n} y_j = 1$, on peut retrouver les proportions massiques $y_1, y_2, \ldots y_n$, en résolvant le système matriciel ci-après :

$$\begin{bmatrix} A11 & A12 & \ldots. & \ldots. & A1n \\ A21 & A22 & \ldots. & \ldots. & A2n \\ \ldots. & \ldots. & Aij & \ldots. & Ain \\ An-11 & \ldots. & \ldots. & An-1n-1 & An-1n \\ 1 & \ldots. & \ldots. & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y1 \\ y2 \\ yi \\ yn-1 \\ yn \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \qquad \text{(III.10)}$$

Avec $Aij = \Delta S_j(T_c^{i+1}) - \Delta S_j(T_c^i)$, dans ce cas ΔS_j est la variation de l'entropie individuelle du constituant *j* qui peut être calculée soit à partir de la relation de Maxwell soit en utilisant l'approximation du champ moléculaire.

La figure III.11 montre l'évolution des pourcentages massiques optimaux en fonction du champ appliqué et de la température. Les courbes linéaires représentent les proportions théoriques calculées à partir des variations d'entropie basées sur l'approximation du champ moléculaire. D'après cette figure, les pourcentages massiques prévus par le modèle du champ moléculaire sont différents de ceux obtenus à partir des mesures magnétiques. Par exemple, les valeurs théoriques de y_1 (Gd) et y_2 ($Gd_{0.5}Tb_{0.5}$) sont presque supérieures de 8 et 50 % respectivement aux valeurs expérimentales. Pour y_2 ($Gd_{0.7}Tb_{0.3}$), les pourcentages massiques sont presque inférieurs de 53 % aux valeurs expérimentales. Cette différence entre les valeurs expérimentales et théoriques est due essentiellement à l'inaptitude du modèle du champ moléculaire à décrire la région ferromagnétique i.e. pour $T < T_C$. A noter que, les proportions calculées sont peu sensibles au champ appliqué. Par conséquent, pour obtenir le réfrigérant composite approprié, il est nécessaire d'évaluer les pourcentages massiques dans le champ magnétique où le composite va opérer.

La figure III.12 montre la variation de l'entropie résultante ΔS_{Com} du composite ($Gd/Gd_{0.7}Tb_{0.3}/Gd_{0.5}Tb_{0.5}$) en fonction de la température et sous différents champs magnétiques. La variation de l'entropie reste approximativement constante dans la gamme de température 260-300 K. Les calculs théoriques sont en très bon accord avec les données expérimentales. Les

déviations observées entre les deux approches sont dues à la simplification du modèle du champ moléculaire mais aussi au fait que les proportions déterminées via le MFA sont différentes de celles déterminées à partir de la relation de Maxwell. Ainsi, un matériau complexe basé sur différents alliages ferromagnétiques peut être un très bon réfrigérant dans un cycle d'Ericsson.

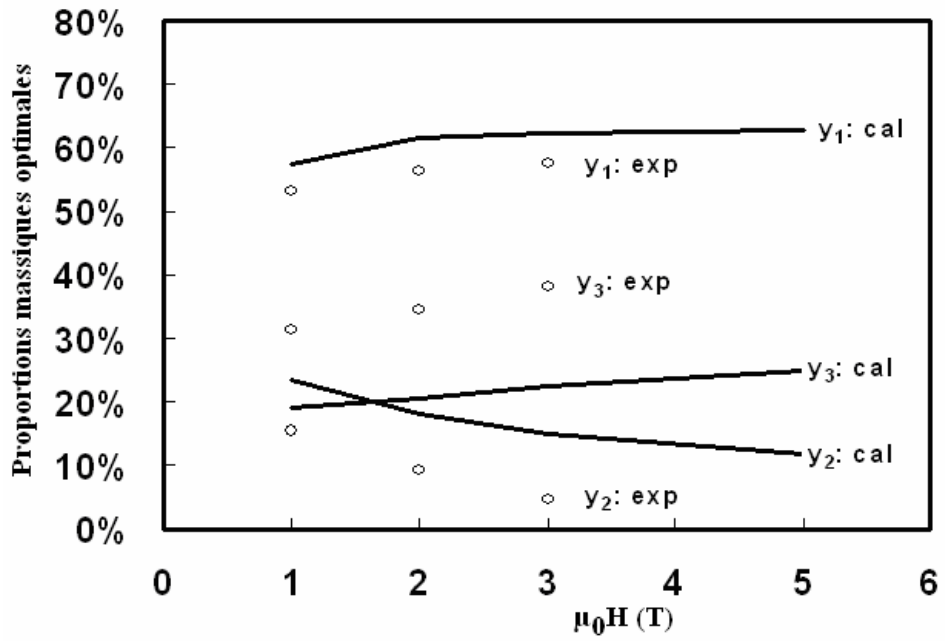


Figure III.11. Evolution des pourcentages massiques des alliages Gd, $Gd_{0.7}Tb_{0.3}$ et $Gd_{0.5}Tb_{0.5}$ en fonction du champ appliqué.

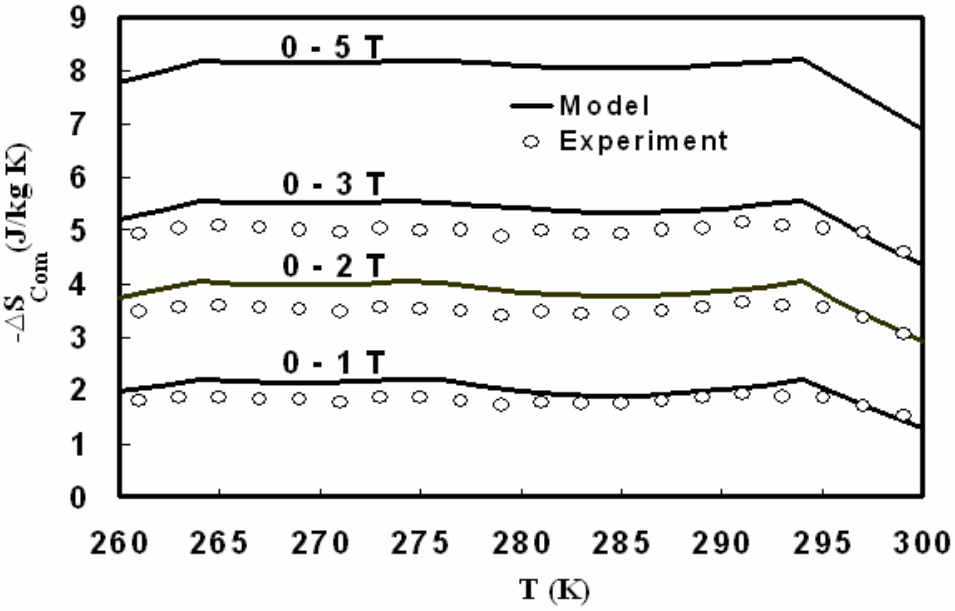


Figure. III.12. Variation d'entropie en fonction de la température du composite $Gd/Gd_{0.7}Tb_{0.3}/ Gd_{0.5}Tb_{0.5}/$ sous différents champs magnétiques.

III.3.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des terres rares $Gd_{1-x}Tb_x$. Le modèle du champ moléculaire développé pour Gd a permis de calculer la variation d'entropie, de la chaleur spécifique et la variation de la température adiabatique. Les résultats théoriques obtenus sont en très bon accord avec l'expérience. Des déviations entre les courbes expérimentaux et théoriques sont observés en particulier dans le domaine ferromagnétique. Ces écarts sont attribués essentiellement à la nature simpliste du modèle et l'inaptitude de ce dernier pour décrire la phase ferromagnétique. Pour déterminer les paramètres nécessaires au modèle à savoir, le facteur de Landé, le moment angulaire total et la température de Curie, nous avons utilisé le modèle de de Gennes. La comparaison entre T_C déterminée à partir des mesures magnétiques et celle calculée on se basant sur le modèle de de Gennes donne lieu à un écart de 5 K. Ce modèle constitue un moyen pour les compositions nécessaires sur une gamme de réfrigération donnée.

Pour les applications qui utilisent le cycle d'Ericsson comme cycle de réfrigération, nous avons proposé un matériau composite basé sur plusieurs alliages $Gd_{1-x}Tb_x$. Ainsi, afin de satisfaire les conditions exigées par de telles applications, à savoir une variation d'entropie constante sur la gamme de réfrigération, nous avons développé une méthode numérique pour calculer la composition optimale de chaque alliage. Les pourcentages massiques optimales, dépendent légèrement du champ magnétique applique et la variation d'entropie du composite restent approximativement constante entre 260 et 300 K. En conséquence, ce matériau complexe peut être un très bon candidat pour la réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante.

Références bibliographiques

[1] J.W. Cable, E.O. Wollan, *Phys. Rev. B*, 165 (1968) 733

[2] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-earth Metals and Alloys : the Magnetic heavy Rare-earths*, Academic Press, London, 1977.

[3] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003.

[4] Y.L. Wu, A. O. Pecharsky, V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr, *Adv. Cryog. Eng*, 48 **(**2002) 3.

[5] A. Lebouc, F. Allab, J.M. Fournier et J.P. Yonnet, *réfrigération magnétique*, *Technique de l'Ingénieur*, *RE 28*, 2005.

[6] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *Phys*. *Rev*. *Lett*., 78 (1997) 4494.

[7] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky and C.B. Zimm, 1999 *Rare Earths '98* vol 315–3, pp 69–76

[8] E. Brück**,** J. Phys. D: Appl. Phys., 38 (2005) R381–R391.

[9] Magnétisme, fondement, Edt : Etienne du Trémolet de Lacheisserie, EDP Sciences, 2000, ISBN : 2.86883.463.9.

[10] S. Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 3478.

[11] P.G. deGennes, Compt Rend, 247 (1958) 1836.

[12] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., M. Osborne, I. Anderson, *Adv*. *Cryog*. *Eng*., 43 (1998) 1759.

[13] C. Delpuech, R. Beranger, G. Bon Mardion, G. Claudet and A.A. Lacaze, *Cryogenics*, 21 (1981) 579.

[14] H. Nakagome, N. Tangi, O. Horigami, T. Numazawa, and T. Hashimoto, *Adv. Cryog. Eng*, 29 (1984) 581.

[15] Y. Hakuraku and H. Ogata, Jpn. *J. Appl. Phys.*, 25 (1986) 140.

[16] T. Hashimoto, T. Numazawa, M. Shiino, and T. Okada, *Cryogenics*, 21 (1981) 647.

[17] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo and H. Yayama, *J. Appl. Phys.*, 62 (1987) 3873.

Chapitre IV

Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des alliages à base de R-Co_2 (R = terre rare)

IV.1. Généralités sur les R-Co_2

Les alliages R-Co_2, ont fait l'objet d'études intenses depuis plus de 30 ans. Cet intérêt est attribué essentiellement aux phénomènes particuliers relatifs au caractère métamagnétique du moment du cobalt. Le composé YCo_2 présente un comportement paramagnétique de Pauli. En revanche, pour les R-Co_2 avec des terres rares magnétiques, un moment magnétique supérieur à $1\mu_B$ peut être porté par le cobalt [1]. Ce moment magnétique est induit par l'interaction d'échange 3d-4f entre les spins localisés de la terre rare et les moments 3d du cobalt. Ces composés s'ordonnent ferromagnétiquement (où ferrimagnétiquement) en dessous de T_C. Alors que la transition est du second ordre dans $GdCo_2$ et $TbCo_2$ ($T_C > 200$ K), elle est du premier ordre dans les composés avec Pr, Nd, Dy, Ho et Er ($T_C < 200$ K). Les transitions magnétiques dans ces derniers sont accompagnées d'une forte variation de volume. La nature de la transition est liée directement à la force des interactions d'échange et donc à la température de Curie T_C. Une température de Curie de 200 K est considérée comme une valeur critique, en dessous de laquelle la transition est du premier ordre dans ces composés. En augmentant la température de Curie, la transition se transforme en second ordre. En outre, la nature de la transition magnétique dans ces matériaux peut être déterminée en se basant sur le signe du paramètre de Landau b (T) comme nous allons le voir dans les prochains paragraphes. Le coefficient b (T) est le terme de la puissance d'ordre 4 dans le développement de l'énergie libre en fonction de l'aimantation totale.

Bloch et Lemaire [2] ont été les premiers à utiliser ce qu'on appelle actuellement le modèle s-d pour décrire le comportement paramagnétique de la susceptibilité observée dans les différents composés R-Co_2 où coexistent les moments localisés des terres rares et les moments itinérants 3d du cobalt. Bloch et al [3] ont utilisé ce modèle pour expliquer les mécanismes de transformation de phase magnétique dans les R-Co_2. En particulier, le changement de la transition du second ordre dans le cas de $TbCo_2$ au premier pour $DyCo_2$, $HoCo_2$ et $ErCo_2$. Quelques années plus tard, Inoue et Shimizu [4] ont proposé un modèle plus complet pour interpréter la phase de transition dans les R-Co_2. Néanmoins, ce modèle décrit dans les deux derniers papiers, est limité et présente quelques restrictions en particulier l'inaptitude de ce modèle dans le cas des composés $PrCo_2$, $NdCo_2$ et $SmCo_2$. Cette imperfection a été signalée par les auteurs [3, 4]. Elle est attribuée essentiellement à l'influence du champ cristallin qui joue un rôle très important dans ces alliages.

En revanche, il faut noter que le champ cristallin joue également un rôle déterminant dans $ErCo_2$ comme cela a été mis en évidence par la diffraction neutronique [5]. Des résultats expérimentaux de diffraction neutronique sur le composé $HoCo_2$ ont aussi été rapportés par Castets et al [6]. Ces études ont largement contribué à la détermination du champ cristallin et des interactions d'échange. Le phénomène de magnétostriction dans les alliages $R_xR'_{1-x}Co_2$ avec (R, R') = (Tb, Dy et Er) a été étudié par Aleksandryan et al [7]. Ils ont montré que la réorientation des moments magnétiques dans ces composés est accompagnée d'une large magnétostriction. Les courbes d'aimantation d'un monocristal de $TbCo_2$ ont été rapportées par Gignoux et al [8]. Elles montrent que la direction de facile aimantation est l'axe [111] de la maille cubique à 4.2 K et que l'aimantation est de 6.83 μ_B/f.u, résultant du couplage antiparallèle entre le moment porté par les atomes Tb (8.93 μ_B/f.u) et celui du Co (1.12 μ_B/f.u). La valeur du champ moléculaire est estimée à 98 T. Les mesures de la chaleur spécifique effectuées sur les alliages $(Tb_{1-x}Y_x)Co_2$ par Berthier et al [9] ont révélé un comportement magnétique très complexe à basses températures. Ce comportement est attribué à l'effet du champ cristallin.

$DyCo_2$ présente une transition du premier ordre au voisinage de 140 K. En substituant le cobalt par l'aluminium, la nature de la transition est conservée jusqu'à 7.5 % de Al comme cela a été montré par Duc et al [10], en utilisant des mesures de l'aimantation, de l'expansion thermique et enfin les mesures de la résistivité électrique. En dessus de 7.5 % d'Al, la transition se transforme en second ordre. L'effet de la substitution de Co par Al a été analysé dans le cadre du modèle de Inoue-Shimizu. La distorsion tétragonale de la maille cubique due à la magnétostriction a été étudiée par Levitin et Markosyan [11]. Pour le composé $HoCo_2$, la transition magnétique du premier ordre est observée vers 80 K. Une réorientation des spins a lieu à 20 K, la direction de facile aimantation parallèle à l'axe [110] en dessous de cette température devenant parallèle à l'axe [100] au dessus. Aubert et al [12] ont montré que cette réorientation provenait des effets du champ cristallin. Les détails de cette réorientation ont été étudiés par des mesures de RMN [13] (résonance magnétique nucléaire).

Les premières investigations magnétocaloriques des alliages R-Co_2 ont été réalisées par Nikitin et Tishin [14]. Ils ont mesuré directement la variation de la température adiabatique du composé $HoCo_2$. Le changement de l'entropie magnétique estimé par Nikitin et Tishin à partir

des mesures de la chaleur spécifique effectué par Voiron et al [15] donne une valeur de -6.4 J/mol K à T = 82 K sous un champ magnétique de 6 T. La mesure de ΔT_{ad} en fonction du champ effectuée entre 81 et 120 K reste insaturée jusqu'à 6 T. Plus tard, l'évolution de la variation de l'entropie magnétique et de la température adiabatique en fonction de la température et du champ appliqué des alliages $ErCo_2$, $HoCo_2$ $DyCo_2$ et $TbCo_2$ a été déterminée à l'aide de mesures d'aimantation et de la chaleur spécifique [16, 17]. Foldeaki et al [16] ont mesuré l'aimantation en fonction de T et de H dans les composés $ErCo_2$, $HoCo_2$ et $DyCo_2$. A partir de ces mesures ils ont déduit la valeur de ΔS_m sous un champ de 7 T. Les valeurs maximales de $-\Delta S_m$ sont de 14.5 J/kgK (T = 140 K) pour $DyCo_2$, 22 J/kgK (T = 85) pour $HoCo_2$ et enfin 28 J/kgK (T = 42 K) dans le cas de $ErCo_2$. En 2002, Tishin et al [17] ont repris et complété l'étude des propriétés magnétiques, de la chaleur spécifique et de l'EMC des polycristaux R-Co_2 (R = Tb, Dy, Ho, Er).

L'effet de la substitution de Co par Ni dans le composé $ErCo_2$ sur la chaleur spécifique et l'EMC a été étudié par Wada et al [18]. La température de Curie diminue de 32 K dans le cas de $ErCo_2$ à 13 K pour $Er(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2$. La transition magnétique reste du premier ordre jusqu'à 5 % de Ni dans l'alliage. Au dessus de cette concentration, la transition devient du second ordre. La disparition de la transition premier ordre pour $x > 0.05$ est aussi observée dans les alliages $Dy(Co_{1-x}Si_x)_2$ par Wang et al [19]. Dans cette série, la substitution de Co par Si augmente la température de Curie et diminue la variation de l'entropie magnétique. Les auteurs ont lié l'apparition d'une transition du second ordre dans $Dy(Co_{1-x}Si_x)_2$ à la stabilisation des moments du cobalt et par conséquent, l'absence du métamagnétisme des électrons 3d. Dans de nombreuses études, l'influence de la substitution de la terre rare dans les RCo_2 sur le magnétisme et l'EMC a été rapportée. Wang et al [20] ont étudié l'effet de la substitution de Dy par Gd dans $DyCo_2$. Dans tous les alliages avec Gd, i.e. $Dy_{1-x}Gd_xCo_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.55$), la transition est du second ordre avec des valeur de ΔS_m faibles même pour les compositions faibles x = 0.05 et 0.1.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des études que nous avons effectuées sur les séries $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$, $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ et $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$. Les températures de Curie de $HoCo_2$, $TbCo_2$ et $GdCo_2$ étant respectivement de 81, 233 et 400 K, l'étude des alliages (Ho, Tb)Co_2 et (Ho, Gd)Co_2 devrait permettre d'obtenir des matériaux à fort pouvoir magnétocalorique dans les gammes de type 81 – 233 K d'une part et de 81 – 400 K d'autre part,

la deuxième série pouvant s'avérer particulièrement intéressante pour la réfrigération à l'ambiante. La série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ a été étudiée afin de tester la validité des calculs théoriques développés par Oliveira et al [25]. Enfin, la dernière série nous a permis d'étudier l'influence de la substitution du Co par le métal Ni dans $DyCo_2$ sur la nature de la transition et l'EMC.

IV.2. Elaboration des alliages étudiés

Les échantillons $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$, $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ et $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ ont été préparés dans un four à arc. La fusion a été répétée plusieurs fois dans une atmosphère d'argon afin d'assurer l'homogénéisation. Les lingots obtenus ont été scellés dans un tube de silice sous vide et ensuite placés dans un four à 800 °C pendant une semaine. A la fin du traitement thermique, les échantillons ont été trempés dans l'eau froide. La structure cristalline des matériaux élaborés a été déterminée par diffraction X sur un diffractomètre Siemens D5000 avec les CuK_α et CoK_α comme source de radiations. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur les magnétomètres BS2 et BS1 de l'institut Néel de Grenoble, à basses et à hautes températures respectivement.

IV.3. Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$

IV.3.1. Introduction

Comme nous l'avons indiqué, les intermétalliques R-Co_2 ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années. L'instabilité des moments du Cobalt est l'origine de l'effet magnétocalorique géant dans certains R-Co_2 comme $ErCo_2$, $HoCo_2$ et $DyCo_2$. Récemment, les alliages à base de $ErCo_2$ ont fait l'objet de nombreuses études [21-25]. En revanche, le composé $HoCo_2$ ferrimagnétique présente une transition magnétique de premier ordre de l'état ferrimagnétique à l'état paramagnétique au voisinage de 80 K, ce qui conduit par conséquent à un effet magnétocalorique très large à la transition. La variation de l'entropie déterminée à partir de nos mesures magnétiques sous un champ de 5 T est de 23 J/kgK à T_C. La température de Curie très basse de $HoCo_2$ limite ses applications. Dans le but d'accroître la gamme de réfrigération, nous étudierons dans cette partie l'effet de la substitution de Ho par Tb sur les différentes

propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de $HoCo_2$. L'évolution du métamagnétisme et l'origine de l'effet magnétocalorique seront aussi discutées.

IV.3.2. Résultats et analyse des propriétés structurales et magnétiques des alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$

Les diagrammes de rayons X réalisés à la température ambiante montrent que tous les échantillons $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ cristallisent dans la structure cubique type $MgCu_2$ comme le montre la figure IV.1 donnée pour exemple. Le paramètre de maille des différents alliages est listé dans le tableau IV.1. On remarque que le paramètre « a » augmente avec la concentration en Tb. Ceci est dû au fait que le rayon atomique de Tb est plus grand que celui de Ho. Cette augmentation du paramètre de maille est accompagnée d'une augmentation de la température de Curie qui passe de 81 K pour x = 0 à 233 K pour x = 1 comme on peut le voir sur la figure IV.2. Cette figure montre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température pour différents alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ sous un champ de 0.1 T. Pour x = 0, 0.1 et 0.2, les courbes thermomagnétiques présentent des discontinuités au voisinage de leurs points de Curie. Ces transitions sont accompagnées d'une faible hystérésis d'environ 2 K. Ceci montre que la transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique dans ces alliages est du premier ordre.

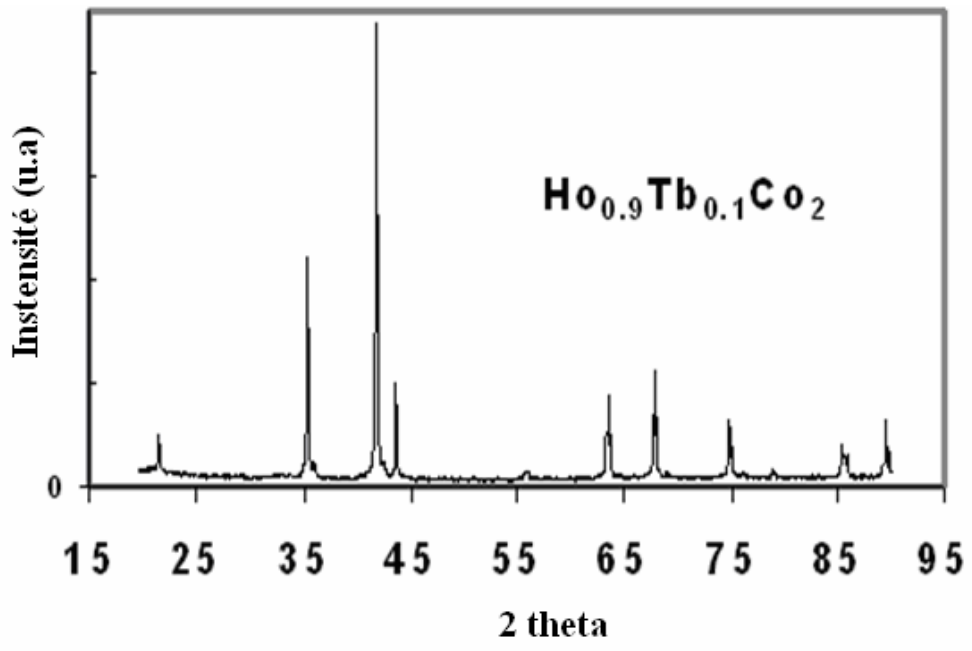


Figure IV.1. Diagramme de rayons X obtenu pour $Ho_{0.9}Tb_{0.1}Co_2$.

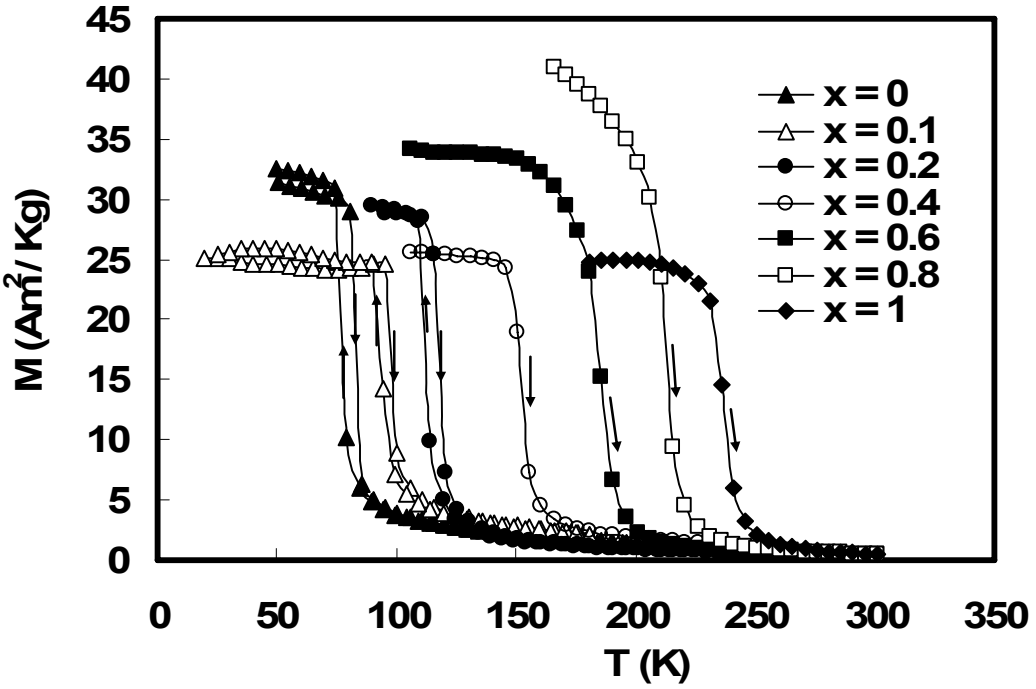


Figure IV.2. Courbes thermomagnétiques des alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ sous un champ magnétique de 0.1 T.

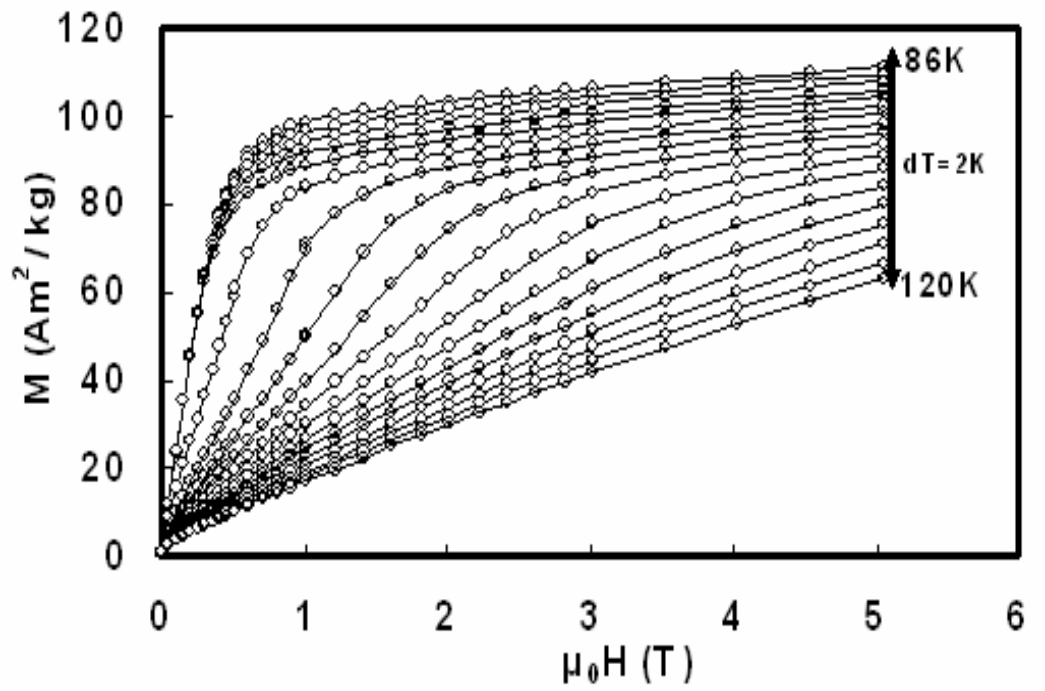


Figure IV.3. Isothermes de l'aimantation du composé $Ho_{0.9}Tb_{0.1}Co_2$.

La brutalité de la transition observée dans les alliages x = 0, 0.1 et 0.2 est la conséquence directe de la transition métamagnétique des électrons itinérants de l'état para à l'état ferro induite par le champ magnétique au voisinage de T_C comme on peut l'observer sur les isothermes d'aimantation de l'alliage $Ho_{0.9}Tb_{0.1}Co_2$ présentés sur la figure IV.3. La nature de la transition dans ces alliages sera confirmée en utilisant le modèle de Landau que nous allons développer par la suite.

IV.3.3. Etude de la phase de transition dans les composés $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ par le modèle de Landau

Dans le but d'analyser l'effet de la substitution de Ho par Tb sur T_C, sur la nature de la transition magnétique et par conséquent sur l'effet magnétocalorique, le modèle de Landau peut être utilisé comme l'ont fait Inoue-Shimizu [4, 26]. En effet dans ce modèle, l'ordre de la phase de transition peut être déterminé en développant l'énergie libre magnétique en fonction de la température. Dans ce cas, en négligeant les termes dont les puissances sont très élevées, l'énergie libre F en fonction de l'aimantation totale peut être développée sous la forme :

$$F = (1/2)\, a(T).M^2 + (1/4)\, b(T).M^4 + (1/6)\, c(T).M^6 - \mu_0 MH \qquad (1)$$

D'après la condition d'équilibre, $(\partial F/\partial M) = 0$, nous obtenons l'équation ci-dessous qui décrit l'aimantation totale au voisinage de la température de Curie,

$$a(T).M + b(T).M^3 + c(T).M^5 = \mu_0 H \qquad (2)$$

Les coefficients *a(T), b(T)* et *c(T)* représentent les paramètres de Landau que nous avons déterminé à partir de l'équation 2 en traçant $\mu_0 H$ en fonction de l'aimantation M. *a(T)* peut être utilisé pour déterminer la valeur de T_C. En effet, la susceptibilité magnétique présente un maximum à T_C ce qui correspond à un minimum pour *a(T)*. En outre, $b(T_C)$ peut être négatif, nul où positif. Si $b(T_C)$ est négatif, la transition magnétique est du premier ordre, autrement elle est du second ordre. A noter que $a(T_C)$ et $c(T_C)$ sont toujours positifs. La figure IV.4 montre l'évolution des paramètres de Landau *a(T)*, *b(T) et c(T)* en fonction de la température pour l'alliage $Ho_{0.9}Tb_{0.1}Co_2$. Comme prévu, *a(T)* est positif avec un minimum à T_C correspondant à un

maximum au niveau de la susceptibilité, *b(T)* est négatif à T_C indiquant ainsi que la transition magnétique est du premier ordre dans ce composé. La température de transition déterminée à partir des mesures magnétiques et du modèle de Landau ainsi que la nature de la transition de tous les composés $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ sont données dans le tableau IV.1. Ce dernier montre que, la température de Curie T_{C2} déduite du paramètre de Landau *a(T)* est en très bon accord avec celle déterminée à partir des courbes thermomagnétiques T_{C1}. Les résultats montrent que la transition magnétique est du premier ordre pour les composés x = 0, 0.1 et 0.2, tandis que pour x = 0.4, 0.6, 0.8 et 1, elle est du second ordre. Le caractère premier ordre de la transition dans le cas de x = 0, 0.1 et 0.2 est confirmé par l'hystérésis thermique de l'aimantation au voisinage de T_C. Ces résultats sont en très bonne accord avec ceux obtenus par Duc et al [27] en se basant sur les mesures de l'aimantation, de la résistivité et la théorie de Landau. Ils ont trouvé que la transition est du premier ordre pour x = 0, 0.1, 0.15 et 0.3, tandis que pour x = 0.7, 0.9 et 1, la transition est du second ordre.

x	a (Å)	T_{C1}	T_{C2}	μ_0H (T)	$-\Delta S$ (J/kg K)	RCP (J/kg) (5 T)	Type de transition
0	7.1512	81	81	2/5	20/23.2	350	premier ordre
0.1	7.1731	97	100	2/5	11.3/15	313	premier ordre
0.2	7.1767	115	118	2/5	9.14/13	300	premier ordre
0.4	7.1823	149	150	2/5	5.8/9.4	282	second ordre
0.6	7.1889	182	178	2/5	4/7.3	308	second ordre
0.8	7.1956	210	210	2/5	3.8/6.8	314	second ordre
1	7.1991	233	226	2/5	3.6/6.5	300	second ordre

Tableau VI.1. Paramètre de maille, température de Curie, variation d'entropie, capacité frigorifique relative (RCP) et la nature de la transition magnétique de $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$. T_{C1} et T_{C2}, représentent respectivement les températures de Curie déterminées à partir des mesures magnétiques et du modèle de Landau.

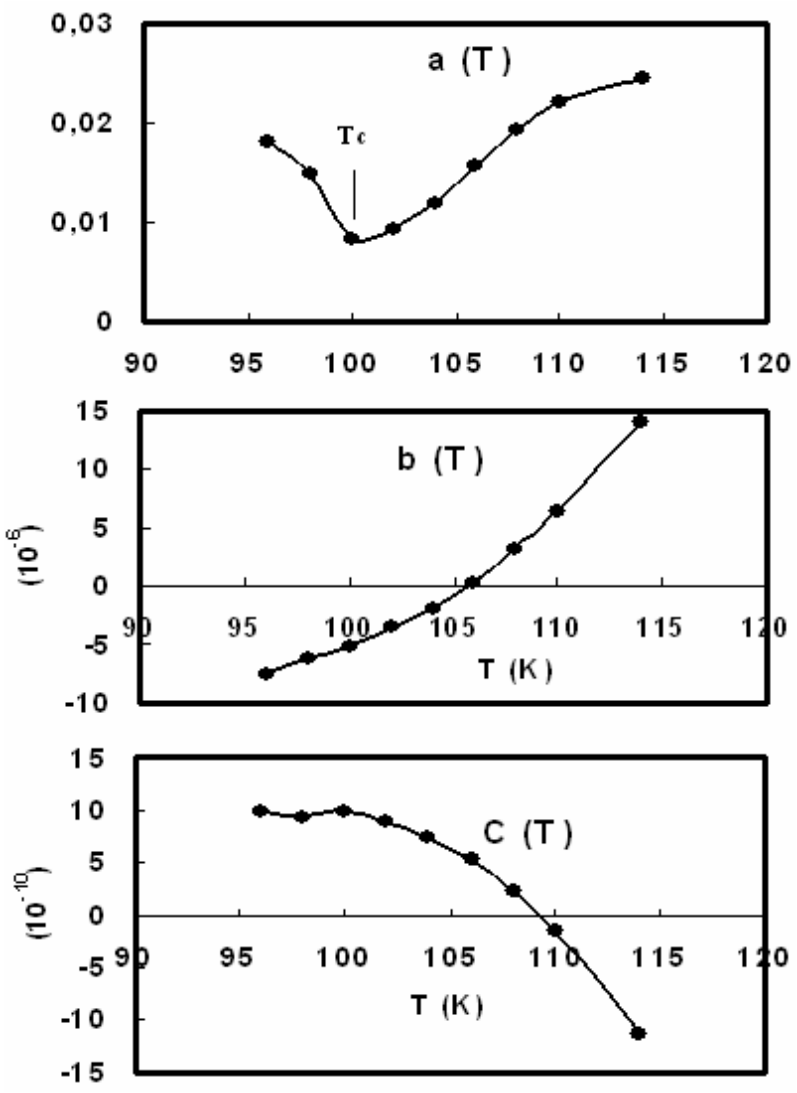


Figure IV.4. Paramètres de Landau en fonction de la température pour $Ho_{0.9}Tb_{0.1}Co_2$.

IV.3.4. Effet magnétocalorique dans les alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$

Comme on l'a vu dans le chapitre III, l'effet magnétocalorique d'un matériau magnétique peut être déterminé en mesurant directement la variation de la température induite par l'application d'un champ magnétique. L'EMC peut également être calculé indirectement à partir des mesures magnétiques et chaleur spécifique. Dans cette partie, nous allons utiliser les mesures d'aimantation en fonction du champ et de la température. L'EMC représenté par la variation

isotherme de l'entropie est lié à l'aimantation totale par l'intermédiaire de la relation de Maxwell donné par:

$$\Delta S(T,0 \to H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H'} dH'$$

La figure IV.5 montre la variation d'entropie -ΔS en fonction de la température sous un champ de 5 T pour tous les échantillons. Les valeurs maximales de -ΔS de tous les $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ au voisinage de leurs température de Curie sont reportées dans le tableau IV.1. La variation d'entropie très élevée observée pour x = 0, 0.1 et 0.4 est attribuée essentiellement à la forte variation de l'aimantation au voisinage de T_C en conséquence de la transition ferro-para du premier ordre dans ces trois composés. En effet, la relation de Maxwell ci-dessus montre que la variation d'entropie isotherme est très importante quand l'aimantation change brusquement au voisinage de la transition. En outre, le pic de ΔS (T) reste presque insensible à la variation du champ magnétique pour les alliages x = 0, 0.1 et 0.2, en particulier pour x = 0 et 0.1.

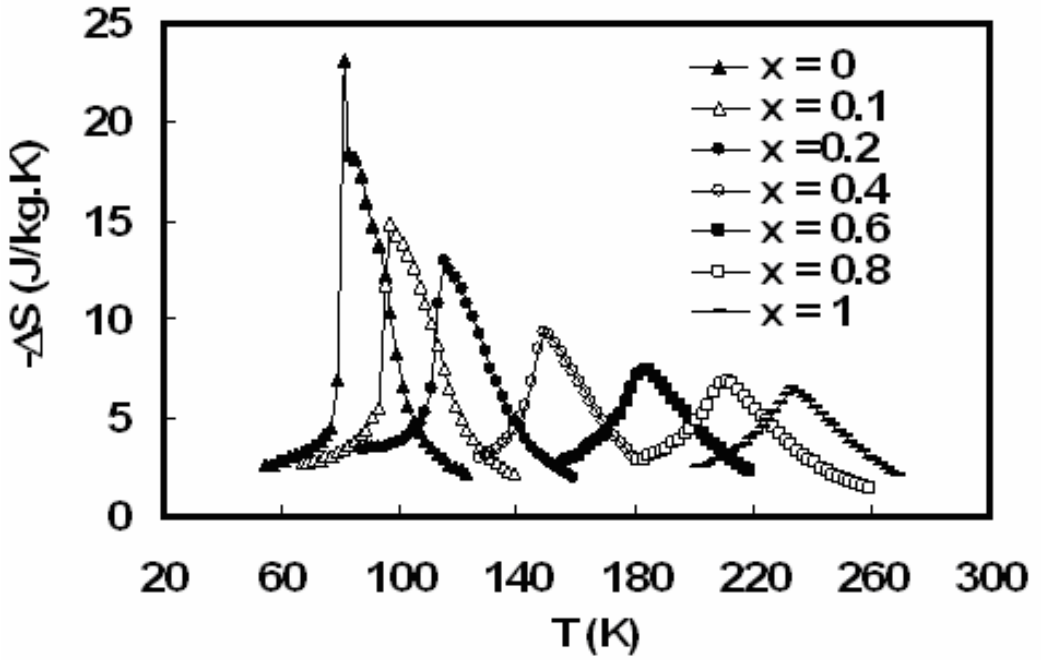


Figure IV.5. Variation d'entropie isotherme dans $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ sous un champ magnétique de 5 T.

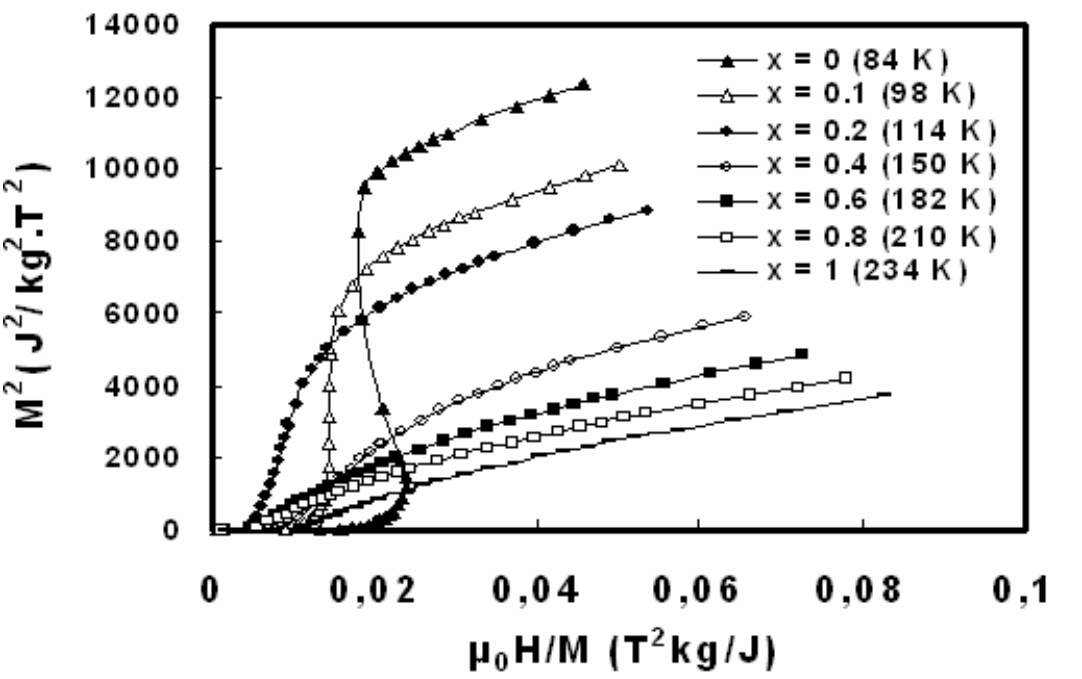


Figure IV.6. Tracés d'Arrott pour les alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ au voisinage de leur point de Curie.

On remarque aussi que la largeur du pic augmente presque linéairement avec le champ, ce qui est généralement le cas des transitions premier ordre. En revanche, la valeur maximale de la variation d'entropie diminue avec l'augmentation de la concentration de Tb et le profile de $-\Delta S$ (T) devient presque symétrique pour x = 0.4, 0.6, 0.8 et 1. En effet, la substitution de Ho par Tb affaiblie et élimine le métamagnétisme dans ces alliages au voisinage de T_C et par conséquent transforme la transition du premier en second ordre, ce qui diminue l'EMC. Ce résultat est confirmé par l'analyse des tracés d'Arrott, i.e. M^2 en fonction de $\mu_0 H/M$, au voisinage de la transition comme indiqué sur la figure IV.6. Pour x = 0, 0.1 et 0.2, le point d'inflexion dans les tracés d'Arrott met en évidence le métamagnétisme dans ces matériaux. En revanche, pour les alliages x = 0.4, 0.6, 0.8 et 1, le comportement linéaire des tracés d'Arrott indique la disparition du métamagnétisme et par conséquent un EMC moins important comparé à $HoCo_2$.

Plus récemment, Herrero et al [28] ont observé dans les composés R-Co_2 (R = Er, Ho, Dy et Tb) comment la variation d'entropie diminue avec l'augmentation de la température critique, même si la transition reste toujours du premier ordre. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par le fait que les transitions du premier ou du second ordre dans ces composés sont fortement

dominées par l'effet structural. Ceci nécessite une valeur constante de la quantité T_C*ΔS. Nous avons observé un comportement similaire dans les alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, où T_C*ΔS reste approximativement constant au voisinage de 1440 J/kg en particulier pour x > 0, montrant que la transition dans ces alliages est aussi dominée par l'effet structural.

Comme indiqué sur la figure IV.7 aucun changement spectaculaire n'a été observé concernant la capacité frigorifique relative. Sous un champ magnétique de 5 T, la capacité frigorifique de $HoCo_2$ est de 350 J/kg. Cette valeur est comparable à celle obtenue avec le composé $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ (390 J/kg) [29], le matériau déjà envisagé pour la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante. Pour x > 0, la capacité frigorifique relative reste pratiquement constante autour de 310 J/kg. Ce résultat est d'une grande importance pour la réfrigération magnétique. En effet, même si la variation d'entropie diminue, les alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ ne perdent pas leurs performances magnétocaloriques avec l'augmentation du taux de Tb. Ainsi avec la série $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, on peut couvrir la gamme de température comprise entre 80 et 240 K avec des propriétés magnétocaloriques qui restent relativement importantes. En outre, les matériaux $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ (avec x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1) peuvent être combinés afin de former un réfrigérant composite fonctionnant dans cette gamme de température.

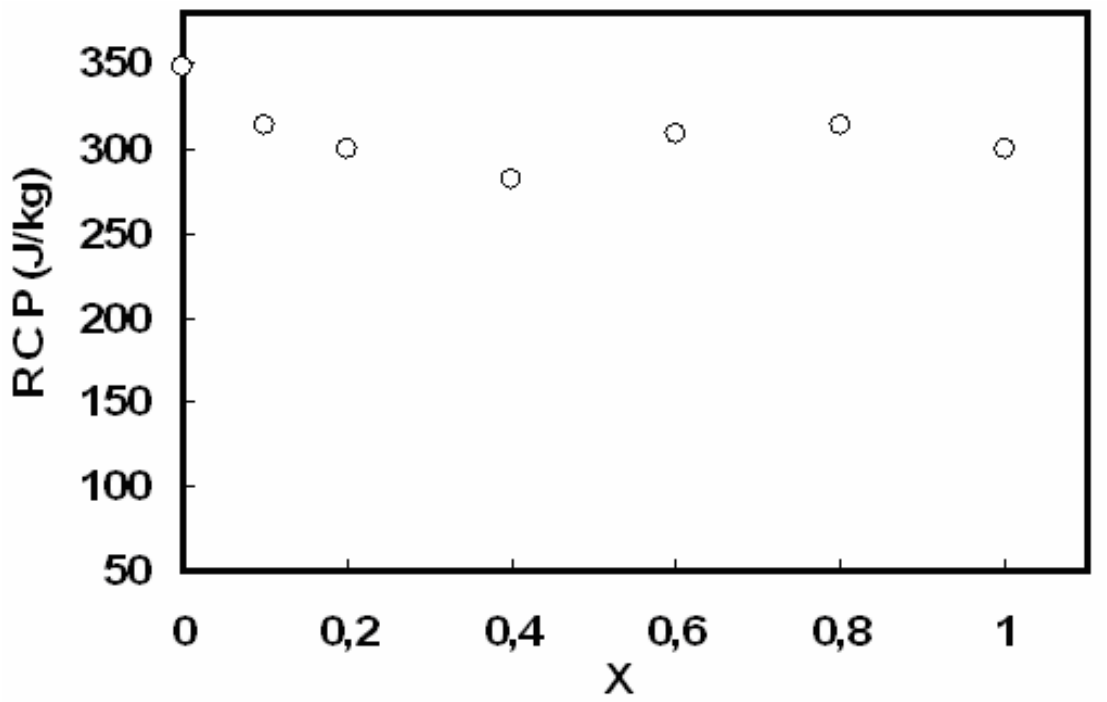


Figure IV.7. Capacité Frigorifique relative (RCP) de tous les composés $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ sous un champ de 5 T.

IV.3.5. Conclusions

Les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de la série $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ ont été étudiées. La température de Curie s'élève de 81 à 233 K avec la concentration de Tb. Cette augmentation de T_C est accompagnée d'une diminution de l'effet magnétocalorique qui passe de 23.2 J/kgK à 81 K pour x = 0 à 6.5 J/kgK au voisinage de 233 K pour x = 1, sous un champ magnétique de 5 T. Cette réduction de $-\Delta S$ est attribuée essentiellement au changement de la nature de transition qui passe du premier au second ordre. En effet, la substitution de Ho par Tb dans la formule $HoCo_2$ affaiblie, voir élimine le métamagnétisme dans ces alliages. Elle transforme ainsi la nature de la transition. En revanche, la capacité frigorifique relative considérée comme un paramètre clé pour la réfrigération magnétique reste pratiquement constante autour de 310 J/kg en particulier pour x > 0 malgré la diminution de la variation isotherme d'entropie. Ce résultat est d'un grand intérêt dans l'industrie, car à l'aide de ces matériaux, on peut couvrir une gamme de température très large entre 80 et 240 K avec une

capacité de réfrigération relativement importante et qui reste comparable avec celle de $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ considéré comme l'un des meilleurs candidats pour la réfrigération magnétique.

Notre étude sur l'évolution des paramètres de Landau en fonction de la température montre l'intérêt de ces coefficients pour l'identification de la nature des transitions magnétique et la détermination de T_C. Les températures de Curie obtenues grâce au modèle de Landau sont en très bon accord avec celles déterminées à partir des mesures magnétiques. Le paramètre $b(T)$ montre que l'augmentation du taux de Tb transforme la transition ferro-para du premier au second ordre. Pour x = 0, 0.1 et 0.2, la transition est du premier ordre tandis que pour x = 0.4, 0.6, 0.6, 0.8 et 1 la transition est de second ordre. Ce résultat a été confirmé par les tracés d'Arrott au voisinage de la transition. D'après ce qui précède, les composés $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ semblent être très attractifs pour la réfrigération entre 80 et 240 K.

IV.4. Effet de la substitution de Ho par Gd sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocalorique de $HoCo_2$

VI.4.1. Introduction

Comme on l'a vu dans le paragraphe précèdent les alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ présentent des propriétés magnétocaloriques intéressantes dans la gamme de température 80-240 K. Pour les applications au voisinage de l'ambiante, il est impossible d'utiliser ces matériaux comme réfrigérants. La substitution de Ho respectivement par d'autres terres rares comme Dy, Er ou celle du cobalt par des métaux de transition comme Fe et Ni ne permet pas d'augmenter la température de transition vers l'ambiante. Puisque le composé $GdCo_2$ présente une température de Curie proche de 400 K, on prévoit que T_C peut être augmentée au voisinage de 300 K par une substitution partielle de Ho par Gd dans la formule $HoCo_2$. Ainsi, dans cette partie nous allons étudier l'influence de la substitution de Ho par Gd sur la structure, le magnétisme, la nature de la transition et l'effet magnétocalorique dans les alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 0.8 et 1).

IV.4.2. Résultats et analyse des propriétés structurales et magnétiques de $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$

En analysant les diagrammes de rayons X, on constate que les alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 0.8 et 1) présentent une structure monophasique cubique de type $MgCu_2$ comme prévu. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration de Gd est donnée sur la figure IV.8. Il augmente presque linéairement avec le taux de Gd. Ceci est du au fait que le rayon atomique de Gd est supérieure à celui de Ho d'environ 2.5 %.

L'évolution de l'aimantation en fonction de la température pour toutes les concentrations de $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ sous un champ de 0.1 T est donnée sur la figure IV.9. Dans un premier temps la température de Curie de chaque alliage est déterminée à partir de ces dernières courbes. Son évolution en fonction de x est présentée sur la figure IV.8. On remarque que T_C augmente de 81 K dans le cas de $HoCo_2$ à 402 K pour $GdCo_2$. Ceci est dû essentiellement à l'augmentation des interactions d'échange. Pour l'alliage $Ho_{0.4}Gd_{0.6}Co_2$ (x = 0.6), la température de transition est plus proche de la température ambiante (300 K). On peut aussi remarquer que M (T) présente un changement brusque à la transition dans le cas de $HoCo_2$ et devient de moins en moins brutale avec l'augmentation de Gd, ce qui correspond à la transformation de la transition magnétique du premier au second ordre comme on va le voir ci-après.

L'évolution de la nature de la transition magnétique en fonction de la concentration de Gd peut être déterminée de la même manière que pour les alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, i.e. en utilisant le modèle de Landau. Les valeurs de T_C déterminées à partir des mesures magnétiques (T_{C1}) et de la théorie de Landau (T_{C2}), ainsi que la nature de la transition magnétique des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ sont présentées dans le tableau IV.2. Les températures de Curie obtenues via $a(T)$ sont en très bon accord avec celles mesurées à partir de l'aimantation. En outre, les valeurs obtenues de b (T_C) sont négatives pour x = 0 et 0.1, ce qui montre que la transition magnétique dans les deux alliages est du premier ordre. En revanche, pour x = 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8 et 1, la valeur de b (T) à T_C est positive indiquant que la transition est du second ordre dans ces matériaux. Ce résultat est confirmé par les tracés d'Arrott donnés sur la figure IV.10. Dans ces derniers, pour $x \leq 0.1$, un point d'inflexion est observé. Ceci qui montre que la transition de l'état ferromagnétique à l'état

paramagnétique est du premier ordre. Pour les alliages avec x > 0.1, le comportement linéaire des tracés d'Arrott indique que la transition est du second ordre.

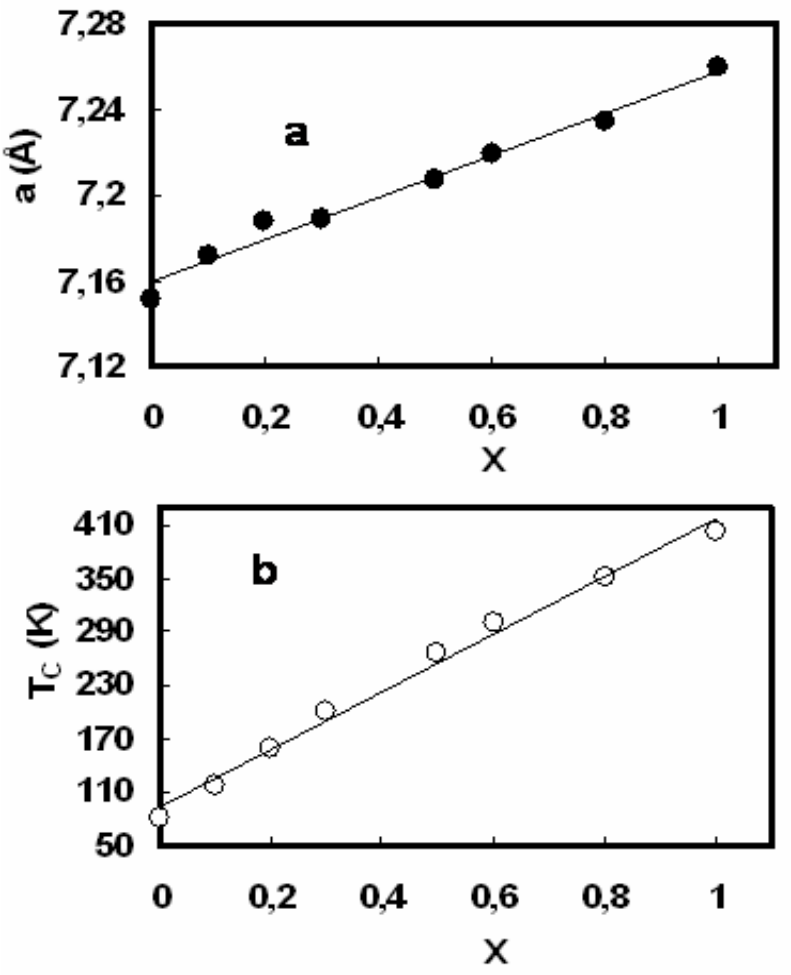


Figure IV.8. Evolution du paramètre de maille (a) et de la température de Curie (b) en fonction de la concentration de Gd dans les alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$.

La transformation de la transition du premier au second ordre est attribuée à la disparition du métamagnétisme résultant de l'insertion du gadolinium dans $HoCo_2$. En effet, le champ moléculaire dû à Gd sur le sous réseau du cobalt est supérieur à celui provenant d'autres terres rares telles que Ho ou Tb par exemple. La substitution de Ho par Gd permet donc d'augmenter le champ moléculaire crée par les terres rares et de stabiliser les moments magnétiques du cobalt. Une concentration de Gd supérieure à 10 % est suffisante pour faire disparaître le métamagnétisme observé dans le composé de départ $HoCo_2$ transformant ainsi la transition du

premier en second ordre. Comme on l'a vu précédemment, le même effet est observé dans la série $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ où le métamagnétisme est maintenu jusqu'à 30 % de terbium. Cette différence entre les concentrations critiques de Gd et Tb est due à la différence des interactions R-Co dans les composés $GdCo_2$ et $TbCo_2$.

x	a (Å)	T_{C1}	T_{C2}	μ_0H (T)	-ΔS (J/kg K)	RCP (J/kg) (5 T)	Type de transition
0	7.1512	81	81	2/5	20/23.2	350	premier ordre
0.1	7.1721	117	118	2/5	6.6/11	310	premier ordre
0.2	7.1897	160	160	2/5	3.3/6.25	330	second ordre
0.3	7.1877	200	202	2/5	2.4/4.6	250	second ordre
0.5	7.2068	268	268	2/5	1.7/3.4	240	second ordre
0.6	7.2194	300	300	2/5	1.6/3	240	second ordre
0.8	7.2341	352	352	2/5	1.6/3	237	second ordre
1	7.2599	402	402	2/5	~ 1.5/3	237	second ordre

Tableau VI.2. Paramètre de maille, température de Curie, -ΔS, RCP et nature de la transition magnétique des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$. T_{C1} et T_{C2}, représentent les températures de Curie déterminées à partir des mesures magnétiques et du modèle de Landau.

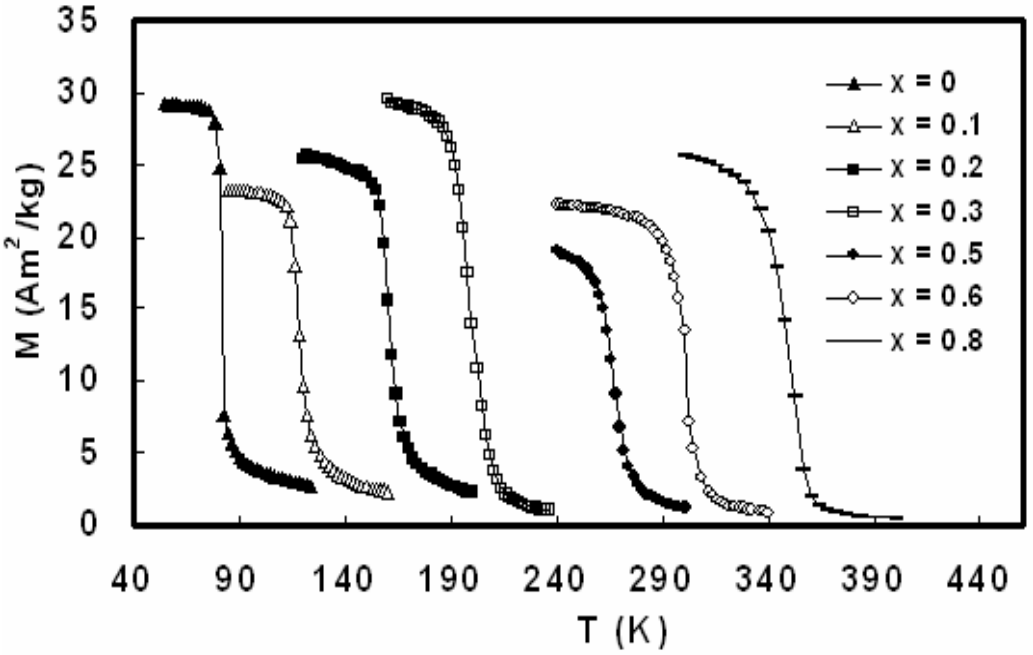


Figure IV.9. Courbes thermomagnétiques des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ réalisées sous un champ de 0.1 T.

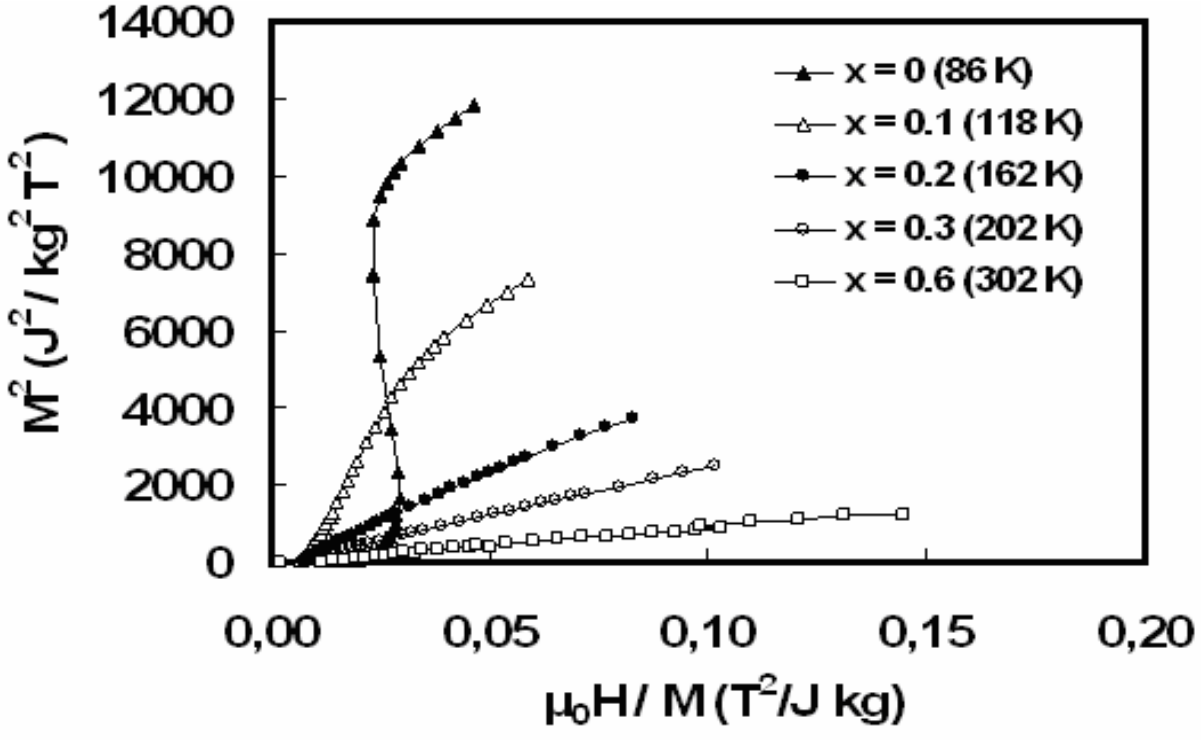


Figure IV.10. Arrott plots de $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ au voisinage de la température de transition.

IV.4.3. Propriétés magnétocaloriques des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$

La figure IV.12 montre la variation d'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques de $HoCo_2$, déduite des courbes de la figure IV.11. Sous un champ de 5 T, $-\Delta S$ est de 23.2 J/kgK à 81 K. Cette valeur de l'EMC est très élevée comparée à celle des meilleurs matériaux magnétocaloriques comme $MnFeP_{1-x}As_{1-x}$ et $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ (voir chapitre I) dont la variation d'entropie est respectivement de 18 à 300 K et 18.5 à 276 K sous le même champ magnétique (5 T). Cette forte valeur de ΔS est attribuée au caractère instable des moments magnétiques 3d comme cela a été expliqué dans la première partie de ce chapitre. En effet, dans le composé $HoCo_2$, au voisinage de la température de transition, le moment magnétique itinérant du cobalt est crée par les spins localisés de Ho à travers les échanges d'interactions 3d-4f. Dans le cas où le champ moléculaire est juste en dessous d'une valeur critique nécessaire pour induire une transition magnétique dans le sous réseau des électrons 3d, l'application d'un champ magnétique extérieure peut conduire au processus de formation des moments 3d, et par

conséquent induit une transition métamagnétique de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique comme on peut le constater sur la figure IV.11.

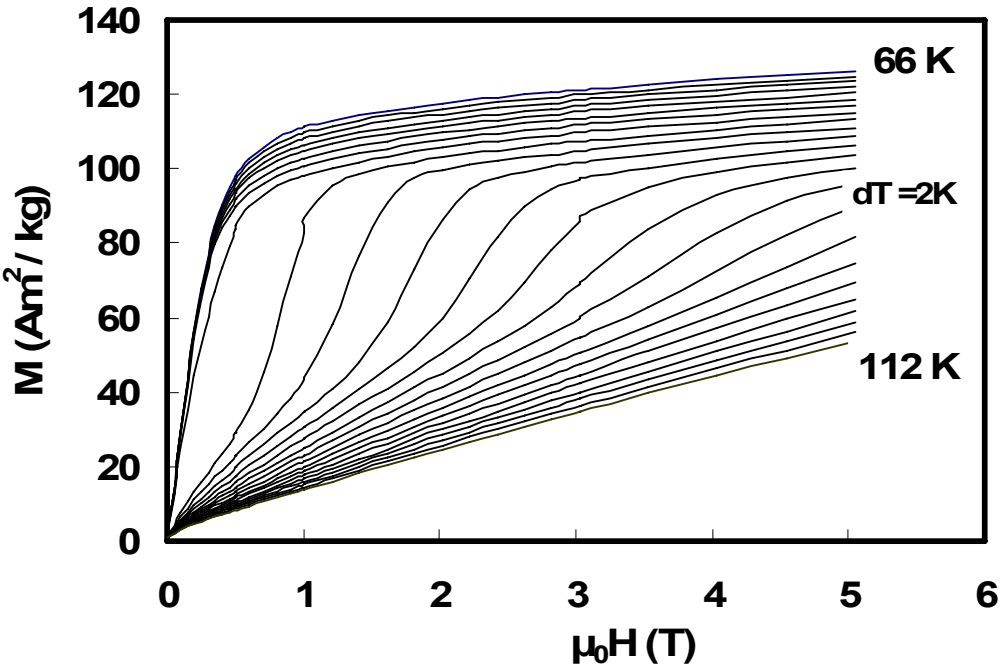


Figure IV.11. Isothermes d'aimantation de $HoCo_2$. Le pas entre deux courbes est de 2 K.

Comme on l'a vu dans le paragraphe précèdent, la substitution de Ho par Gd change fortement la température de Curie. Dans ce qui suit, nous allons étudier l'impact de cette substitution sur les différentes propriétés magnétocaloriques. L'effet de la substitution de Ho par Gd sur l'EMC est donnée sur la figure IV.13 pour un champ magnétique variant de 0 à 5 T. Les valeurs de ΔS sous 2 T sont rapportées dans le tableau IV.2. La figure IV.13 montre que T_C atteint 300 K dans l'alliage $Ho_{0.4}Gd_{0.6}Co_2$. En revanche, cette augmentation de la température de transition est accompagnée d'une diminution de l'EMC, comme le montre la figure IV.13. Les valeurs de T_C et le maximum de ΔS des différents alliages sont reportés sur le tableau IV.II. A l'opposé des alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ où la capacité frigorifique relative définie précédemment reste approximativement constante entre 80- 240 K, la RCP (S) diminue d'une façon un peu plus vite dans le cas des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$. Elle passe de 350 J/kg pour $HoCo_2$ à 237 J/kg pour x = 0.8 sous un champ de 5 T.

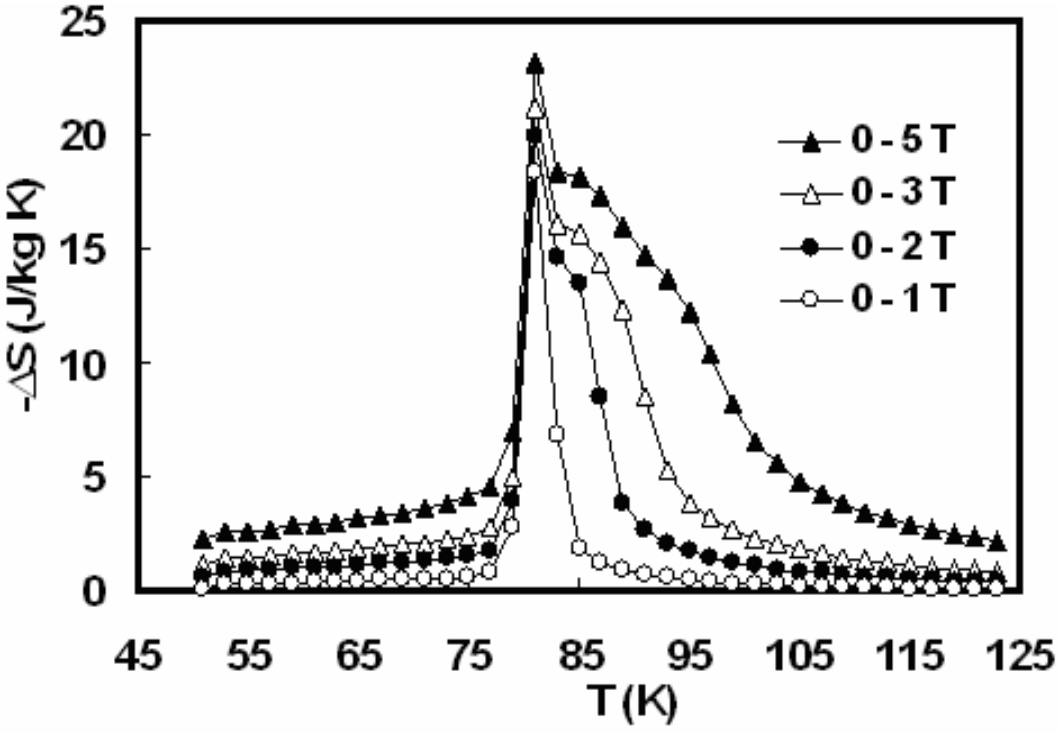


Figure IV.12. Variation d'entropie isotherme dans le composé $HoCo_2$ sous différents champs magnétiques.

La réduction des performances magnétocaloriques avec l'augmentation de la concentration de Gd peut être attribuée essentiellement à deux facteurs. Le premier est le plus important et concerne la nature de la transition magnétique. En effet, la diminution de -ΔS est due au changement dans la nature de la transition qui passe rapidement du premier au second ordre. Cette disparition de la transition premier ordre, est la conséquence de la stabilisation des moments magnétiques du sous réseau de cobalt. En effet l'augmentation de la concentration de Gd permet d'accroître les interactions d'échanges. A noter que la valeur du champ moléculaire présenté par le composé $GdCo_2$ est la plus importante parmi celles de tous les alliages R-Co_2 à savoir $ErCo_2$, $HoCo_2$, $DyCo_2$ et $TbCo_2$. Le deuxième facteur concerne l'aimantation, qui diminue lorsque le taux de Gd augmente car le moment de ce dernier est de 7 μ_B alors que Ho est voisin 10 μ_B.

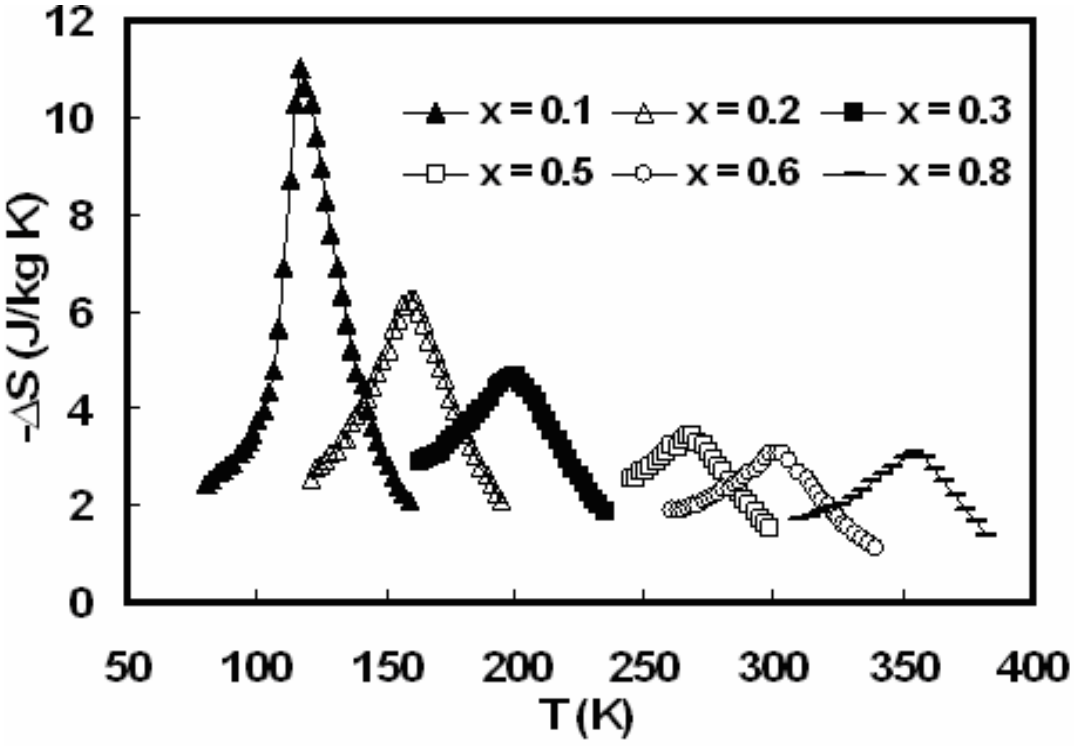


Figure IV.13. Variation d'entropie isotherme dans les composés $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ sous un champ de 5 T.

Au voisinage de la température ambiante l'effet magnétocalorique présenté par les alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ est moins important que celui présenté par des matériaux de références, mais la capacité de ces matériaux de couvrir une large gamme de température entre 80 et 400 K par une simple substitution de Ho par Gd font de ces alliages des candidats potentiels pour la réfrigération magnétique en particulier dans les applications qui utilisent le cycle d'Ericsson comme cycle de refroidissement.

IV.4.4. Conclusions

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$. Le paramètre de maille et la température de Curie augmentent presque linéairement avec le taux de Gd. T_C passe de 81 à 402 K pour x variant de 0 à 1, pour x = 0.6 la température de transition s'approche fortement de l'ambiante (T_C = 300 K). Cette augmentation de T_C est accompagnée d'une forte diminution de l'effet magnétocalorique

telle que la variation d'entropie passe de 23.2 à 3 J/kgK. Les tracés d'Arrott et les paramètres de Landau montrent que la substitution de Ho par Gd dans la formule $HoCo_2$ transforme rapidement la transition magnétique du premier au second ordre. Pour $x \leq 0.1$, la transition est du premier ordre, tandis que pour $x > 0.1$ elle est du second ordre. Cette transformation de phase est la raison principale de la diminution de l'EMC. En plus de leurs propriétés magnétocaloriques relativement intéressantes, la température de Curie des alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ peut être ajustée facilement entre 80 et 400 K. Ce résultat montre que ces matériaux peuvent être considérés comme des matériaux potentiels pour les applications de la réfrigération magnétique dans cette gamme de température.

IV.5. Etude des propriétés magnétocaloriques des alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$

IV.5.1. Introduction

Dans les parties précédentes de ce chapitre, consacrées à l'étude des séries $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ et $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$, nous avons constaté que la substitution de la terre rare dans R-Co_2 affecte fortement les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de ces matériaux. Dans ce qui suit nous allons étudier l'effet de la substitution du cobalt par le nickel.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'effet de la substitution du cobalt dans les R-Co_2 par d'autres éléments de transition. Troper et al [31] ont étudié l'effet de la substitution de Co par Rh sur le comportement magnétique de l'alliage $HoCo_2$. La température de Curie de $HoCo_2$ (83 K) diminue d'abord rapidement à 55 K en présence de 5 % de Rh, puis elle diminue lentement jusqu'à 20 K pour $HoRh_2$. La transition magnétique du premier ordre observée dans le composé $HoCo_2$ devient du second ordre pour des taux de Rh compris entre 5 et 15 %. Sous un champ de 5 T, la variation d'entropie magnétique augmente presque de 12 % dans le cas de $Ho(Co_{0.95}Rh_{0.05})_2$ et chute de 40 % pour 15 % de Rh. La variation de la température adiabatique sous le même champ magnétique diminue lentement jusqu'à 5 % de Rh (~7 %) et chute brusquement pour 15 % de Rh (~35 %). Pour l'alliage $ErCo_2$, la substitution de Co par Si ($0 \leq x \leq 0.15$) augmente T_C de 35 à 60 K tandis que ΔS_m diminue de 37 % pour x = 0.05 et de 85 % pour x = 0.15 [32] La chute rapide de ΔS_m est attribuée essentiellement au changement de la nature de

transition de premier au second ordre quand une partie du cobalt est substituée par Si, i.e. x > 0.02. Des résultats similaires ont été rapportés par Singh et al [33].

De nombreuses études ont été consacrées aux composés à base de RAl_2. L'effet magnétocalorique de $GdAl_2$ [34, 35], $TbAl_2$ [36], $(Gd_{0.6}Tb_{0.4})Al_2$ [36] et des alliages $(Tb_{1-x}Y_x)Al_2$ [37] a été mesurée. En outre, des calculs théoriques de l'EMC des alliages RAl_2 (R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) [38], $DyCo_2$ [39] et $(Dy_{1-x}Er_x)Al_2$ [40] ont été aussi rapportés. Bohigas et al [37] ont montré que l'augmentation de x de 0.5 à 0.85 dans $(Tb_{1-x}Y_x)Al_2$ fait chuter la température de transition de 30 K à 10 K. L'EMC décroît rapidement lorsque x augmente et diminue de 85 % sur la même gamme de concentration. Sous un champ variant de 0 à 2 T, ΔS_m est estimée à 7.6 J/kgK pour x = 0.5. ΔS_m estimé pour un changement de 0 à 5 T est 18.5 J/kgK ce qui est très inférieure comparée à la valeur prévue pour les RAl_2 à T_C = 30 K. Cette valeur d'entropie reste raisonnable si on prend en compte le fait que la concentration de l'élément magnétique (Tb) responsable de l'EMC est réduite de moitié.

Une équipe brésilienne [38-40] a développé des calculs théoriques pour plusieurs familles d'alliage type RAl_2 en introduisant dans l'Hamiltonien, le champ cristallin et les interactions d'échanges. Dans la dernière partie de ce chapitre nous reviendrons sur la validité de ce modèle dans les matériaux $Er_{1-x}Dy_xCo_2$. Von Ranke et al ont calculé la variation d'entropie dans les phases RAl_2 avec R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm. Les valeurs théoriques de $ErAl_2$ et $DyAl_2$ sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. D'après nos connaissances, les valeurs expérimentales de l'EMC pour les autres composés RAl_2 ne sont pas connues jusqu'à présent, mais ils prévoient que ΔS_m devrait être maximum pour $ErAl_2$ et décroît pour les terres rares moins lourdes ; dans l'ordre Ho, Dy, Tb qui possèdent des numéros atomiques Z moins important que Er. Pour $TmAl_2$, ΔS_m est inférieure à celle de $ErAl_2$ mais elle est forte par rapport à $HoAl_2$. Pour les $PrAl_2$ et $NdAl_2$, l'EMC est moins important que pour les terres rares lourdes ayant la même température de Curie.

En ce qui concerne les composés RNi_2, deux études théoriques ont été publiées pour R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho et Er par von Ranke et al [41]. Pour $ErNi_2$, les valeurs théoriques de ΔS_m et ΔT_{ad} collent très bien avec l'expérience. Pour les autres RNi_2, les résultats expérimentaux ne

sont pas disponibles pour le moment. Le maximum de ΔS_m est prévu pour $HoNi_2$, suivie de Tb, Er, Gd, Nd et Pr. Ces valeurs de l'EMC obtenues dans les RNi_2 sont comparables à celles obtenues par les mêmes auteurs dans les composés correspondants RAl_2 [38]. Les auteurs ont aussi prévu un deuxième pic de l'EMC au voisinage de 1.5 K pour $HoCo_2$. Ils l'ont attribué à l'importance de la densité d'état électronique à basses températures. Dans un papier récent, von Ranke et al [42] ont étudié l'utilisation éventuelle des alliages RNi_2 (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho et Er) comme réfrigérants dans un cycle d'Ericsson. Ils ont proposé un matériau composite à base de $ErNi_2$, $DyNi_2$ et $TbNi_2$ comme réfrigérant dans la gamme de température allant de 7 K à 22 K.

Comme on l'a vu dans les parties précédentes, les transitions métamagnétiques dans les alliages à base de R-Co_2 sont accompagnées d'un effet magnétocalorique géant. En outre, ces matériaux présentent d'autres comportements remarquables quant à leurs propriétés structurales, thermiques et de transport. Pour le composé $DyCo_2$, la variation d'entropie magnétique est très élevée. Sous un champ variant de 0 à 5 T, ΔS_m est de -11 J/kgK à T_C = 140 K [43]. Afin d'augmenter la gamme de réfrigération de cet alliage, le Dy a été substitué par d'autres terre rares [44]. Dans le même but, Co a été substitué par des éléments de transition. La substitution de Co par Ga [45], Al [46], Si [47, 48] et Fe [49] fait croître la température de Curie. Cette augmentation de T_C est accompagnée d'une réduction de l'effet magnétocalorique. Dans cette partie nous étudierons l'effet de substitution de Ni sur la structure, le magnétisme et l'EMC dans les alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ (x = 0, 0.02, 0.04, 0.06 et 0.1). La relation entre la nature de la transition et l'EMC sera également discutée.

IV.5.2. Analyses des propriétés structurales et magnétiques de $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$

Les échantillons $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ ont été préparés dans le four à arc. Pour homogénéiser les matériaux préparés, un traitement thermique à 800 °C pendant 200 h a été réalisé. La structure des alliages a été vérifiée par un diffractomètre type Siemens D5000 avec les radiations CoK_α. Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide du manomètre BS_2. Les diagrammes de rayons X montrent que les matériaux préparés cristallisent dans la structure cubique type $MgCu_2$ et que le paramètre de maille reste approximativement constant comme on peut le constater dans le tableau IV.3. Ceci est attribué au fait que le rayon atomique de Ni est proche de celui de Co.

La figure IV.14 montre l'aimantation en fonction de la température de tous les échantillons, mesurée dans un champ 0.1 T. A l'opposé de $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ et $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$, T_C diminue presque linéairement avec l'augmentation de la concentration de Ni. Comme indiqué sur la figure IV.14, la température de transition passe de 143 à 92 K en substituant 10 % de Co par Ni. Pour le composé $DyCo_2$, en accord avec les études précédentes, un changement brusque est observé au voisinage de la transition, dont le caractère est bien du premier ordre.

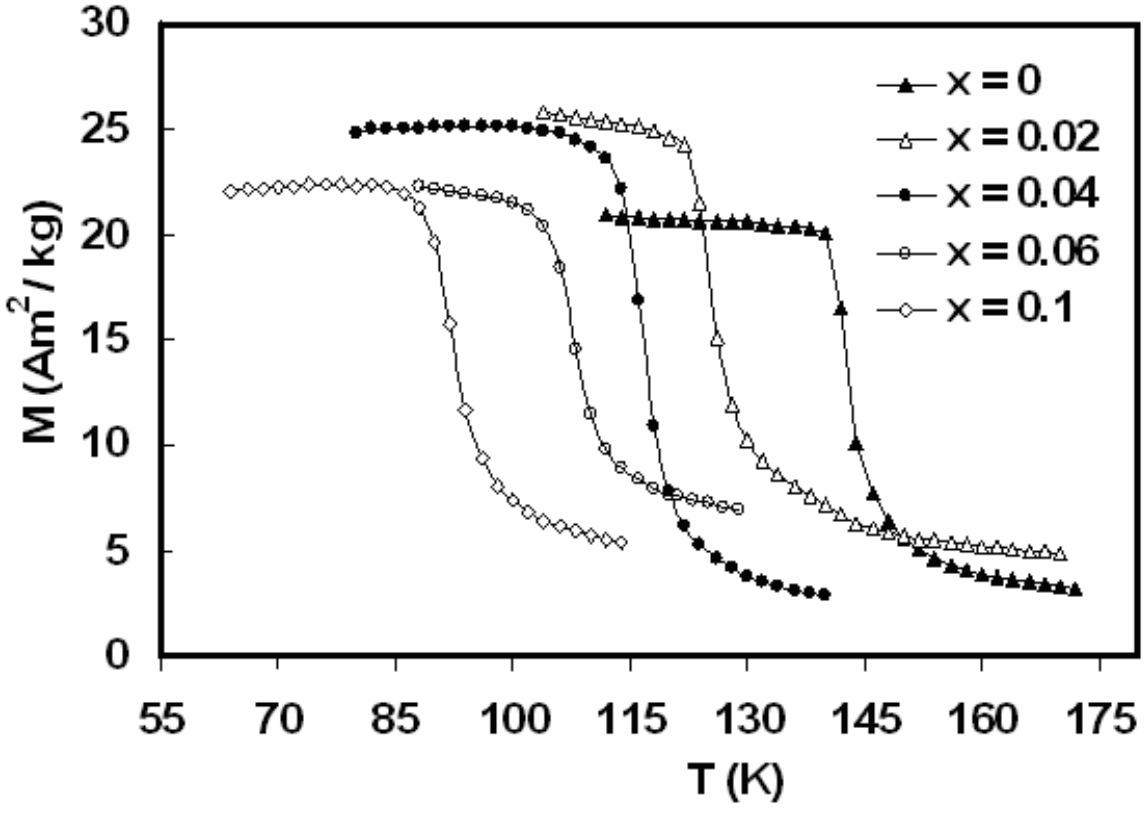


Figure IV.14. Evolution de l'aimantation en fonction de la température dans $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ sous un champ de 0.1 T.

IV.5.3. Analyse de la transition dans les alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ par le modèle de Landau et les tracés d'Arrott

La nature de la transition peut être analysée en utilisant le modèle d'Inoue-Shimizu [4] inspiré de la théorie de Landau. Ainsi l'analyse des paramètres de Landau a (*T*) et b (*T*) nous a permis de déterminer la température de Curie et la nature de la transition magnétique. A titre d'exemple, la figure IV.15 montre les paramètres de Landau a (*T*), b (*T*) et c (*T*) pour le composé $Dy(Co_{0.96}Ni_{0.04})_2$. On constate que a (*T*) est positif avec un minimum à T_C et b (T_C) est négatif indiquant ainsi que la transition magnétique est du premier ordre. Comme présenté dans le tableau IV.3, la température de Curie T_{C1} déduite des mesures magnétiques est en très bon accord avec celle obtenue à partir du modèle de Landau (T_{C2}). Le paramètre b (T_C) de tous les échantillons est négatif. Ceci, montre que la transition magnétique dans les alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ avec $0 \leq x \leq 0.1$ est du premier ordre. Pour x = 0.06 et 0.1, les valeurs de b (T_C) sont très proches de 0 montrant ainsi que la transition dans ces deux alliages est plus proche d'une transition du second ordre.

La transition du premier ordre observée dans les alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ est confirmée par les tracés d'Arrott présentés dans la figure IV.16. Comme on peut le remarquer sur cette figure, le métamagnétisme est clairement mis en évidence par ces tracés dans la série $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$, tels que les tracés d'Arrott présentant tous un point d'inflexion au voisinage de la transition. A noter que Wada et al [50, 51] ont montré que la transition de premier ordre dans $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ et $Ho(Co_{1-x}Ni_x)_2$ est maintenue jusqu'à x = 0.05. Pour $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ la transition du premier ordre est maintenue jusqu'à 10 % de Ni comme cela a été montré par le modèle de Landau et les tracés d'Arrott de la figure IV.16. En outre, les calculs de Khmelevskyi et Mohn [52] ont montré que pour les RCo_2, la transition magnétique est du second ordre quand le paramètre de maille dépasse une valeur critique estimée à 7.22 Å. En effet dans ce cas, le sous réseau du cobalt présente un moment magnétique permanent. Par ailleurs, pour un paramètre de maille compris entre 7.05 et 7.22 Å, le cobalt est non magnétique mais un moment peut être stabilisé par le champ moléculaire de la terre rare et/ou le champ magnétique appliqué conduisant ainsi à une transition du premier ordre. Pour un paramètre de maille inférieur à 7.05 Å, le cobalt reste non magnétique quelque soit le champ.

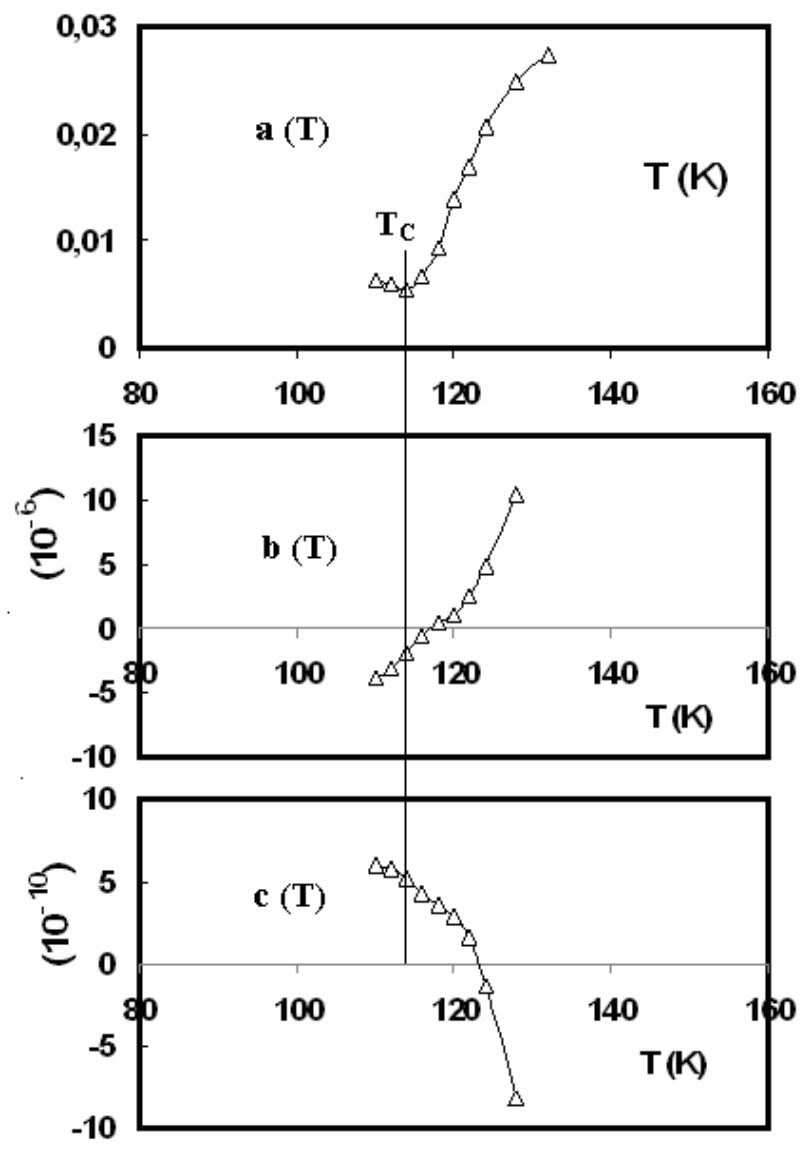


Figure IV.15. Paramètres de Landau en fonction de la température pour composé $Dy(Co_{0.96}Ni_{0.04})_2$.

L'importance du paramètre de maille dans la détermination des propriétés magnétiques de la famille RCo_2 a aussi été signalée par Duc et al [53] en analysant les résultats expérimentaux des alliages (Nd, Dy)Co_2 et (Nd, Pr)Co_2. Ils ont également introduit une valeur critique pour le paramètre de maille égale à 7.275 Å, à partir de laquelle b (T_C) change de signe. Ceci dans le but d'expliquer le changement de la nature de la transition attribué à la substitution de Nd par Dy et Pr. Ainsi, il existe une corrélation importante entre le paramètre de maille et l'état magnétique du cobalt. Des études très récentes sur l'effet magnétocalorique et la magnétorésistance semblent

s'accorder sur 7.22 Å comme valeur critique pour l'apparition du métamagnétisme et par conséquent une transition de premier ordre dans les RCo_2. Dans notre cas, le paramètre de maille des matériaux étudiés est situé dans la gamme 7.05 – 7.22 Å, ce qui est en très bon accord avec les prévisions de Khmelevskyi et Mohn [52].

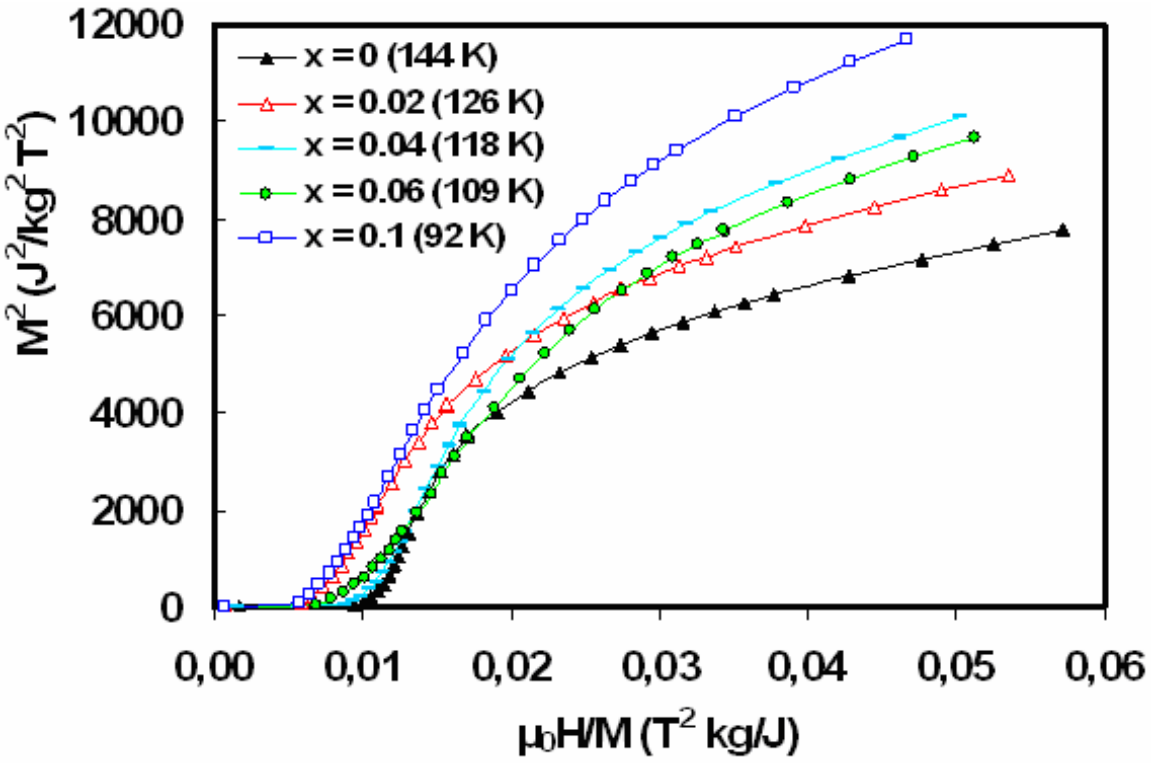


Figure IV.16. Tracés d'Arrott de $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ au voisinage de la transition.

IV.5.4. Performances magnétocaloriques des alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$

La figure IV.17, montre l'évolution de la variation d'entropie en fonction de la température, et sous différents champs magnétiques que nous avons mesurées dans $DyCo_2$. -ΔS augmente brusquement juste en dessous de T_C et présente une grande valeur de l'EMC mais sur une gamme de température relativement petite, i.e. là où la transition vers l'état magnétique du cobalt a eu lieu. A T_C = 143 K, pour un champ magnétique variant de 0 à 1, 0 à 2 et 0 à 5, -ΔS est égale à 6, 8 et 11.5 J/kgK respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles rapportées dans la littérature [43]. Comme les composés $ErCo_2$ et $HoCo_2$, l'importance de l'EMC dans $DyCo_2$ est

attribuée à la nature de la transition. En outre, la transition du premier ordre observée dans ce matériau est accompagnée d'un changement structural, ce qui contribue à l'augmentation de ΔS. La valeur de ΔS dans le cas de $DyCo_2$ est plus faible que dans $HoCo_2$ et $ErCo_2$ (23 (81 K) et 32 J/kgK (37 K)) sous 5 T, respectivement [54]. Ceci peut être attribué aux fluctuations de spins. L'impact de la substitution de Co par Ni sur la variation d'entropie est donné sur la figure IV.18 pour un champ magnétique variant de 0 à 5 T. Les valeurs maximales de -ΔS pour tous les échantillons au voisinage de leurs points de Curie sont reportées dans le tableau IV.3. L'EMC géant observé dans ces alliages est attribué essentiellement au changement important de l'aimantation au voisinage de T_C comme conséquence directe du métamagnétisme. Des études récentes montrent que la substitution de Co par Ga, Al, Si et Fe dans $DyCo_2$ [45-49] augmente la température de Curie mais dégrade rapidement les performances magnétocaloriques.

Les résultats obtenus montrent que la substitution de Co par Ni est un très bon moyen pour élargir la gamme de réfrigération sans affecter l'EMC dans les RCo_2. De plus, comme on peut le constater sur la figure IV.19, la capacité frigorifique s'améliore avec l'augmentation du taux de Ni. Sous un champ de 5 T, la RCP (S) passe de 288 à 344 J/kg pour un x variant de 0 à 0.1, des valeurs comparables à celle de $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ (390 J/kg) [29].

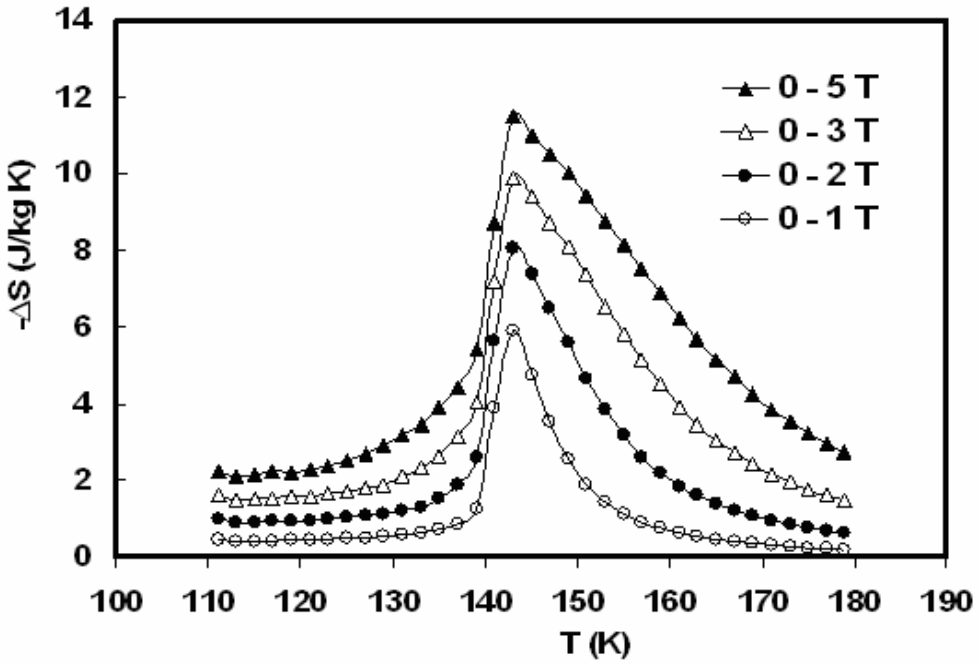


Figure IV.17. Variation d'entropie en fonction de la température pour $DyCo_2$ sous différents champs magnétiques.

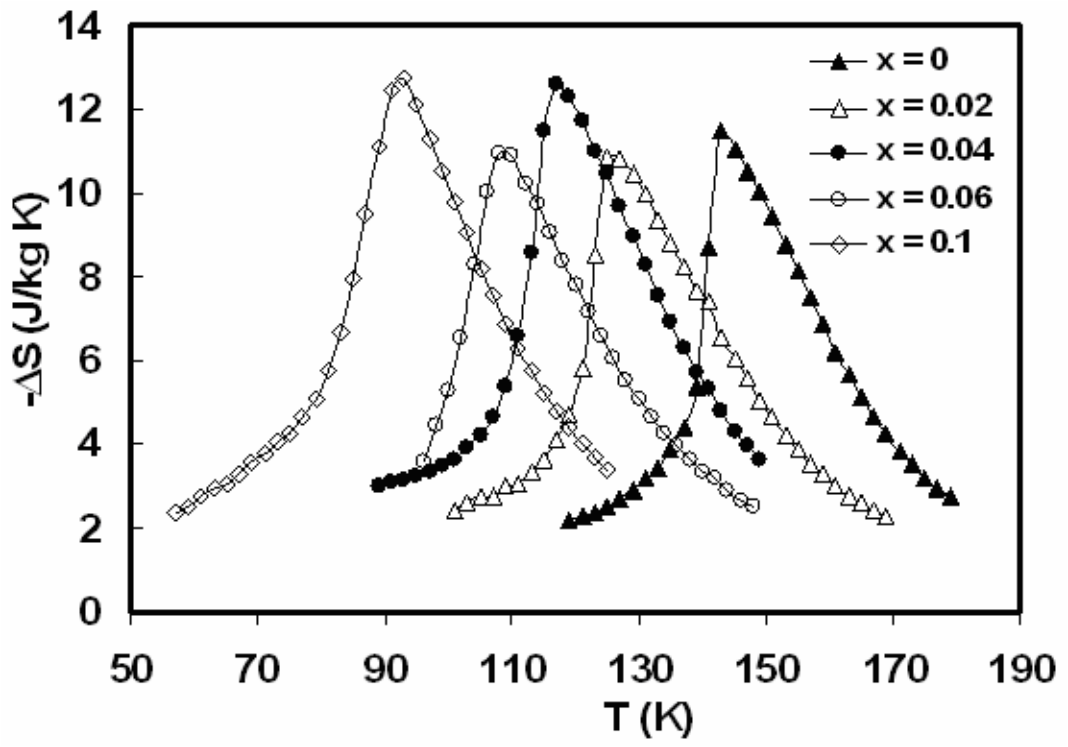


Figure IV.18. Variation d'entropie dans la série $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ sous un champ de 5 T.

Composé	a (Å)	T_{C1}(K)	T_{C2}(K)	μ_0H (T)	-ΔS_{max}(J/kg K)	RCP(S) (J/kg)
$DyCo_2$	7.1796	143	140	2/5	8/11.5	96/288
$Dy(Co_{0.98}Ni_{0.02})_2$	7.1810	126	124	2/5	7.5/11	100/304
$Dy(Co_{0.96}Ni_{0.04})_2$	7.1758	116	114	2/5	8.5/12.5	126/327
$Dy(Co_{0.94}Ni_{0.06})_2$	7.1777	108	107	2/5	7/11	111/308
$Dy(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2$	7.1756	92	90	2/5	7.5/12.7	129/344

Tableau IV.3. Paramètre de maille, température de Curie et la nature, ΔS_{max} et RCP (S) de $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$. T_{C1} et T_{C2}, représentent respectivement les températures de Curie déterminées à partir des mesures magnétiques et du modèle de Landau.

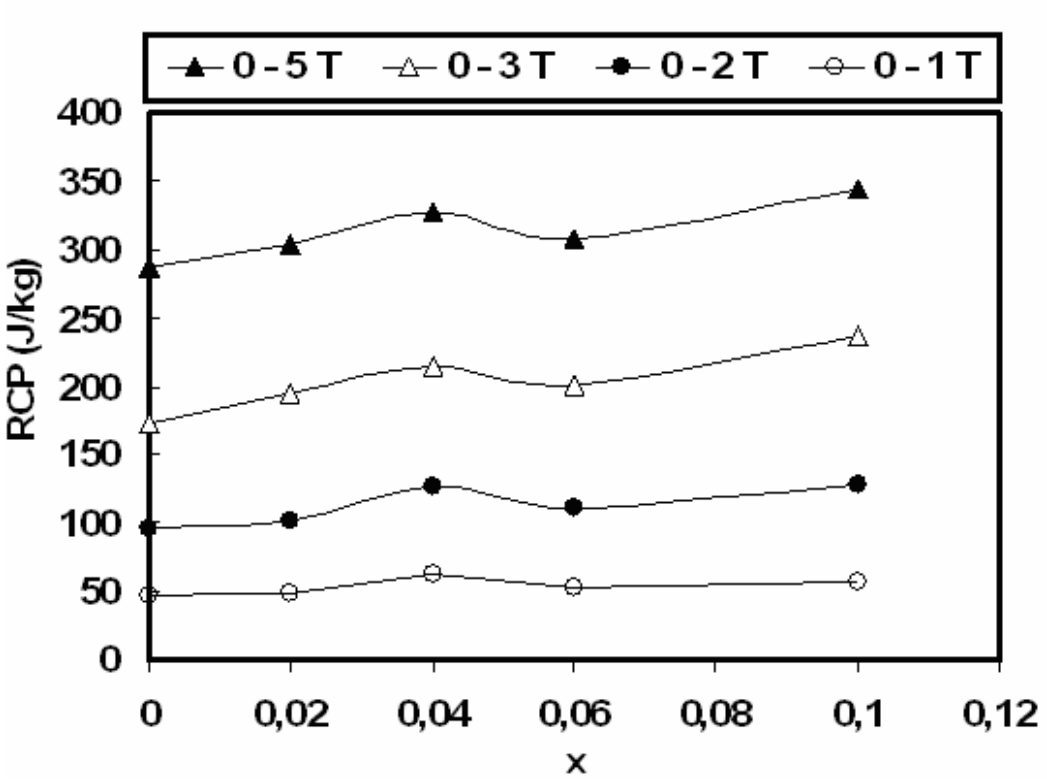


Figure IV.19. Evolution de la capacité frigorifique relative de $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ en fonction de la concentration de Ni sous différents champ magnétiques.

IV.5.5. Conclusion

Les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques des alliages $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ ont été étudiées. La substitution de Co par 10 % de Ni conduit à une diminution de la température de Curie de 143 à 92 K. Les tracés d'Arrott et la théorie de Landau ont montré que la transition reste du premier ordre jusqu'à 10 % de Ni. En outre, l'effet magnétocalorique reste approximativement constant avec la substitution de Co par Ni à l'opposé des alliages $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ et $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ déjà étudiés dans ce chapitre. En revanche, une amélioration de la capacité frigorifique de $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ avec le taux de Ni a été constatée. Ce résultat montre que les matériaux $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ peuvent être de très bons candidats pour la réfrigération magnétique en dessous de 143 K.

IV.6. Alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$: entre expérience et théorie

IV.6.1. Introduction

Dans les parties précédentes, nous avons étudié les propriétés magnétocaloriques des alliages à base de $HoCo_2$ et $DyCo_2$ à savoir $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ et $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$. Un autre matériau de type RCo_2 possède un potentiel magnétocalorique très important. Il s'agit de $ErCo_2$. Cet alliage présente un point de curie au voisinage de 37 K. Plusieurs études ont été réalisées sur les alliages à base de $ErCo_2$ [21,22, 23, 24]. Parmi elles, le calcul théorique de l'effet magnétocalorique dans les alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ a été développé par Oliveira et al [25]. Plusieurs modèles ont été utilisés pour calculer l'EMC dans les matériaux magnétiques. L'approximation du champ moléculaire de Weiss peut être utilisée (voir chapitre III) dans le cas des matériaux à base de terres rares dont les moments magnétiques sont localisés. Pour les matériaux dont la transition magnétique est du premier ordre, le modèle de Bean-Rodbell peut être utilisé. Ce modèle a été développé en particulier pour expliquer la nature de la transition magnétique dans MnAs. Dans le chapitre VII, nous avons généralisé ce modèle pour calculer l'effet magnétocalorique des matériaux de type MnAs.

Pour calculer l'effet magnétocalorique dans les composés $Er_{1-x}Dy_xCo_2$, Oliveira et al [25] ont développé un modèle théorique dans lequel les spins localisés des terres rares sont traités de manière quantique alors que le magnétisme des électrons itinérant est traité de manière phénoménologique. Ils ont également utilisé l'approximation du champ moléculaire pour traiter les interactions d'échange. Le désordre induit par l'introduction de Dy est traité dans le cadre de l'approximation du cristal virtuel. Après avoir déterminé les différents paramètres du modèle, Oliveira et al ont calculé la variation d'entropie et de la température adiabatique dans les alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ en fonction de la température et sous un champ de 6 T. Enfin, ils ont proposé un matériau composite en vue d'une utilisation éventuelle dans un cycle d'Ericsson.

Oliveira et al [25] ont comparé la théorie et l'expérience uniquement pour le composé $ErCo_2$ et sous un champ de 6 T comme le montre la figure IV.20. Nous avons donc décidé de tester la validité de ce modèle en effectuant une étude expérimentale des alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$. (avec x = 0, 0.2, 0.6, 0.8 et 1). Après avoir élaboré ces matériaux nous avons procédé à leur

caractérisation structurale, magnétique et magnétocalorique. A la fin de cette partie nous présenterons une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus et les calculs théoriques développés par Oliveira et al [25]

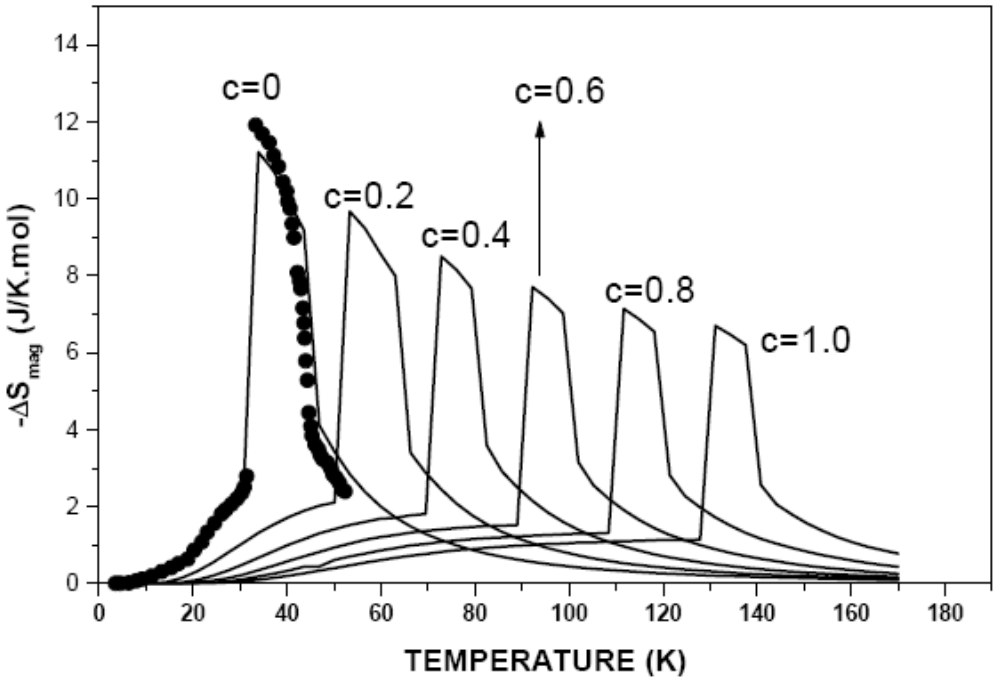


Figure IV.20. Variation d'entropie en fonction de la température sous un champ de 6 T, calculée par Oliveira et al [25] dans $Er_{1-x}Dy_xCo_2$.

IV.6.2. Etude structurale et magnétique des alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$

L'observation des courbes de diffraction fait apparaître que les échantillons cristallisent dans la structure cubique faces centrées type $MgCu_2$. Les pics de diffraction se déplacent vers les faibles valeurs d'angle avec l'augmentation de la concentration de Dy indiquant ainsi l'expansion de la maille cristalline. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la quantité de Dy est donnée sur la figure IV.21. La variation presque linéaire du paramètre de maille en fonction de x confirme cette expansion du volume de la maille qui est attribuée au fait que le rayon atomique de Dy (1.752 Å) est plus grand que celui de Er (1.734 Å).

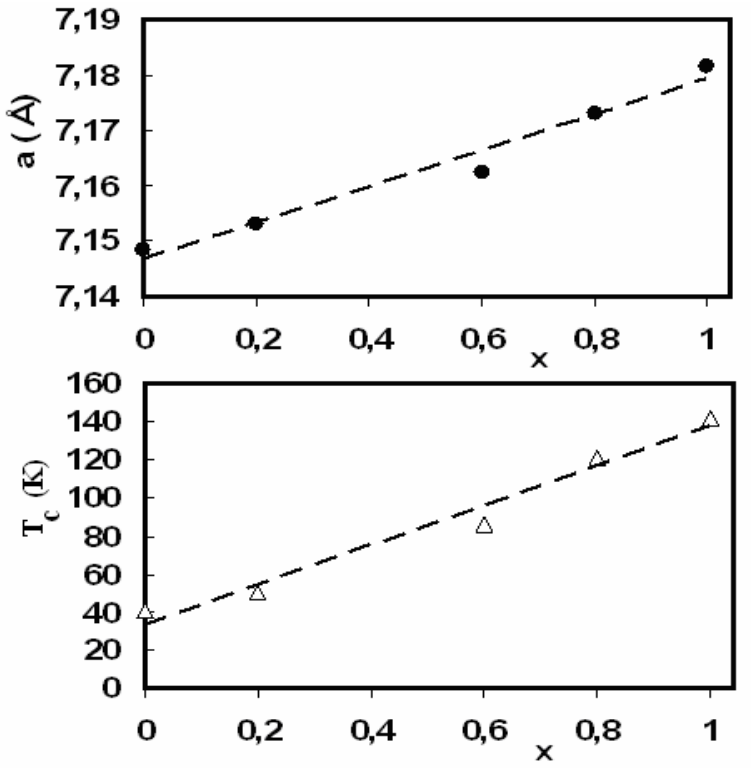


Figure IV.21. Evolutions du paramètre de maille et de la température de Curie en fonction de la concentration de Dy dans $Er_{1-x}Dy_xCo_2$.

Pour déterminer le point de Curie de chaque alliage, des mesures thermomagnétiques ont été réalisées sur une plage de température comprise entre 5 et 180 K, avec un pas de 5 K et sous un champ magnétique de 0.1 T. Les mesures obtenues sont présentées sur la figure IV.22. Elles montrent des transitions magnétiques ferro-parra avec des changements d'aimantation brutaux caractéristiques des transitions du premier ordre. On observe ensuite que lorsque l'on augmente la concentration de Dy de 0 à 1, la température de transition passe de 40 à 146 K. Ces valeurs de T_C sont en très bon accord avec celles rapportées par Gschneider et al [56] (37 et 142 K). L'évolution de la température de Curie en fonction de x est aussi donnée sur la figure IV.21. L'augmentation de la concentration en Dy n'affecte pas la nature de la transition magnétique qui reste toujours du premier ordre. A noter que les paramètres de maille de nos alliages sont compris entre 7.05 et 7.22 Å, la limite critique fixée par Khmelevskyi et Mohn [52] pour l'existence d'une transition premier ordre. Le paramètre de maille et la température de Curie des matériaux $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ sont donnés dans le tableau IV.4.

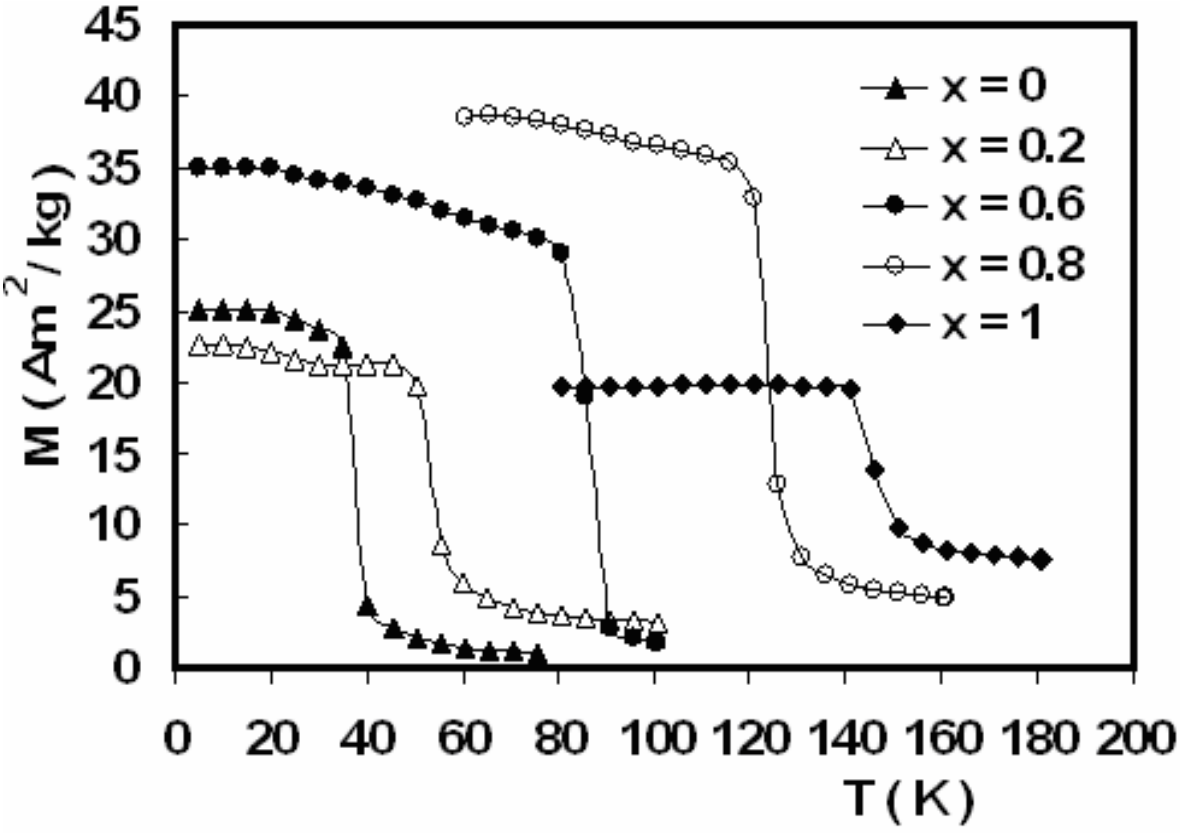


Figure IV.22. Courbes thermomagnétiques sous 0.1 T pour $Er_{1-x}Dy_xCo_2$.

IV.6.3. Effet magnétocalorique dans les alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$

L'effet magnétocalorique de ces alliages représenté par la variation d'entropie isotherme a été déterminé à partir des mesures magnétiques M (H, T). La figure 23 montre les isothermes de l'aimantation de l'alliage $ErCo_2$. D'après cette même figure, ce composé présente un comportement ferromagnétique en dessous de la température de Curie 40 K et un comportement paramagnétique au-delà de T_C. On remarque également une forte variation de l'aimantation au voisinage de la transition. En outre, un comportement métamagnétique est observé juste au dessus de T_C.

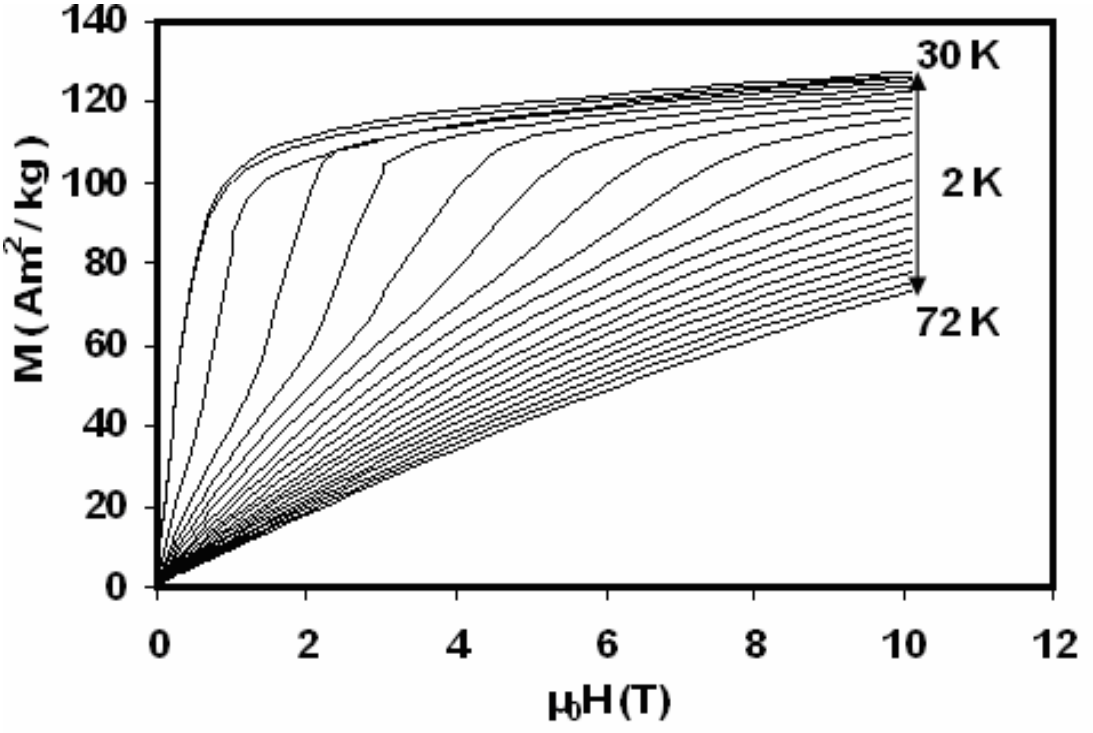


Figure IV.23. Isothermes de l'aimantation du composé $ErCo_2$.

L'évolution de la variation d'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques pour tous les alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ avec x = 0, 0.2, 0.6, 0.8 et 1 est présentée sur les figures IV.24 et 25. Les valeurs maximales de -ΔS de tous les échantillons pour un champ variant de 0 à 3 T et de 0 à 5 T sont reportés sur le tableau IV.4. La forte variation d'entropie pour les faibles valeurs de x est due à la nature de transition magnétique qualifiée de premier ordre. Cette affirmation est confortée par la relation de Maxwell qui montre que plus cette variation d'aimantation est importante, plus l'effet magnétocalorique résultant sera grand. La variation d'entropie diminue lorsque la concentration de Dy augmente. Cette diminution n'est pas due au changement de la nature de la transition qui reste toujours de premier ordre, mais plutôt à la brutalité de la transition qui devient moins importante. En dépit de la diminution de l'effet magnétocalorique lorsque la concentration en Dy augmente, même la plus faible valeur de -ΔS des matériaux $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ i.e. $DyCo_2$ (9.8 J/kgK pour 5 T) est de l'ordre de grandeur de celle du gadolinium (~ 9.8 J/kgK).

La figure IV.26 montre la variation de la capacité frigorifique relative en fonction de la concentration de Dy sous différents champs magnétiques. On remarque que la RCP (S) reste

approximativement constante jusqu'à 80 % de Dy. Pour x = 0, la capacité frigorifique relative est égale à 350 J/kg , ce qui est comparable avec les valeurs obtenues dans les composés $HoCo_2$ et $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ (390 J/kg) au voisinage de 80 et 300 K respectivement. Sous un champ magnétique de 5 T, la RCP(S) reste pratiquement constante entre x = 0 et 0.8 et voisine de 300 J/kg. Ceci est très suffisant pour les applications de la réfrigération magnétique dans la gamme de température entre 40 – 150 K.

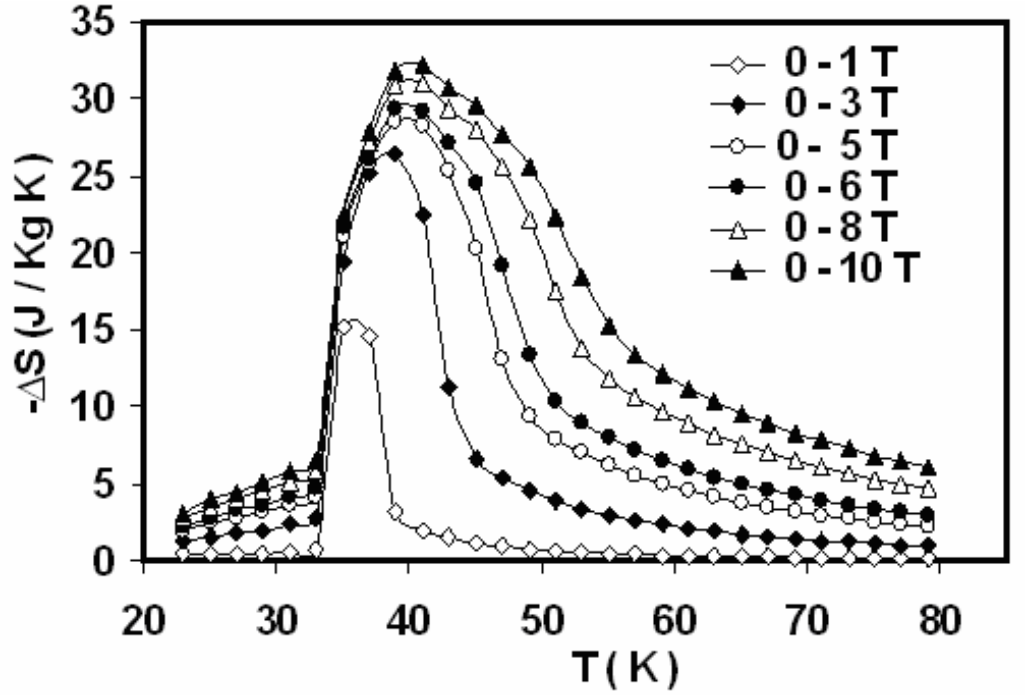


Figure IV.24. Variation d'entropie en fonction de la température dans le composé $ErCo_2$ sous différents champs magnétiques.

Composé	a (Å)	T_C (K)	μ_0H (T)	-ΔS_{max}(J/kg K)	RCP(S) (J/kg) (5 T)
$ErCo_2$	7.1484	40	3/5	26.5/28.5	342
$Er_{0.8}Dy_{0.2}Co_2$	7.1530	55	3/5	15.8/17.4	321
$Er_{0.4}Dy_{0.6}Co_2$	7.1623	86	3/5	15/16.8	283
$Er_{0.2}Dy_{0.8}Co_2$	7.1730	122	3/5	11/13	284
$DyCo_2$	7.1814	145	3/5	8/9.8	195

Tableau VI.4. Paramètre de maille, température de Curie, ΔS_{max} et RCP (S) de la série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$.

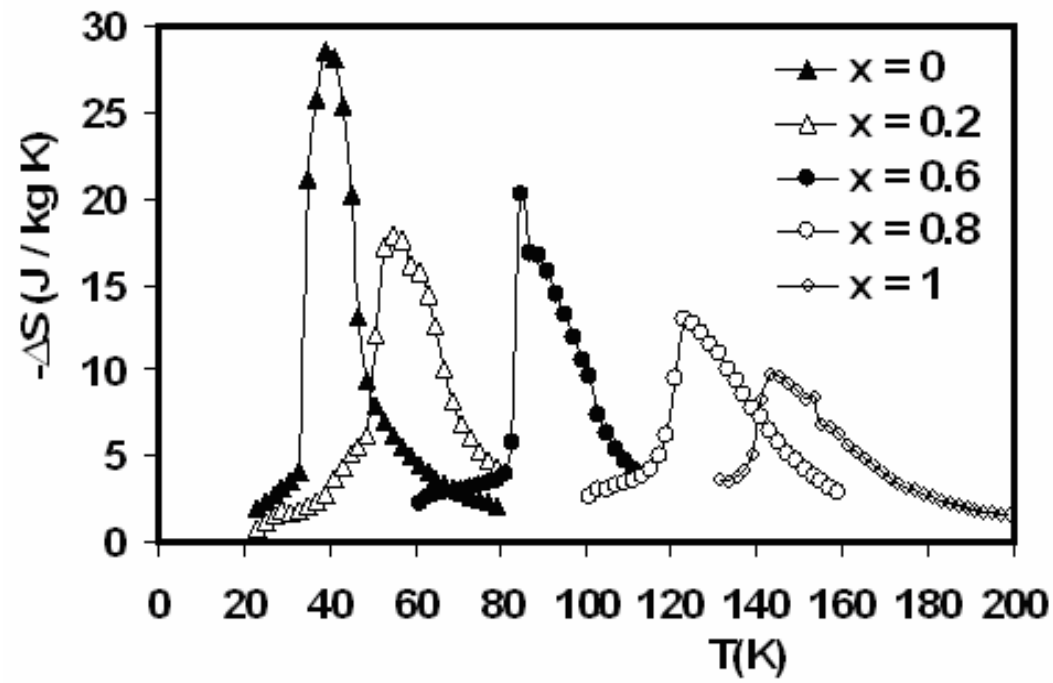


Figure IV.25. Variation d'entropie en fonction de la température dans la série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ sous un champ de 5 T.

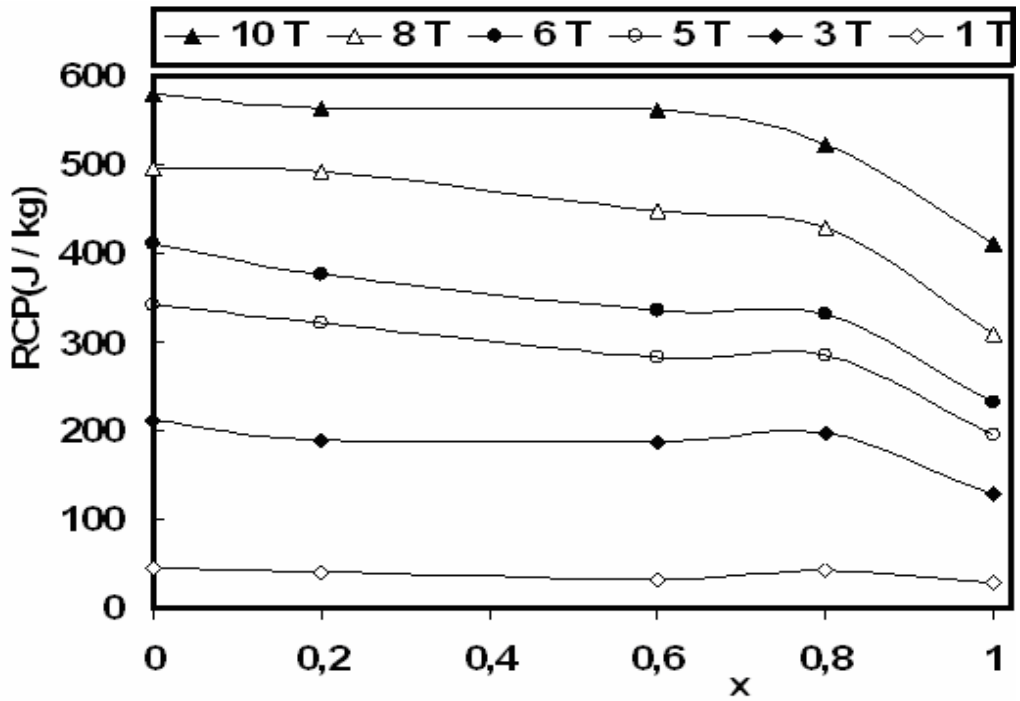


Figure IV.26. Evolution de la capacité frigorifique en fonction de la concentration de Dy dans les composés $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ sous différents champs magnétiques.

IV.6.4. Comparaison entre les EMC expérimentale et théorique

La figure IV.27 montre une étude comparative entre les variations d'entropie expérimentales obtenues pour $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ et les calculs théoriques développés par le groupe brésilien [25]. La comparaison entre les deux approches montre une grande différence entre l'expérience et la théorie qui dépasse parfois les 50 %, c'est le cas par exemple de $Er_{0.2}Dy_{0.8}Co_2$ et $DyCo_2$. La différence moyenne entre le calcul et l'expérience est presque de 10 J/kgK, ce qui est énorme. Ce grand écart peut être attribué essentiellement à la nature simpliste de ce modèle et aux différentes approximations faites sur plusieurs paramètres comme, le moment angulaire totale, la constante d'interaction d'échange et les approximations sur le champ cristallin. Il est donc nécessaire de développer un nouveau modèle plus réaliste pour les alliages à base de RCo_2. Un modèle théorique pour les R-Co_2 est en cours de développement dans notre équipe.

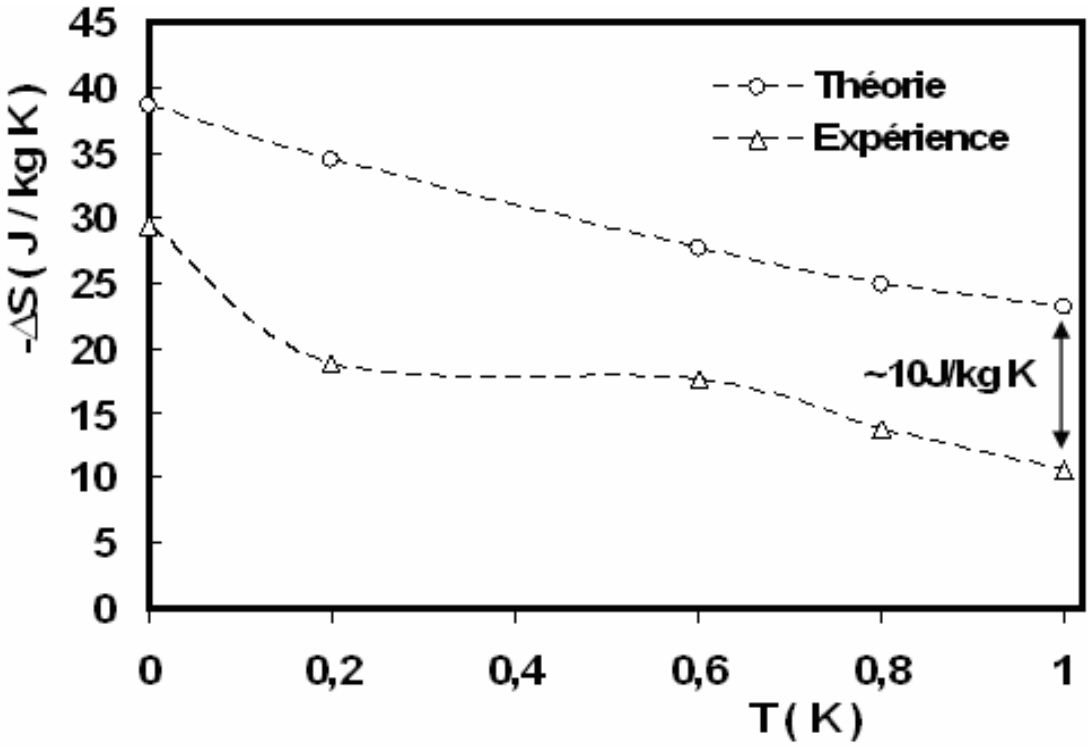


Figure IV.27. Comparaison entre ΔS expérimental (mesurée au labo) et théorique [25] de la série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ pour un champ variant de 6 T.

IV.6.5. Conclusion

Dans cette section du chapitre IV, nous avons étudié les différentes propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques des alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ afin de tester la validité des calculs théoriques développés par l'équipe Brésilienne d'Oliveira. Ainsi, nous avons élaboré et caractérisé la série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ avec x = 0, 0.2, 0.6, 0.8 et 1. La substitution de Er par Dy dans la formule $ErCo_2$, permet d'augmenter la température de Curie de 40 jusqu'à 146 K. Ces matériaux présentent un effet magnétocalorique géant au voisinage de leur point de Curie. Sous un champ magnétique variant de 5 T, la variation d'entropie est égale à 28.6 J/kgK (40 K) et 9.8 J/kgK (146 K) pour x = 0 et 1 respectivement. Même la plus faible valeur de $-\Delta S$ c'est le cas de $DyCo_2$ est presque équivalente à celle de Gd (9.8 J/kgK à 294 K). L'effet magnétocalorique géant observé dans cette série de matériaux est attribué à la transition magnéto-structurale qualifiée de premier ordre. En outre, la capacité frigorifique relative de ces alliages reste presque constante autour de 300 J/kg en particulier pour x compris entre 0.2 et 0.8.

Les calculs théoriques développés par Oliveira et al ne rendent pas compte des effets magnétocaloriques que nous avons mesurés dans la série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$. La comparaison entre l'expérience et la théorie montre un écart sur ΔS d'environ 10 J/kgK et qui peut dépasser parfois les 50 %. Une différence liée sans doute à la nature simpliste et aussi aux nombreuses approximations sur des paramètres intervenant dans ce modèle. En revanche, vues leurs propriétés magnétocaloriques importantes, les alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ sont de très bons candidats pour la réfrigération magnétique dans la gamme de température entre 40 et 146 K.

Références bibliographiques

[1] J.J.M. Franse and R.J. Radwanski, *Magnetic properties of RE 3d-TM intermetallics*, *Handbook of Magnetic materials*, Volume 7, chapter 5, page 405, North Holland, 1993.

[2] D. Bloch and R. Lemaire, *Phys. Rev. B*, 2 7 (1970) 2648.

[3] D. Bloch, D.M. Edwards, M. Shimizu and J. Voiron, *J. Phys. F: Met. Phys,* 5 (1975) 1217.

[4] J. Inoue and M. Shimizu, *J. Phys. F: Met. Phys*, 12 (1982) 1811.

[5] N.C. Koon and J.J. Rhyne, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 207.

[6] A. Castets, D. Gignoux, B. Hennion, *Phys. Rev. B*, 25 (1982) 337

[7] V.V. Aleksandryan, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, *Sov. Phys. Solid state*, 26(7) (1984) 1165.

[8] D. Gignoux, F. Givord, R. Perrier de la bathie, F. Sayetat, *J. Phys F*, 9 (1979) 763.

[9] Y. Berthier, D. Gignoux, R. Kuentzler, A. Tari, *J. Magn. Magn. Mat*, 54-57 (1986) 479.

[10] N.H. Duc, *Phys. Statu. Solidi B*, 164 (1991) 545.

[11] R.Z. Levitin and A.S. Markosyan, *J. Magn, Magn. Mat*, 84 (1990) 247.

[12] G. Aubert, D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire and B. Michelutti, *Solid State Commun*, 25 (1978) 85.

[13] A. P. Guimaraes, K. M. B. Alves and E. Gratz, *J. Appl. Phys*, 61 (1987) 3985.

[14] S.A. Nikitin and A.M. Tishin, *Cryogenics*, 31 (1991) 166.

[15] J. Voiron, A. Breton and J. Chaussy, *Phys. Lett. A*, 50 (1974) 17.

[16] M. Foldeaki, A. Giguère, R. Chahine and T. K. Bose*, Adv. Cryog. Eng*, 43 (1998) 1533.

[17] A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Résultats non publiés.

[18] H. Wada, Y. Tanabe, M. Shiga, H. Sugawara and H. Sato, *J. Alloys Compd*, 316 (2001) 245.

[19] D.H. Wang, H.D. Liu, S.L. Tang, T. Tang, J.F. Wen and Y.W. Du, *Solid State Commun*, 121 (2002) 199.

[20] Dunhui Wang, Haidong Liu, Shaolong Tang, Sen Yang, Songling Huang and Youwei Du, *Phys. Lett. A*, 297 (2002) 247.

[21] X.B. Liu, Z. Altounian, *J. Magn. Magn. Mater*, 292 (2005) 83.

[22] D. Vasylyev, J. Prokleska, J. Sebek, V. Sechovsky, *J. Alloys Compds*, 394 (2005) 96.

[23] A. M. Gomes, M. S. Reis, I. S. Oliveira, A. P. Guimaraes, A. Y. Takeuchi, *J. Magn. Magn. Mater*, 242–245 (2002) 870.

[24] H. Wada, Y. Tanabe, M. Shiga, H. Sugawara, H. Sato, *J. Alloys. Compds*, 316 (2001) 245.

[25] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, *J. Magn. Magn. Mater*, 264 (2003) 55.

[26] P.E. Brommer, *Physica B*, 154 (1989) 197.

[27] N.H. Duc, T.D. Hien, P.P. Mai, N.H.K. Ngan, P.E. Brommer, J.J.M. Franse, *Physica B*, 160 (1989) 199.

[28] J. Herrero-Albillos, F. Bartolome, L.M. Garcia, F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 134410.

[39] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, *Nature*, 415 **(**2002) 150.

[30] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo and H. Yayama, *J. Appl. Phys*, 62 (1987) 3873.

[31] A. Troper, P.J. von Rande and N.A. de Oliveira, *J. Magn. Magn. Mater,* 272–276 (2004) 583.

[32] N.H. Duc, D.T.K. Anh and P.E. Brommer, *Physica B*, 319 (2002) 1.

[33] N.K. Singh, S.K. Tripathy, D. Banerjee, C.V. Tomy, K.G. Suresh and A.K. Nigam, *J. Appl. Phys*, 95 (2004) 6678.

[34] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke and A. Troper, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 064421.

[35] S.Yu. Dan'kov, V.V. Ivtchenko, A.M. Tishin, K.A. Gschneidner Jr and V.K. Pecharsky, *Adv. Cryog. Eng,* 46 **(**2000) 397.

[36] F.W. Wang, X.X. Zhang and F.X. Hu, *Appl. Phys. Lett,* 77 (2000) 1360.

[37] X. Bohigas, J. Tejada, F. Torres, J. I. Arnaudas, E. Joven and A. del Moral, *Appl. Phys. Lett*, 81 (2002) 2427.

[38] P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira, M.V.T. Costa, E.P. Nobrega, A. Caldas, I.G. de Oliveira, *J. Magn. Magn.Mater,* 226–230 (2001) 970.

[39] P.J. von Ranke, I.G. de Oliveira, A.P. Guimaraes and X.A. da Silva, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 447.

[40] A.L. Lima, I.S. Oliveira, A.M. Gomes and P.J. von Ranke, *Phys. Rev. B,* 65 (2002) 172411.

[41] P.J. von Ranke, E.P. Nobrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes and R.S. Sarthour, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 184406.

[42] P.J. von Ranke, D.F. Grangeia, A. Caldas and N.A. de Oliveira, *J. Appl. Phys,* 93 (2003) 4055.

[43] N.H. Duc, D.T. Kim Anh, P.E. Brommer, *Physica B*, 319 (2002) 1.

[44] Dunhui Wang , Haidong Liu, Shaolong Tang, Sen Yang, Songling Huang, Youwei Du, *J. Phys. Letts. A*, 297 (2002) 247.

[45] W.Q. Ao, J.Q. Li, F.S. Liu and Y.X. Jian, *Solid State Commun*, 141 (2007) 219.

[46] Haidong Liu, Dunhui Wang, Shaolong Tang, Qingqi Cao, Tao Tang, Benxi Gu and Youwei Du, *J. Alloys Compd*, 346 (2002) 314–319.

[47] D.H. Wang, H.D. Liu, S.L. Tang, T. Tang, J.F. Wen and Y.W. Du, *Solid State Commun*, 121 (2002) 199.

[48] K. Niraj Singh, K.G. Suresh, A.K. Nigam, *Solid State Commun*, 127 (2003) 373.

[49] Zhida Han, Zhenghe Hua, Dunhui Wang, Chengliang Zhang, Benxi Gu, Youwei Du, *J. Magn. Magn. Mater*, 302 (2006) 109.

[50] H. Wada, Y. Tanabe, M. Shiga, H. Sugawara and H. Sato, *J. Alloys Compd*, 316 (2001) 245.

[51] T. Tohei and H. Wada, *J. Magn. Magn. Mater*, 280 (2004) 101.

[52] S. Khmelevskyi, P. Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) 9453.

[53] N.H. Duc, P.E. Brommer and J.J.M. Franse, *Physica B*, 191 (1993) 239.

[54] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky and A.O. Tsokol1, *Rep. Prog. Phys.*, 68 (2005) 1479.

Chapitre V
Matériaux de type $LaFe_{13-x}Si_x$

V.1. Introduction

Les composés de type $LaFe_{13-x}M_x$ (M = Si, Al) sont connus depuis la fin des années soixante [1, 2] et leurs propriétés magnétiques ont été étudiées ultérieurement [3, 4]. Les composés de type $LaFe_{13-x}M_x$ présentent une structure cubique type $NaZn_{13}$ avec un paramètre de maille voisin de 11.5 Å. Pour certaines compositions, ces matériaux présentent une distorsion tétragonale. Palstra et al [3, 4], ont rapporté sur les propriétés magnétiques des systèmes $LaFe_{13-x}Si_x$ [3] et $LaFe_{13-x}Al_x$ [4]. Pour $LaFe_{13-x}Si_x$, la température de Curie passe 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 μ_B/Fe. Pour les composés $LaFe_{13-x}Al_x$, Palstra et al [4] ont observé que ce système présente un comportement antiferromagnétique à basses températures pour $x \geq 1.8$ sur lequel un champ magnétique inférieur ou égale à 1 T permet d'induire un comportement métamagnétique accompagné d'une large hysteresis. En 1999, Fujita et al [5] ont observé que le volume du composé $La(Fe_{11.44}Si_{1.56})$ change d'environ 1.5 % à la transition magnétique voisine de T_C = 195 K. Ce changement de paramètre de maille a été attribué à une transition métamagnétique liée aux électrons itinérants (IEM). Cette large variation de volume induit des caractéristiques magnétocaloriques remarquables. Hu et al [6] et Zhang et al [7] ont mesuré un effet magnétocalorique relativement faible respectivement pour les composés $La(Fe_{11.47}Co_{0.23}Al_{1.3})$ et $La(Fe_{10.6}Si_{2.4})$. Cependant, Hu et al [8] étaient les premiers à découvrir l'effet magnétocalorique géant dans les composés de base $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$. Ils ont noté une forte variation de l'entropie au voisinage de la transition magnétique. En effet, pour un champ magnétique variant de 0 à 5 T, ces auteurs ont rapporté une valeur de ΔS voisine de -20 J/kgK à T_C = 208 K. Ils ont également montré que la température d'ordre peut être augmentée par une plus large concentration de silicium. En revanche, cette augmentation de T_C est accompagnée par une forte diminution de l'effet magnétocalorique.

Les composés $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ présentent un effet magnétocalorique géant à basses températures généralement au voisinage de 200 K. Pour augmenter la gamme de réfrigération, des éléments interstitiels en particulier l'hydrogène peuvent être utilisés pour induire un effet magnéto-volumique et augmenter ainsi la température de transition au voisinage de l'ambiante. Dans ce cas la variation de l'entropie diminue très légèrement et la variation de la température adiabatique est améliorée d'une manière significative. L'hydruration des alliages $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ a

été réalisée dans un premier temps par Chen et al [9] sur $LaFe_{11.5}Si_{1.5}Hy$ puis ensuite par Fujita et al [10] et Fujieda et al [11]. Pour déterminer l'EMC, Chen et al [9] ont utilisé les mesures magnétiques pour justifier la variation d'entropie magnétique tandis que Fujita et al [10] ont utilisé les mesures directes et la détermination de la chaleur spécifique en fonction de la température et du champ. Les résultats rapportés par les deux groupes sont prometteurs et en très bon accord. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de la substitution du lanthane dans la formule $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ par d'autres éléments de terres rares comme l'erbium. Nous avons aussi étudié la substitution du fer par d'autres éléments de transitions comme le cobalt. Un matériau composite basé sur des composés à base de $La(Fe, Co)_{13-x}Si_x$ sera proposé pour des applications de la réfrigération magnétique entre 240 et 300 K. Une méthode numérique est utilisée pour déterminer les pourcentages massiques optimaux des différents constituants du composite. Enfin, nous présenteront différents résultats obtenus avec les hydrures, les carbures et les nitrures des composés $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$.

V.2. Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$

V.2.1. Introduction

Pour être utilisé dans les systèmes de refroidissement, un matériau magnétique doit posséder un effet magnétocalorique géant. Il est donc d'une grande importance d'avoir un composé avec une transition de premier ordre [12-16] ou bien ayant un moment magnétique très important. Les composés de type $NaZn_{13}$ sont intéressants, car ils contiennent beaucoup de fer, ils sont donc économiques et écologiques. Ces nouveaux composés sont d'excellents ferromagnétiques doux avec une aimantation à saturation très importante. Dans le but d'améliorer la température d'ordre, nous avons étudié l'effet de la substitution du lanthane par l'erbium dans $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$.

V.2.2. Elaboration des composés

Les composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ avec x = 0, 0.1 et 0.3 sont préparés par fusion à l'arc à partir des éléments La, Er, Fe et Si dont la pureté est supérieure à 99.9 %. Les éléments de départ

sont fondus sous une atmosphère d'argon. Après plusieurs fusions et afin d'assurer l'homogénéité, les lingots sont disposés dans un tube de silice sous vide et placés ensuite dans un four à 1050 °C pendant 15 jours. La procédure de préparations de ces composés est décrite en détail dans la référence [17]. Pour vérifier la structure cristalline, des analyses par diffraction X ont été réalisées en utilisant un diffractomètre Simens D5000 avec la radiation CuK_α. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur BS2 à l'Institut Néel.

V.2.3. Résultats et discussions

En analysant et comparant les diagrammes de rayons X obtenus, on remarque que tous les échantillons sont essentiellement monophasés cristallisant dans la structure cubique type $NaZn_{13}$ avec une impureté mineure de type α-Fe. Par exemple, la figure V.1 présente le diagramme de rayons X obtenu pour le composé $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$. Les paramètres de maille déterminés pour les composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ avec x = 0, 0.1 et 0.3 sont respectivement 11.468, 11.468 et 11.459. On remarque que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la concentration en erbium. Ceci s'explique par le fait que, le rayon atomique de l'erbium est inférieur à celui du lanthane. Tous les échantillons x = 0, 0.1 et 0.3 sont ferromagnétiques, la figure V.2 décrit l'aimantation M (T) des échantillons en fonction de la température dans un champ de 0.1 T. La température de transition de chaque échantillon a été déterminée à partir de ces courbes. Elle augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de l'erbium. T_C passe de 200 K pour x = 0 à 214 K pour x = 0.3. Cette augmentation de T_C est imputable aux renforcement des interactions d'échange entre les sous réseaux Er-Er et Er-Fe d'une part, et d'autre part à la contribution directe du moment magnétique de l'erbium, à la place du lanthane, non magnétique. En outre, dans les composés de type $NaZn_{13}$ où la densité de Fe est très large, le paramètre de maille, la température de Curie et l'EMC sont très sensibles à la composition, i.e. Si/Fe. En effet, le degré de polarisation du moment magnétique du fer dépend fortement de l'environnement atomique.

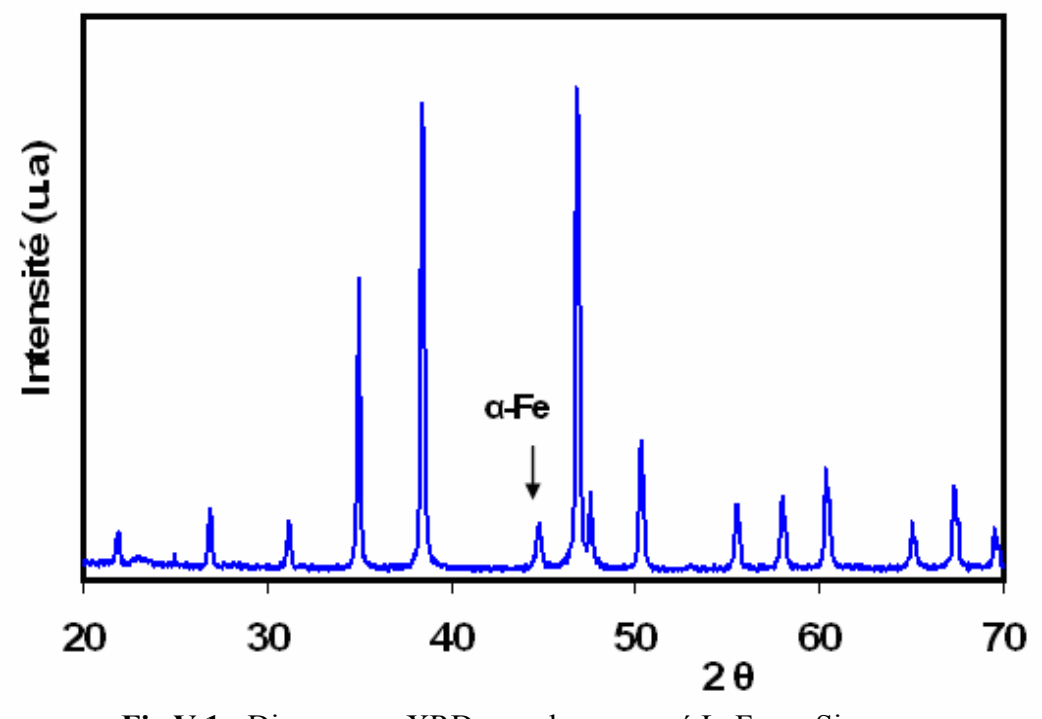


Fig.V.1 : Diagramme XRD pour le composé $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$.

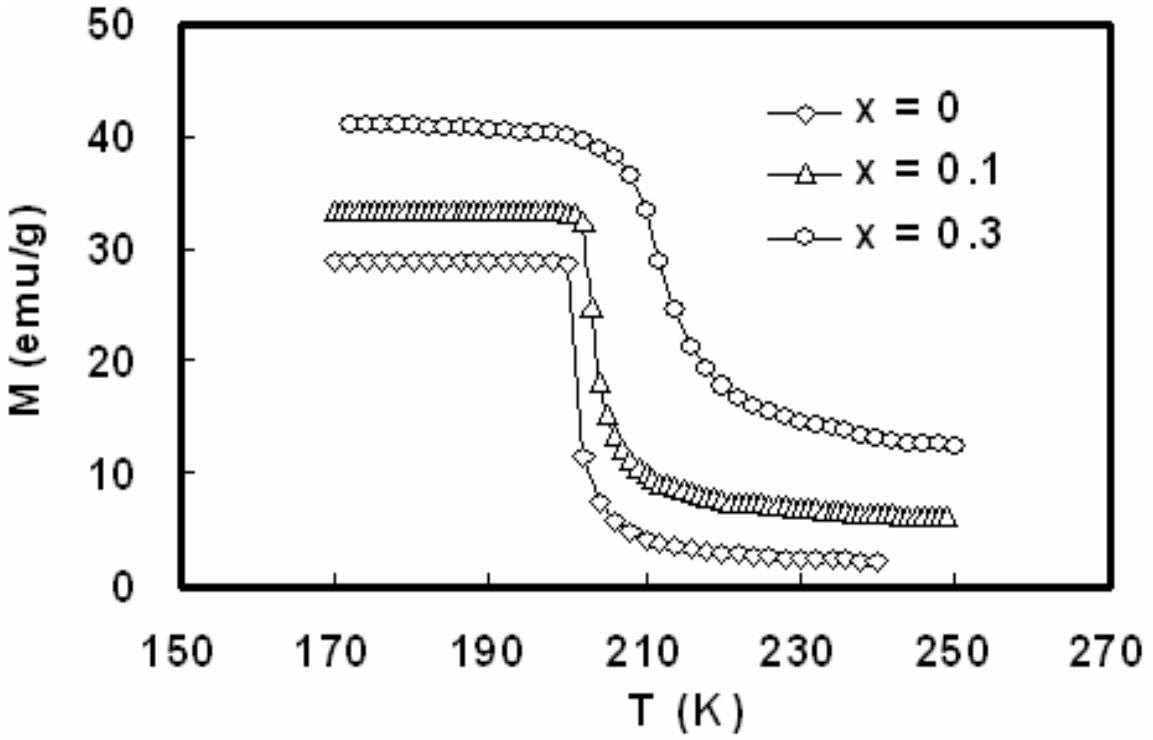


Fig.V.2 : Evolution de l'aimantation en fonction de la température pour les composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ sous un champ de 0.1 T

Ainsi la température de Curie du composé initial (x = 0) est de 200 K, légèrement supérieure à la valeur rapportée par Fujita et al [10] soit (195 K). Cette différence est imputable à l'existence d'une phase mineure (α-Fe). En effet, la substitution de La par Er déstabilise progressivement les phases 1-13 et augmente ainsi la concentration du fer alpha. Un résultat similaire a été observé dans le cas des alliages $La_{1-x}Nd_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ [18]. Ceci montre clairement l'impact de l'élément de terre rare sur l'évolution de T_C.

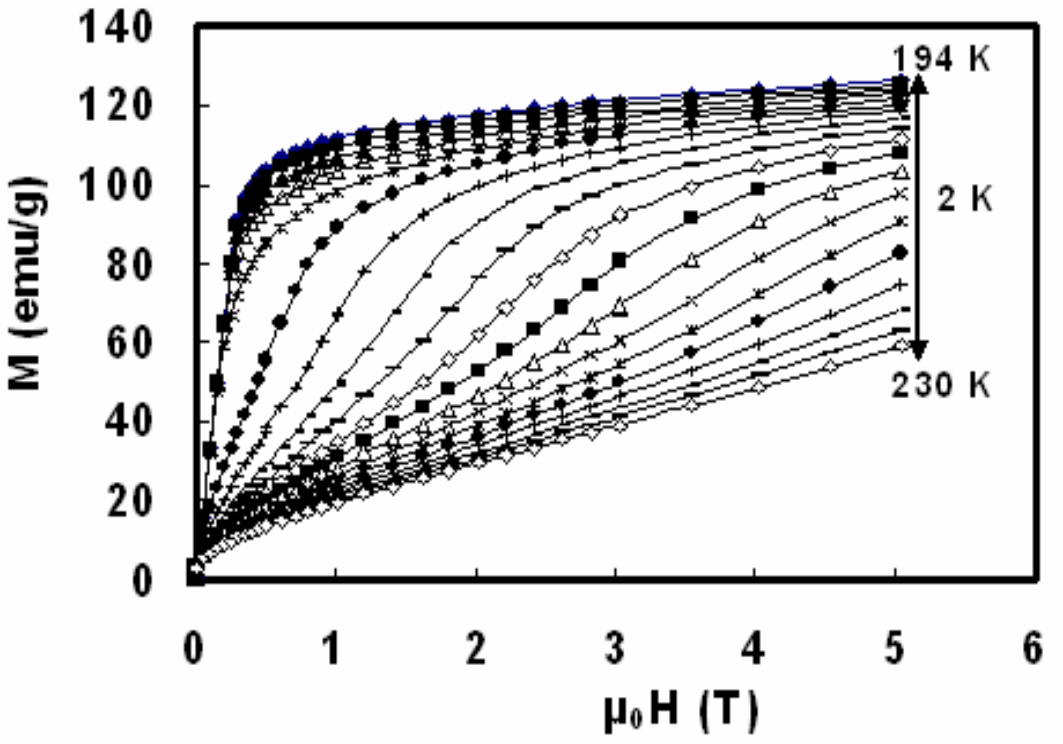


Fig.V.3 : Isothermes d'aimantation du composé $La_{0.9}Er_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$

Pour les faibles concentrations d'erbium (x = 0 et 0.1), les composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ présentent des transitions métamagnétiques dues au caractère instable de la polarisation magnétique des électrons 3d. Il s'agit de transitions magnétiques de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique sous l'application du champ magnétique au voisinage de T_C reflétant le changement de la densité d'état électronique (DOS) provoqué par un champ magnétique. La figure V.3 présente des isothermes d'aimantation de $La_{0.9}Er_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$, révélant le métamagnétisme du composé. La figure V.4 présente l'évolution du champ critique B_C (transition para-ferro) dans le cas des composés $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$ et $La_{0.9}Er_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ en fonction de la

température. Pour les deux composés, B_C dépend fortement de la température. Il augmente presque linéairement avec la température avec une pente de 0.21 T/K. En revanche, le métamagnétisme a complètement disparu dans le cas où x = 0.3.

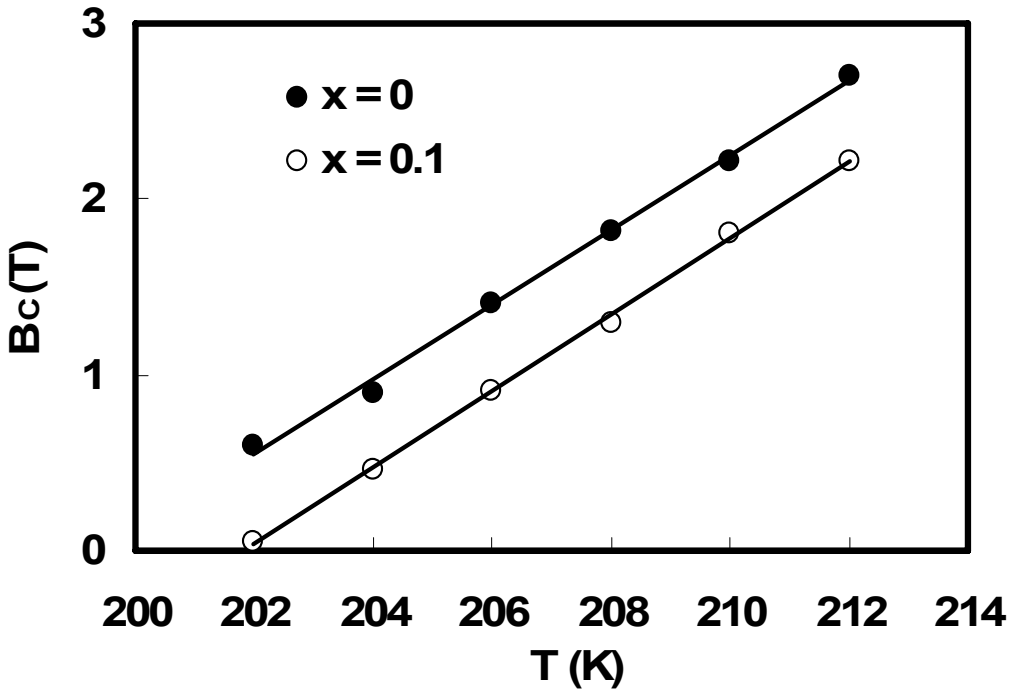


Fig.V.4 : Champ critique en fonction de la température pour $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$ et $La_{0.9}Er_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$.

L'effet magnétocalorique a été déterminé à partir des mesures magnétiques, en se basant sur la relation de Maxwell. La variation d'entropie pour les composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ (x = 0, 0.1 et 0.3) en fonction de la température sous un champ de 5 T est donnée sur la figure V.5. Pour un champ variant de 0 à 5 T, $-\Delta S$ vaut 21, 17.3 et 9.3 J/kgK pour x = 0, 0.1 et 0.3 respectivement. L'origine de l'important effet magnétocalorique observé spécialement pour x = 0 et 0.1 est attribuée au métamagnétisme lié à la transition magnétique de premier ordre. D'après la relation de Maxwell, la variation d'entropie est importante quand l'aimantation change rapidement au voisinage de la transition. En revanche, la valeur de $-\Delta S$ pour la composition x = 0.3 (9.3 J/kgK sous 5 T) est moins large par rapport aux composés avec x = 0 et 0.1. Cependant, elle reste d'amplitude comparable avec celle du gadolinium, le matériau de référence.

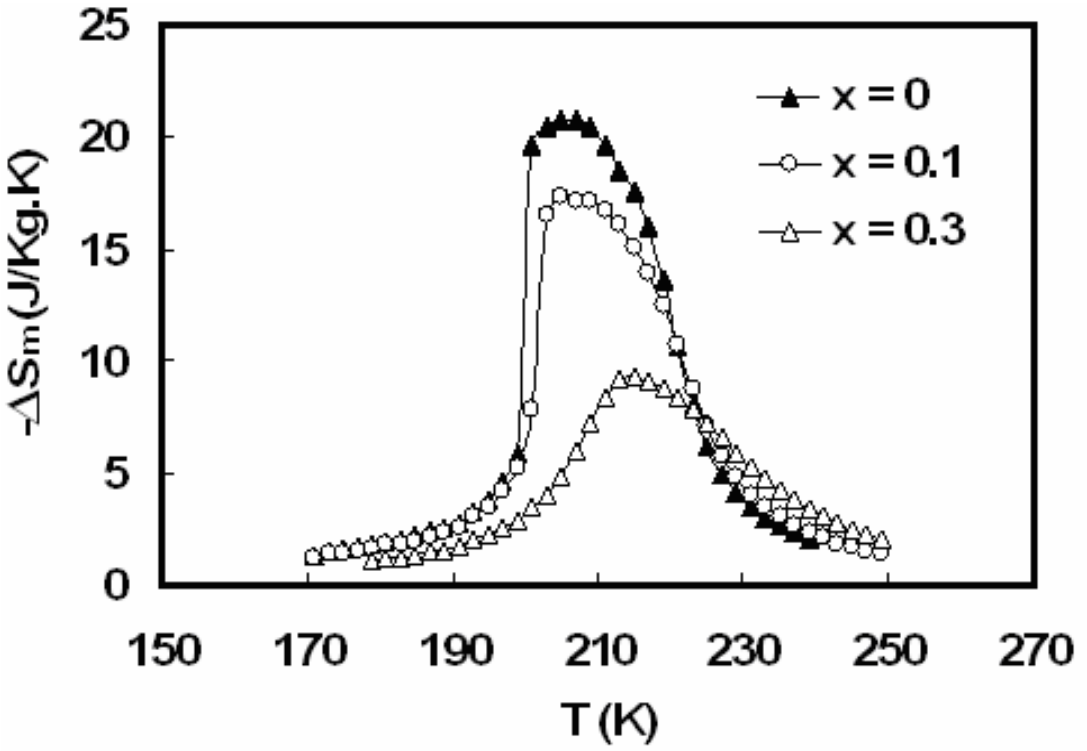


Fig.V.5 : Variation d'entropie en fonction de la température sous 5 T pour les composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$.

Comme on peut le remarquer sur la figure V.5, le pic de la variation d'entropie diminue avec l'augmentation de la concentration d'erbium. Ainsi la disparition du métamagnétisme conduit à une transition de second ordre et par conséquent un EMC moins élevé. Ce résultat peut être confirmé par les courbes d'Arrott présentées sur la figure V.6. L'apparition d'un point d'inflexion confirme l'existence d'une transition métamagnétique de l'état para à l'état ferro pour x = 0 et 0.1. En revanche, le caractère presque linéaire des courbes d'Arrott dans le cas de x = 0.3, montre que la transition magnétique est de second ordre. Comme conséquence directe du changement de phase magnétique, la capacité frigorifique relative diminue aussi avec l'augmentation de la concentration d'erbium. Sous un champ magnétique de 5 T, la capacité frigorifique est égale à 460, 360 et 280 J/kgK pour x = 0, 0.1 et 0.3 respectivement.

V.2.4. Conclusion

Nous avons étudié les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$. La structure cubique $NaZn_{13}$ est stabilisée jusqu'à x = 0.3. La température d'ordre augmente légèrement avec l'augmentation du taux d'erbium dans le matériau de départ. Elle passe de 200 à 214 K pour x variant de 0 à 0.3. Une large variation d'entropie est observée pour les faibles concentrations d'erbium (x = 0 et 0.1). Ceci est attribué à la nature de transition qualifiée de premier ordre dans les deux composés. En revanche, l'augmentation de la concentration en erbium affaiblie et supprime la transition de premier ordre observée pour x = 0 et 0.1. Le changement de la phase de transition a été confirmé par les courbes d'Arrott.

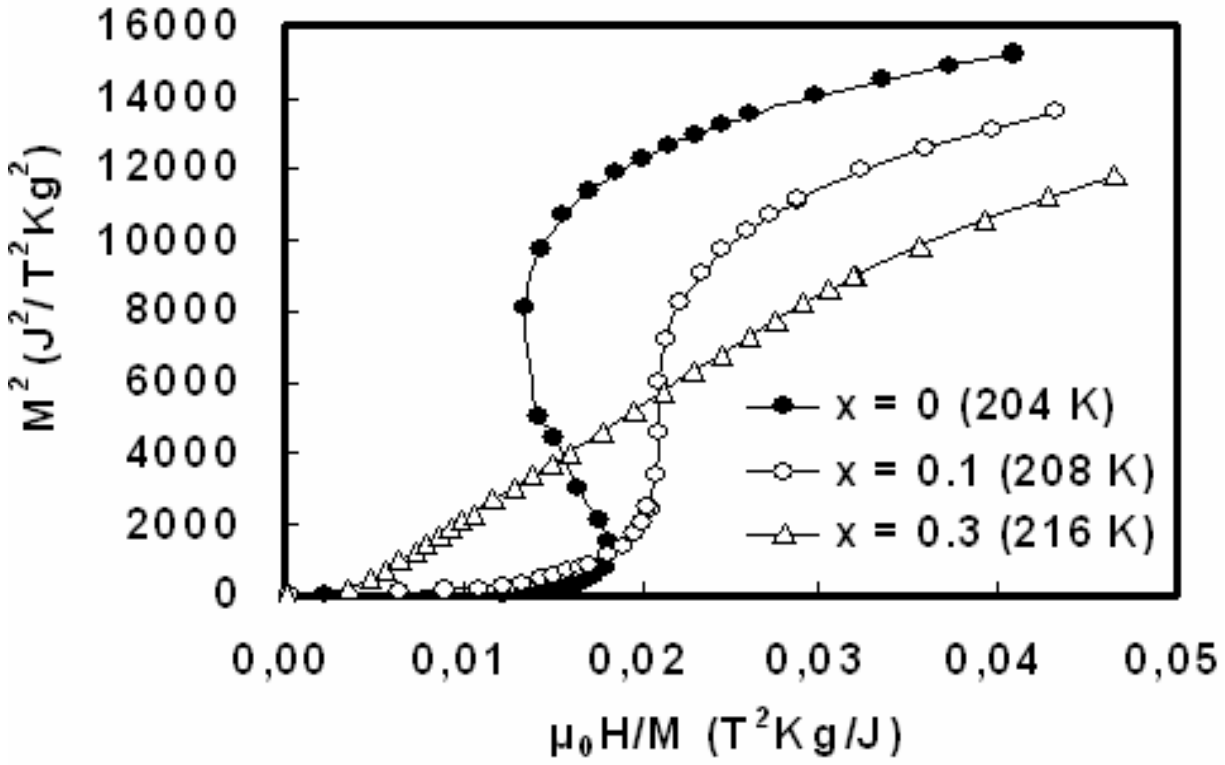


Fig.V.6 : Evolution du métamagnétisme en fonction de x dans les $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$.

V.3. Etude des composés $La(Fe, Co)_{13-x}Si_x$

V.3.1. Introduction

Les composés $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$, adoptent la structure cubique $NaZn_{13}$ pour $0.81 \leq x \leq 0.9$ et présentent un comportement ferromagnétique [3]. $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ est marqué par un effet magnétocalorique géant au voisinage de 190 K (~28 J/kgK sous 5 T). Ainsi, le déplacement avec la composition de la température d'ordre avec un EMC maximal peut se faire au niveau de l'élément terre rare et du métal de transition. Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que T_C peut être augmenté en substituant La par Er. Cette augmentation de T_C reste faible et ne permet pas de couvrir une large gamme de température. De plus, la substitution de La par Er déstabilise la structure cristalline à partir d'une certaine valeur de x, dans le cas de la série $La_{1-x}Er_xFe_{11.44}Si_{1.56}$ le composé reste stable pour $x < 0.3$. En alternative, nous proposons d'étudier l'effet de la substitution de Fe par Co sur la structure, le comportement magnétique et l'EMC. D'abord on présente les résultats obtenus sur les composés $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$. Ensuite, quelques compositions basées sur $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ (x = 0.4, 0.5 et 0.6) sont combinées avec des composition de type $LaFe_{11.2-x}Co_{0.7+x}Si_{1.1}$ (x = 0.1 et 0.2) afin de former un matériau composite fonctionnant dans la gamme de température entre 240 - 300 K.

V.3.2. Détails expérimentaux

Comme les matériaux étudiés précédemment, les composés $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ (x = 0, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6) et $LaFe_{11.2-x}Co_{0.7+x}Si_{1.1}$ (x = 0, 0.1 et 0.2) on été aussi préparés en utilisant la technique de fusion par arc électrique dans une atmosphère d'argon pure. Le traitement thermique est réalisé à 1050 °C pour une durée de 15 jours. En revanche, les analyses des échantillons par diffraction X ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens D5000-CoK_α. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur le magnétomètre BS1 pour les hautes températures et BS2 pour les basses températures.

V.3.3. Résultats et Analyses

L'analyse par diffraction X montre que tous les composés $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ (x = 0, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6) et $LaFe_{11.2-x}Co_{0.7+x}Si_{1.1}$ (x = 0, 0.1 et 0.2) cristallisent dans une phase unique type $NaZn_{13}$ avec une impureté mineure de α-Fe. La réminiscence de cette seconde phase peut être due à la durée « réduite » du traitement thermique qui peut exiger parfois jusqu'à 1 mois pour cette famille de matériaux. Comme nous allons le voir, la présence de α-Fe n'occulte en aucun cas l'effet du cobalt sur les propriétés magnétocaloriques. En outre, aucun déplacement significatif des pics du diagramme (XRD) n'a été observé, montrant ainsi que le paramètre de maille reste approximativement inchangé comme on le constate sur le tableau V.1.

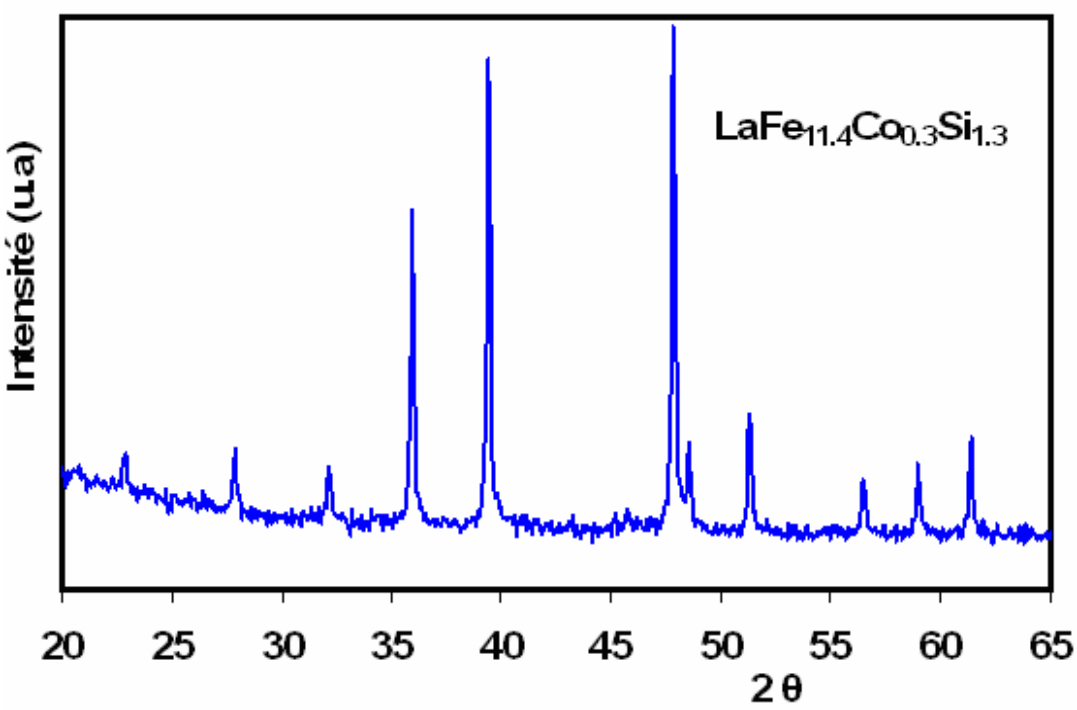


Fig.V.7 : Diagramme XRD pour le composé $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$.

Les courbes thermomagnétiques sous un champ de 0.1 T pour $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ sont présentées sur la figure V.8. La température d'ordre de chaque composé a été déterminée à partir de ces courbes, c'est-à-dire lorsque (dM/dT) présente un maximum correspondant à T_C. On observe que la température de Curie augmente presque linéairement en fonction de la concentration en cobalt avec une pente de 15 K/Co%. Par conséquent, en augmentant x de 0 à 0.6, T_C passe de 190 à 265 K. L'amélioration significative de la température d'ordre est essentiellement attribuée aux fortes interactions d'échange Co-Fe et aussi Co-Co. T_C du matériau

de départ est légèrement supérieure à celle rapportée dans la littérature [10] (184) et [19] (188 K). Ceci est probablement lié à la présence de ± α-Fe dans les matériaux considérés et par conséquent ± de Si dans la formule $NaZn_{13}$. Sur la figure V.8, on remarque que pour des concentrations en Co les plus basses, la transition magnétique est brutale tandis que pour des concentrations plus élevées le changement de l'aimantation est moins rapide impliquant ainsi une faible hystérésis.

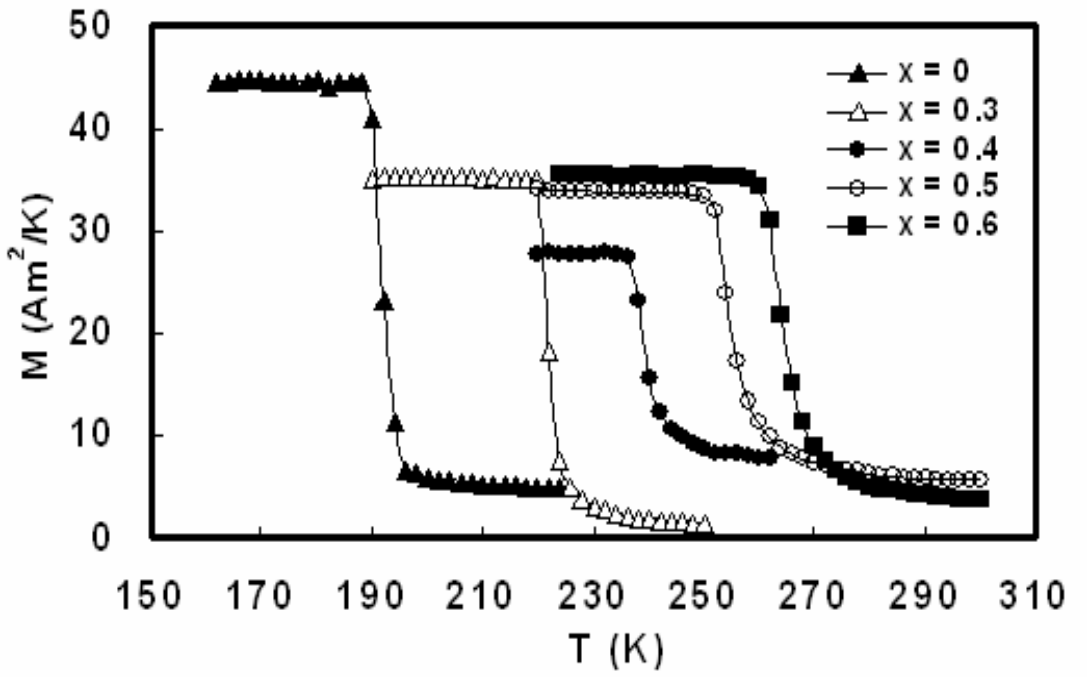


Fig.V.8 : Courbes thermomagnétiques des composés $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ sous un champ de 0.1 T

La variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ sous un champ magnétique qui varie de 0 à 5 T est donnée sur la figure V.9. $-\Delta S$ est maximale à la transition. Pour $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ ce maximum prend la valeur -28 J/kgK à 191 K. Cette valeur est en très bon accord avec celle rapportée dans les références [4] et [19] où $-\Delta S$ déterminée est égale à 30 et 29 J/kgK respectivement. Les valeurs maximales $-\Delta S_{max}$ de tous les échantillons sont de 28 (191 K), 24 (233 K), 18.4 (240 K), 15.5 (255 K) et 15 J/kgK (265 K) pour x = 0, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6 respectivement. Le large EMC observé en particulier pour les faibles concentrations de cobalt est attribué à un changement brutal de l'aimantation à T_C comme conséquence de l'instabilité des électrons 3d au voisinage de la température d'ordre. Comme on le constate sur la figure V.9. La variation d'entropie isotherme a été réduite de presque 50 % pour un taux de cobalt qui varie de 0

à 0.6. En effet, la présence de Co dans le composé $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ augmente fortement les interactions d'échange, ce qui conduit à la stabilisation des moments magnétiques et réduit par conséquent les effets entraînant le métamagnétisme et donc l'EMC. Dans la figure V.10 on remarque l'affaiblissement du comportement métamagnétique à partir des tracés d'Arrott. Le caractère itinérant des électrons 3d peut être complètement éliminé avec une concentration de Co très élevée comme il a été démontré dans la référence [20]. Ainsi, le caractère de la transition magnétique passe du premier au second ordre.

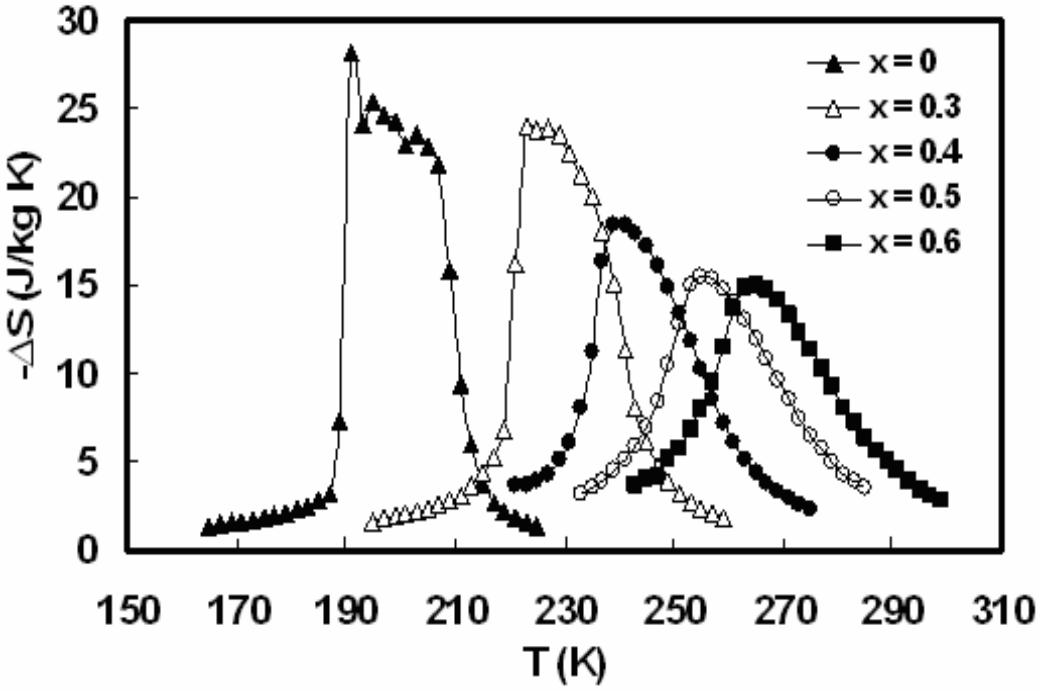


Fig.V.9 : Variation d'entropie dans les composés $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ pour un champ variant de 0 à 5 T.

Ilyn et al [19], ont montré que le composé $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ présente un effet magnétocalorique très important au voisinage de la transition magnéto-structurale qui a lieu à 274 K. La variation d'entropie dans ce composé est estimée à 20.3 J/kgK. La mesure directe de la variation de la température adiabatique normalisée par rapport au champ magnétique est égale à 2.2 K/T. Cette valeur de ΔT_{ad} est supérieure à la valeur critique pratique nécessaire pour les applications (~2 K/T). Avec plus de cobalt dans le matériau, la température de Curie des deux composés $LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.1}$ et $LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}$ avoisine l'ambiante, i.e. 282 et 294 K, respectivement. La variation d'entropie magnétique $-\Delta S$ mesurée pour les deux composés est 15

et 13.5 J/kgK respectivement. Ainsi, avec les deux séries étudiées dans cette partie à savoir $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$et $LaFe_{11.2-x}Co_{0.7+x}Si_{1.1}$, on peut couvrir une large gamme de température avec un EMC relativement important comme le montre la figure V.11. A partir de ces résultats nous proposons un matériau composite basé sur les composés rapportés dans la figure V.11. Ce composite est appelé à fonctionner dans la gamme de température entre 240 et 300 K. Les paramètres de maille, la température de Curie, la variation d'entropie magnétique $-\Delta S_{max,}$ la densité (g/cm^3) et la capacité frigorifique relative de tous les matériaux étudiés dans cette partie sont donnés dans le tableau V.1.

Dans le chapitre III, nous avons proposé un matériau composite à base d'alliages de type $Gd_{1-x}Tb_x$ pour les applications dans un cycle d'Ericsson entre 260 et 300 K. Ce type d'alliages présente des performances magnétocaloriques importantes, mais leur utilisation pose quelques inconvénients. Ainsi, l'oxydation facile des élément terres rares et leur coût élevé limite l'application de ces matériaux. Par rapport à ces aspects, nous proposerons un autre type de composite à base des composés $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.2}Co_{0.5}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.1}Co_{0.6}Si_{1.3,}$ $LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.1}$ et $LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}$ dont les compositions massiques sont respectivement y_1, y_2, y_3, y_4 et y_5. En se basant sur la variation d'entropie individuelle de chaque composé, nous utilisons la méthode numérique développée dans le chapitre III pour calculer les pourcentages massiques optimaux de telle sorte que $-\Delta S$ soit quasi constante sur la gamme 240-300 K. La figure V.12 montre l'évolution des compositions massiques en fonction de la variation du champ magnétique. On remarque que les compositions à choisir changent en fonction du champ magnétique. Il est donc intéressant d'évaluer les proportions massiques des matériaux constituants par rapport au champ de fonctionnement. La figure V.13 montre la variation d'entropie résultante associée au réfrigérant composite en fonction de la température et du champ appliqué. On constate que $-\Delta S_{Com}$ reste approximativement constante dans la gamme de température 240-300 K. Pour un champ magnétique variant de 0 à 5 T, la variation d'entropie du composite est voisine de 7 J/kgK sur toute la gamme 240-300 K. Cette valeur est comparable à celle du gadolinium à 294 K avec $-\Delta S \sim 9$ J/kgK. Au cours des calculs, nous avons anticipé que les performances magnétocaloriques peuvent être améliorées on augmentant le nombre de constituants.

Composé	a (Å)	T_C (K) ± 1 K	$\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_{max}$ (J kg^{-1} K^{-1})	ρ (g cm^{-3})	RCP(S) (J kg^{-1})
$LaFe_{11.7}Si_{1.3}$	11.4673	190	2/5	26.2/28	7.3041	157/564
$LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$	11.4690	223	2/5	20/24	7.3090	200/480
$LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$	11.4736	240	2/5	12.3/18.4	7.3029	148/405
$LaFe_{11.2}Co_{0.5}Si_{1.3}$	11.4752	253	2/5	9.2/15.5	7.3026	147/418
$LaFe_{11.1}Co_{0.6}Si_{1.3}$	11.4780	265	2/5	8.7/15	7.2999	148/420
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$	11.4763	270	2/5	9.4/16.5	7.3547	133/430
$LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.1}$	11.4781	282	2/5	8/15	7.3540	160/360
$LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}$	11.4773	294	2/5	7.4/13.5	7.3582	163/350

Tableau V.1 : Paramètres de maille, température de Curie, variation d'entropie maximale, densité et capacité frigorifique relative des composés $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ (x = 0, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6) et $LaFe_{11.2-x}Co_{0.7+x}Si_{1.1}$ (x = 0, 0.1 et 0.2)

V.3.4. Conclusion

Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ (x = 0, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6) et $LaFe_{11.2-x}Co_{0.7+x}Si_{1.1}$ (x = 0, 0.1 et 0.2) on été étudiées. La substitution de fer par le cobalt dans la formule $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ augmente presque linéairement la température de Curie de 190 à 265 K pour x variant de 0 à 0.6. Cette augmentation de T_C est accompagnée d'une réduction de l'effet magnétocalorique. Sous un champ de 5 T, $-\Delta S_{max}$ passe de 28 à 15 J/kgK pour une concentration de cobalt variant de 0 et 0.6. Cette diminution de la variation d'entropie est due au fait que la présence de Co dans $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ renforce les interactions d'échange et par conséquent affaiblie le comportement métamagnétique. Dans le but de former un matériau composite nous avons combiné les composés $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.2}Co_{0.5}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.1}Co_{0.6}Si_{1.3}$, $LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.1}$ et $LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}$ afin de couvrir la gamme de température 240-300 K. Nous avons utilisé une méthode numérique pour calculer les pourcentages massiques optimaux de ces constituants. Les compositions obtenues varient en fonction du champ appliqué et la variation de l'entropie résultante reste raisonnablement constante entre 240 et 300 K. Les résultats obtenus dans cette partie montrent que ces matériaux peuvent être de très bons candidats pour la réfrigération magnétique, en particulier pour les applications basées sur le cycle d'Ericsson.

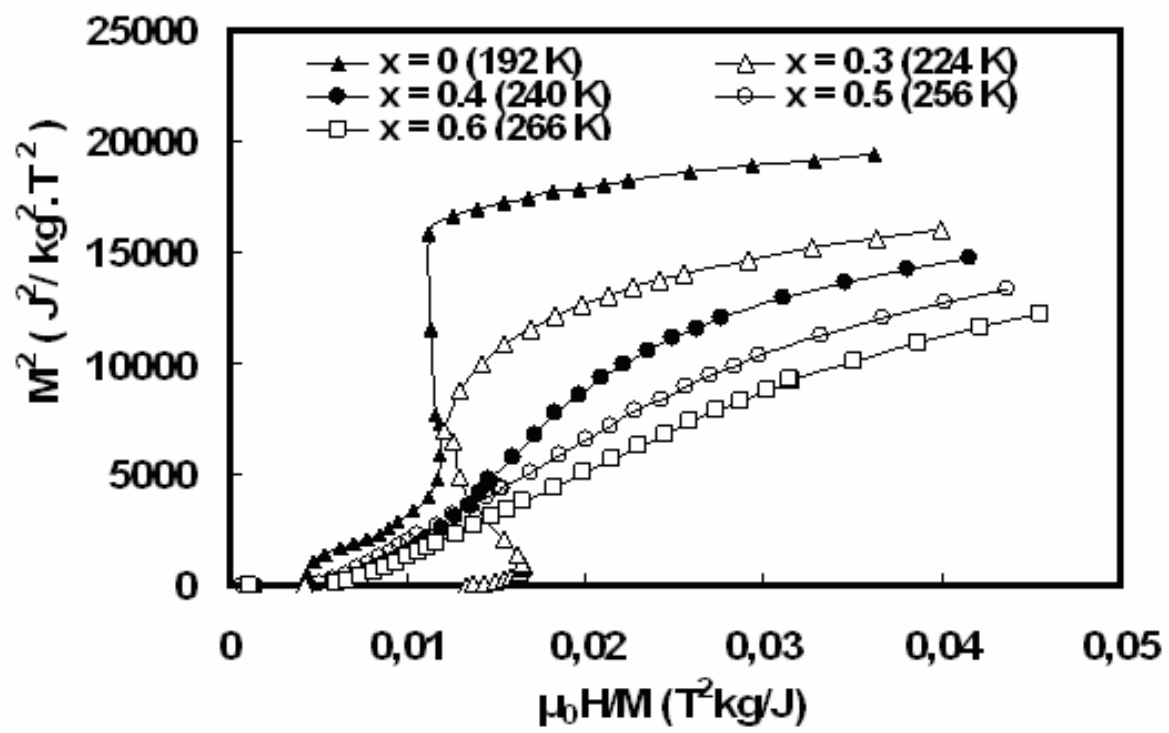


Fig.V.10 : Courbes d'Arrott plots pour $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ au voisinage de la température de Curie

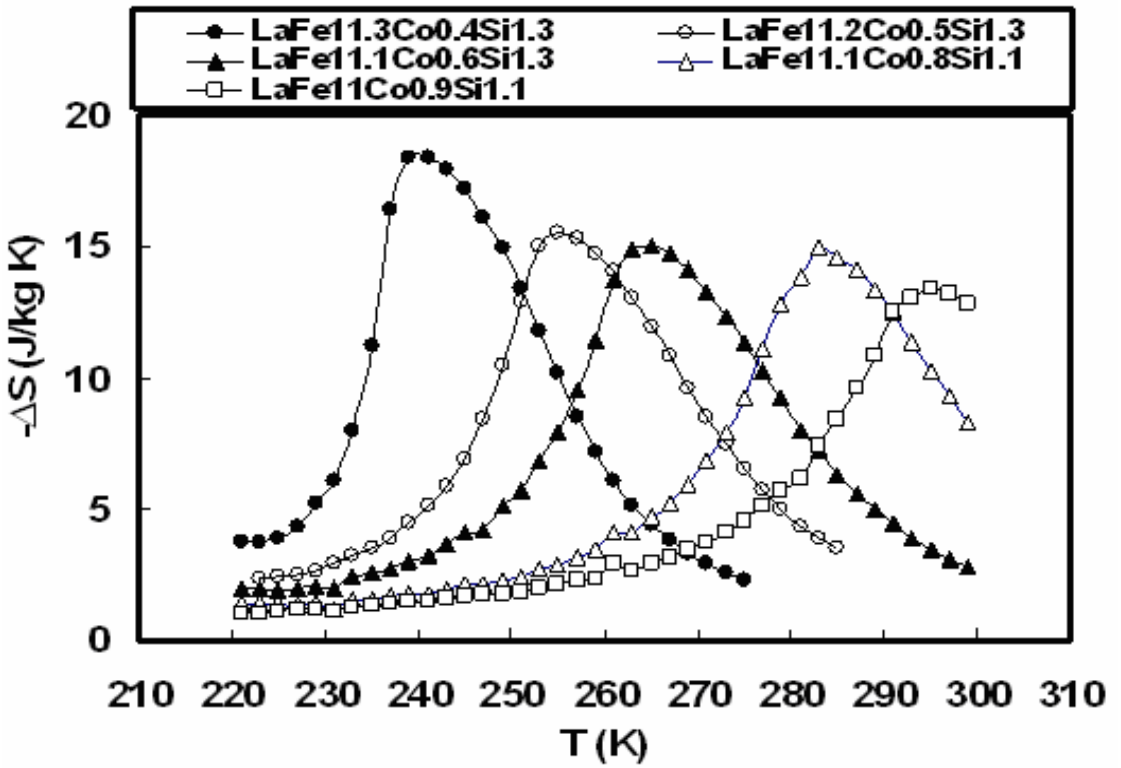


Fig.V.11 : Variation d'entropie de $LaFe_{11.7-x}Co_xSi_{1.3}$ (x = 0.3, 0.4 et 0.5) et $LaFe_{11.2-x}Co_{0.7+x}Si_{1.3}$ (x = 0.1 et 0.2) pour un champ variant 0 à 5 T

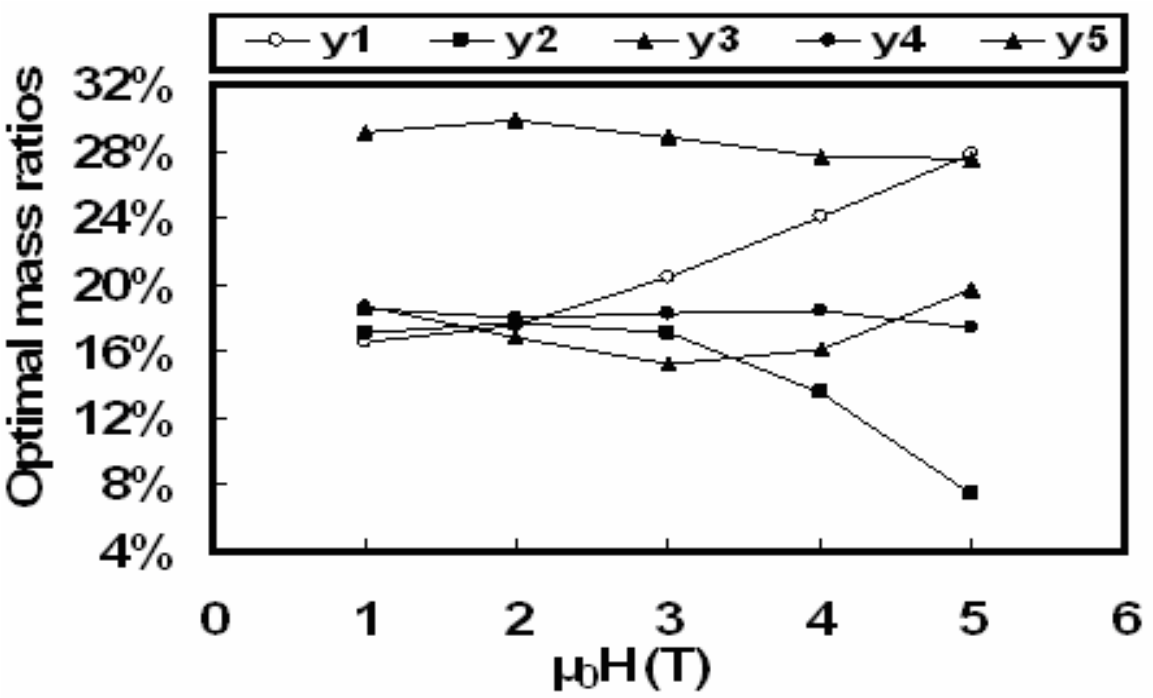


Fig.V.12 : Evolution des pourcentages massiques optimaux en fonction du champ magnétique

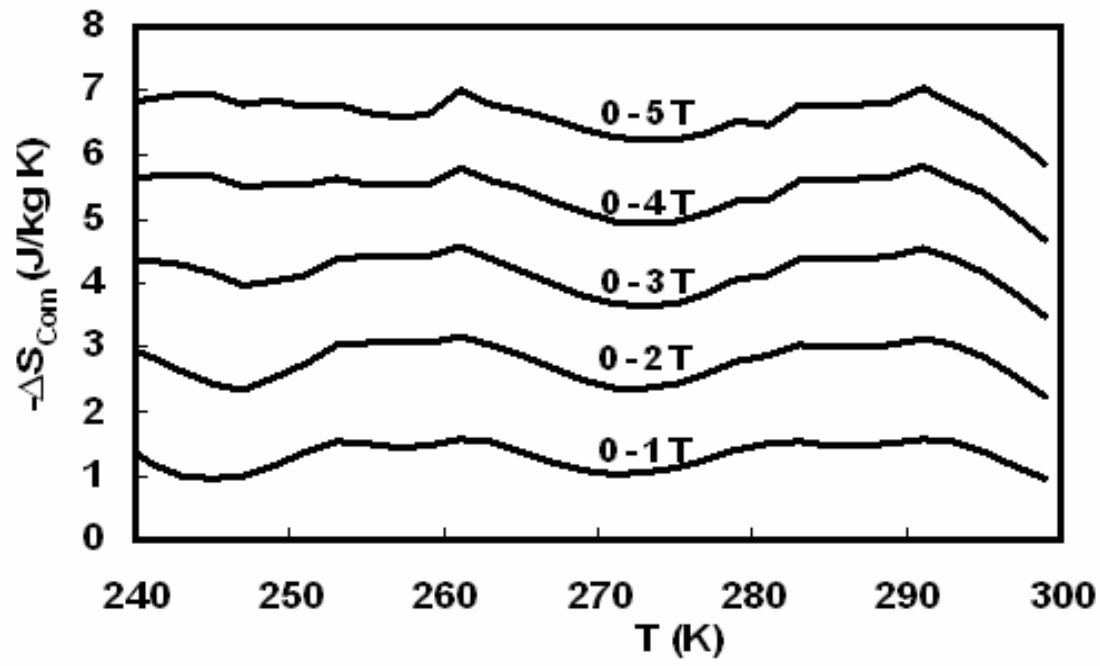


Fig.V.13 : Variation d'entropie du composite constitué de $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$/ $LaFe_{11.2}Co_{0.5}Si_{1.3}$/ $LaFe_{11.1}Co_{0.6}Si_{1.3}$/ $LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.1}$ en fonction de la température et sous différents champs magnétiques.

V.4. Effet des éléments interstitiels sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés à base de $LaFe_{13-x}Si_x$

V.4.1. Hydruration

V.4.1.1. Introduction

De nombreux intermétalliques constitués de métaux terres rares et de métaux de transition sont capables d'absorber de grandes quantités d'éléments légers comme l'hydrogène ou l'azote par exemple, dans certaines conditions de température et de pression. En effet, l'insertion de ces petits éléments dépend fortement de la concentration de l'élément de terre rare dans le matériau et aussi de sa structure cristalline. La grande différence entre les rayons atomiques des métaux de transition et ceux de terres rares fait que la structure cristalline présente des sites interstitiels favorables à la formation d'hydrures où de nitrures. Pour l'expérimentateur, l'absorption de l'hydrogène où de l'azote se traduit par une chute de pression à l'intérieur de l'autoclave de réaction. L'expansion volumique associée à l'absorption réduit le matériau hydruré ou nitruré en poudre. En effet, l'insertion de l'hydrogène ou de l'azote dans l'alliage crée de fortes contraintes inhomogènes à l'intérieure du réseau cristallin, ce qui rend le matériau plus fragile et le réduit en poudre. Pour déterminer le nombre d'atomes absorbés, il faut mesurer la masse de l'échantillon avant et après hydruration ou nitruration.

V.4.1.2. Détails expérimentaux

L'élaboration du composé $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ a été faite à partir des éléments dont l'indice de pureté dépasse les 99.9 %. Les éléments de départ (La, Fe et Si) sont tous sous forme solide en fragments ou en copeaux et non pas en poudre pour éviter toute l'oxydation. La fusion des éléments est réalisée au four à arc. Le traitement thermique est réalisé à une température de 1050 °C pour une durée de 10 jours. Le lingot de $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ est enveloppé dans une feuille de tantale et placé dans une ampoule en silice scellée sous vide pour éviter toute oxydation. Le tantale a pour effet d'empêcher toute réaction éventuelle du composé avec la silice à haute température. L'hydruration de $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ est réalisée sous une pression de 5 MPa de H_2 et à une température de 280 °C pour l'activation thermique. Le composé $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$, est préparé de la même

manière que $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$, hydruré en autoclave sous une pression de 25 bars de H_2 et à une température de 300 °C pendant 16 heures.

V.4.1.3. Discussion des résultats obtenus

La figure V.14 montre le diffractogramme X de $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ avant et après hydruration. Le nombre d'atomes d'hydrogène inséré dans le composé est de 4 par f.u. soit $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$. D'après la figure V.14, on constate que les deux matériaux adoptent la structure cubique type $NaZn_{13}$. On remarque également que le diagramme de l'hydrure est décalé dans la direction des faibles angles, mettant en évidence l'expansion volumique à l'hydruration et donc l'augmentation du paramètre de maille.

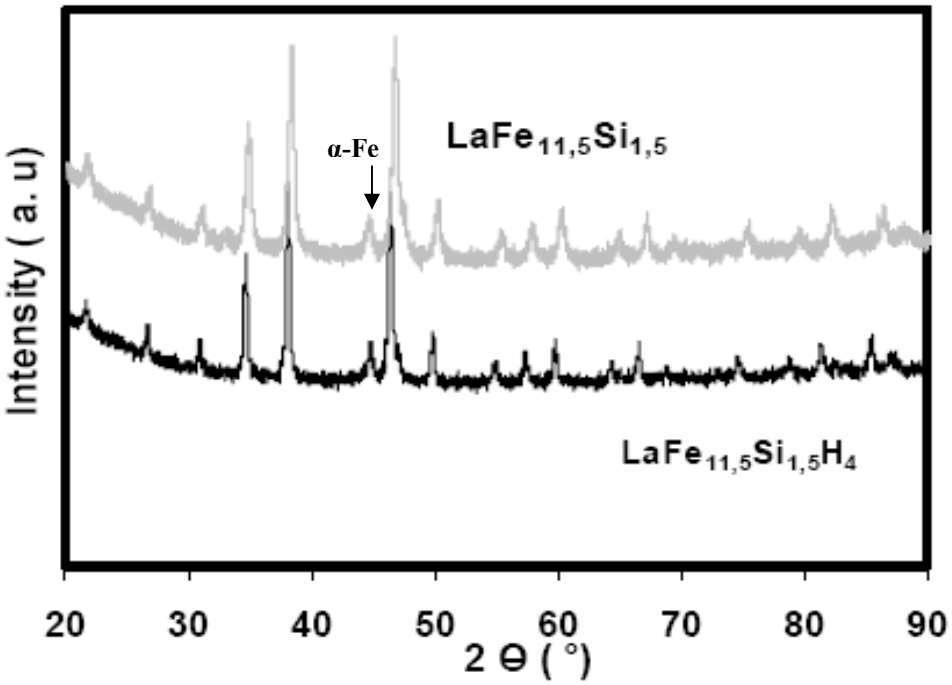


Fig.V.14 : Comparaison diffractogrammes X pour les deux composés $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ et $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$.

La figure V.15 montre les courbes thermomagnétiques des composés $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ et $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$ réalisées sous un champ de 0.05 T. La température de Curie est de 200 K dans le cas de $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ et de 330 K pour $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$. Ainsi, l'hydruration permet d'augmenter

considérablement la température de transition. La transition magnétique dans les deux alliages est du premier ordre mais elle est moins brutale dans le cas de l'hydrure. Le métamagnétisme 3d est observé dans les deux composés, mais il est affaibli après hydruration. La figure V.16 montre l'évolution de la variation d'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques pour $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$. $-\Delta S_{max}$ est de 16.2 J/kgK à 200 K pour un champ qui varie de 0 à 5 T. Cette valeur dépasse largement celle du gadolinium. Pour déterminer la variation de la température adiabatique, nous avons utilisé les mesures de chaleur spécifique rapportées dans la référence [10]. Les valeurs de ΔT_{ad} obtenues à la température de Curie sous des champs de 1, 2, 3, 4, 5 T sont respectivement 3.5, 5.17, 6.18, 6.88 et 7.56 K. Ce résultat montre que pour ce matériau, ΔT_{ad} évolue presque de 2 K/T en particulier pour les champs faibles, ce qui est favorable pour les applications.

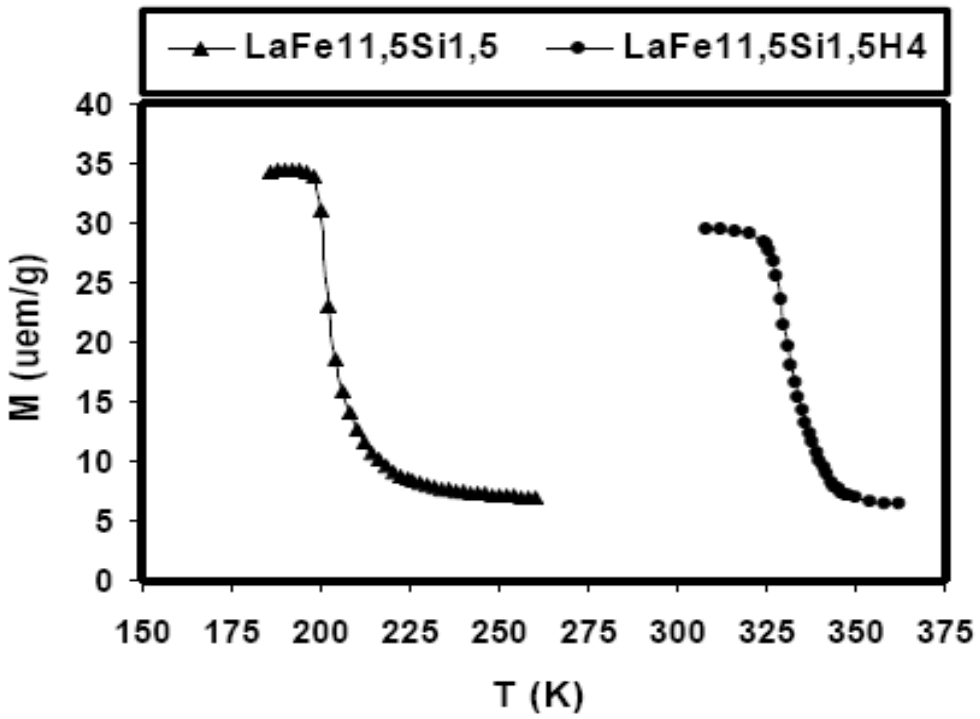


Fig.V.15 : Courbes thermomagnétiques de $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ et $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$ sous un champ de 0.05 T

La variation d'entropie en fonction de la température pour l'hydrure $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$ est présentée sur la figure V.17. Sous un champ de 5 T, la variation d'entropie passe de 16.2 J/kgK avant l'hydruration à 14.5 J/kgK dans le cas de l'hydrure. D'après [10], l'hydruration des

composés $LaFe_{13-x}Si_x$ n'affecte que légèrement la chaleur spécifique, qui reste approximativement constante autour 500 J/kgK. Les valeurs de ΔT_{ad} calculées précédemment montrent que les hydrures ne sont pas en mesure de concurrencer le gadolinium sous des champs élevés. En revanche, l'intérêt des hydrures réside dans leurs applications potentielles dans des champs faibles, en particulier inférieurs à 2 T où la variation de la température adiabatique est légèrement supérieure à celle du gadolinium.

La Figure V.18, montre le diffractogramme X pour le composé $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$ et son hydrure $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}H_4$. On constate que les pics de l'hydrure se décalent fortement à gauche montrant ainsi l'absorption d'une importante quantité d'hydrogène. On remarque aussi l'absence du pic associé à l'impureté de fer libre observée dans le cas de $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ et $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$. En effet, les études déjà publiées montrent que $LaCo_{13}$ est le seul binaire stable parmi tous les composés RT_{13}. Ainsi, la substitution du fer par le cobalt en faibles quantités dans le système $LaFe_{13-x}Si_x$ permet de mieux stabiliser la structure $NaZn_{13}$ et de réduire la quantité du fer libre. La figure V.19 montre la variation d'entropie pour $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$ avant et après hydruration sous un champ magnétique variant de 0 à 5 T. On remarque que la température de Curie correspondant au maximum de $-\Delta S$ passe de 222 K dans le cas de $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$ à 371 K pour $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}H_4$. Sous un champ de 5 T, $-\Delta S$ de $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$ et de $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}H_4$ est de 24 et 20.5 J/kgK respectivement à 222 et 371 K. Une variation d'entropie très importante attribuée au métamagnétisme observé dans le composé de départ $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$. Ces valeurs de $-\Delta S$ sont supérieures à celles présentées par les deux composés de référence à savoir $Gd_5Ge_2Si_2$ [13] et $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [14] dont les variations d'entropie sont de -18 et -18.5 J/kgK respectivement, sous 5 T. Ainsi, la substitution de faibles quantités de fer par le cobalt permet dans un premier temps de mieux stabiliser la structure et d'éviter la précipitation de α-Fe. D'un autre coté, l'hydruration de composés de type $NaZn_{13}$ substitués par le cobalt permet d'augmenter sensiblement le point de Curie, phénomène intéressant pour les applications au dessus de l'ambiante, en particulier pour les pompes à chaleur.

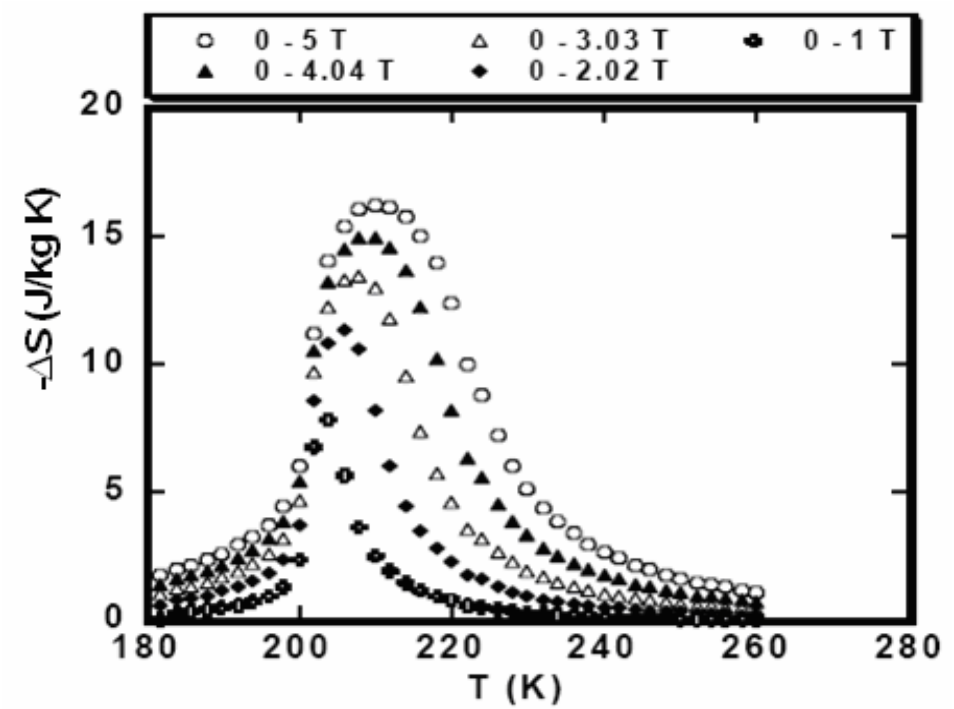


Fig.V.16 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ sous différents champs magnétique.

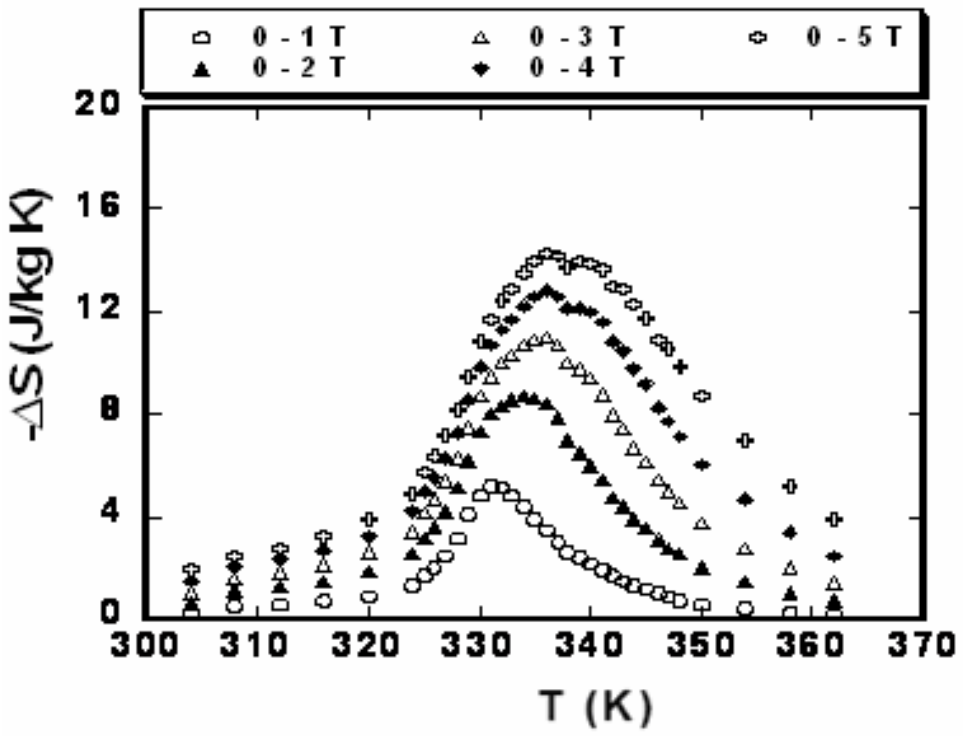


Fig.V.17 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$ sous différents champs magnétique.

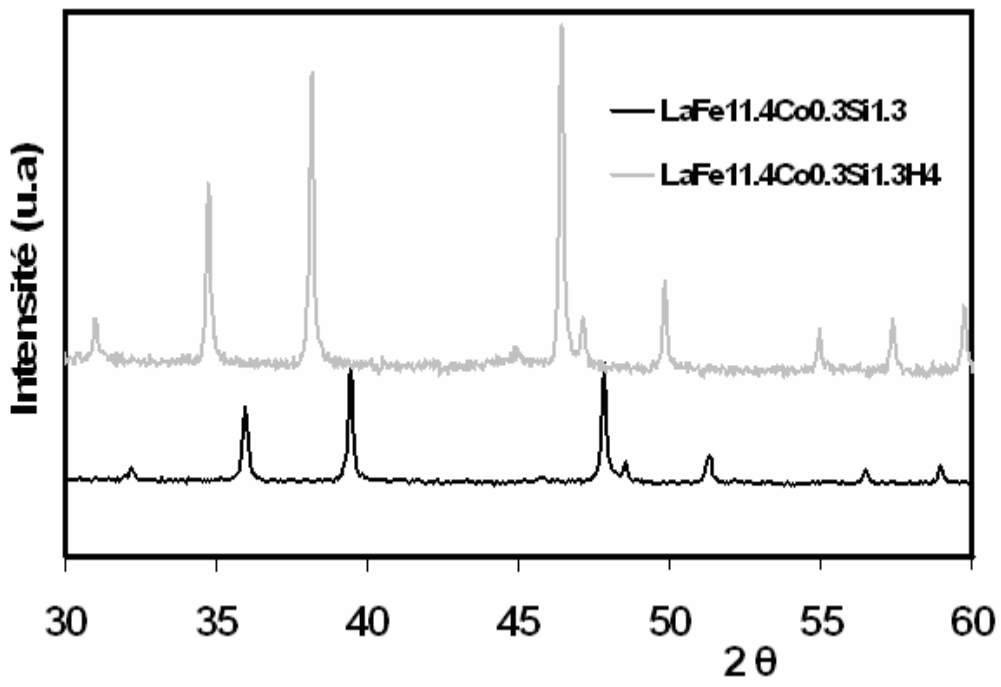


Fig.V.18 : Comparaison des diffractogrammes X pour les composés $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$ et de $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}H_4$.

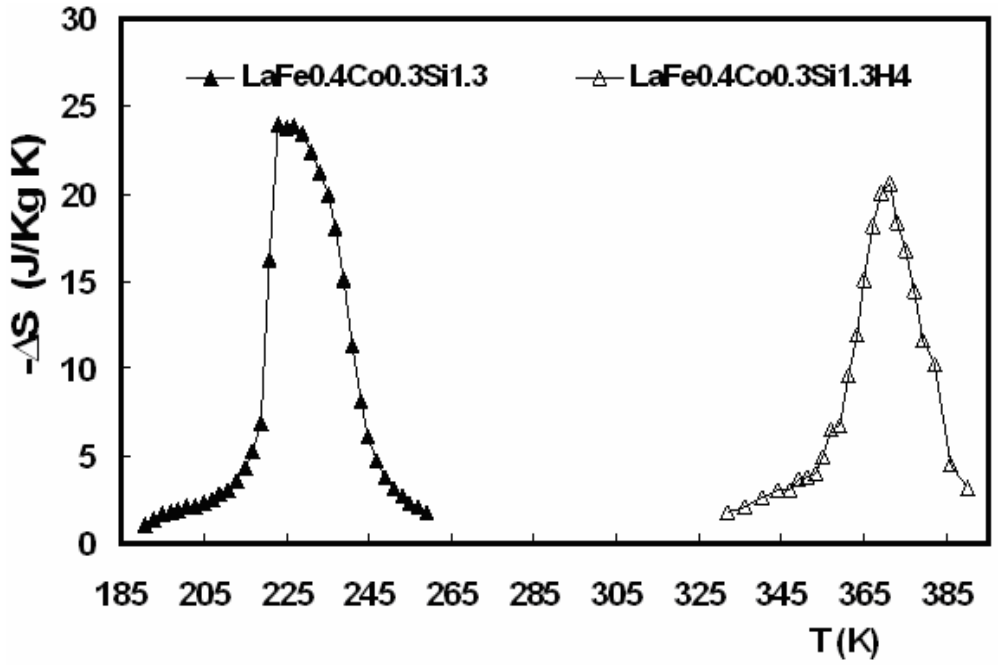


Fig.V.19 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}$ et $LaFe_{11.4}Co_{0.3}Si_{1.3}H_4$ sous 5 T.

V.4.2. Nitruration

V.4.2.1. Résultats et discussion

Dans la section précédente, nous avons remarqué que l'on peut augmenter considérablement la température de transition au voisinage de l'ambiante par insertion d'hydrogène dans la structure sans pour autant affecter les propriétés magnétocaloriques. Nous présentons ici l'effet de la nitruration sur la structure, le magnétisme et l'EMC de composés La $(Fe, Si)_{13}$. L'insertion de l'azote a été réalisée sous une pression de 20 bars dans un autoclave identique à celui de l'hydruration. L'activation thermique de la nitruration est réalisée à 400 °C pendant 24 h. L'absorption de l'azote a été confirmée par diffraction X. Le nombre d'atomes d'azote absorbés par $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ est estimé à 1.3. Le composé et le nitrure présentent une structure cubique de type $NaZn_{13}$ avec une impureté mineure (Figure V.20) constituée du fer alpha. Les pics du nitrure sont décalés fortement vers les angles faibles ce qui montre l'insertion de l'azote dans le composé, assortie d'une large expansion volumique. Ce changement de volume est justifié par l'augmentation du paramètre de maille qui passe de 11.47 Å à 11.59 Å. La figure V.21 montre les courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 0.15 T pour $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ et $LaFe_{11.7}Si_{1.3}Ni_{1.3}$. On remarque que la nitruration à l'inverse de l'hydruration fait disparaître rapidement le métamagnétisme et par conséquent affecte fortement la nature de la transition magnétique qui devient de type second ordre. Cependant, on peut constater sur la figure V.21, que l'évolution de l'aimantation se fait très lentement avec la température, ce qui rend la transition magnétique plus large.

L'augmentation du volume de la maille à la nitruration provoque une augmentation de la température de Curie qui passe de 190 à 240 K. Palstra et al ont montré [21] que pour $LaFe_{13-x}Si_x$ avec x = 2.5, les distances interatomiques Fe-Fe conditionnent fortement la force des interactions d'échange. Ces dernières augmentent avec l'augmentation des distances Fe-Fe. Un phénomène similaire a été observé dans les nitrures $LaFe_{13-x}Al_xN_y$. Ici, l'expansion volumique du composé est de ~ 3 %, augmentant d'autant les distances interatomiques et par conséquent la température de Curie. Les variations d'entropie en fonction de la température et sous différents champs magnétiques de $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ et son nitrure $LaFe_{11.7}Si_{1.3}N_{1.3}$ sont présentées sur les figures V.22 et V.23. Sous un champ de 5 T, la valeur maximale de $-\Delta S$ sont égales à 28 et 3.5 J/kgK pour

$LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ et $LaFe_{11.7}Si_{1.3}N_{1.3}$ respectivement, au voisinage du point de Curie. Ainsi, la variation d'entropie est divisée par 8 après l'absorption de 1.3 N par $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. Ce changement spectaculaire de ΔS est attribué essentiellement à la disparition très rapide du comportement métamagnétique et transformation de la transition magnétique en $2^{éme}$ ordre. Malgré la forte diminution de ΔS, aucun changement notable n'a été observé sur la capacité frigorifique relative, parce que la plage de température s'est élargie. Sous un champ de 5 T, elle est de 315 J/kg pour le nitrure, valeur comparable à celle de $MnFeP_{1-x}As_x$ (390 J/kg) [14]. Ce résultat reste intéressant, car d'après la figure V.23 on remarque que si le ΔS du nitrure est faible comparé au composé, il varie très lentement sur une grande plage de température. Par conséquent, le nitrure peut être un très bon candidat pour les systèmes de refroidissement qui utilisent le cycle d'Ericsson comme cycle de réfrigération. De plus, l'évolution très lente de l'aimantation en fonction de la température est accompagnée par une hystérésis très faible, ce qui favorable pour les applications.

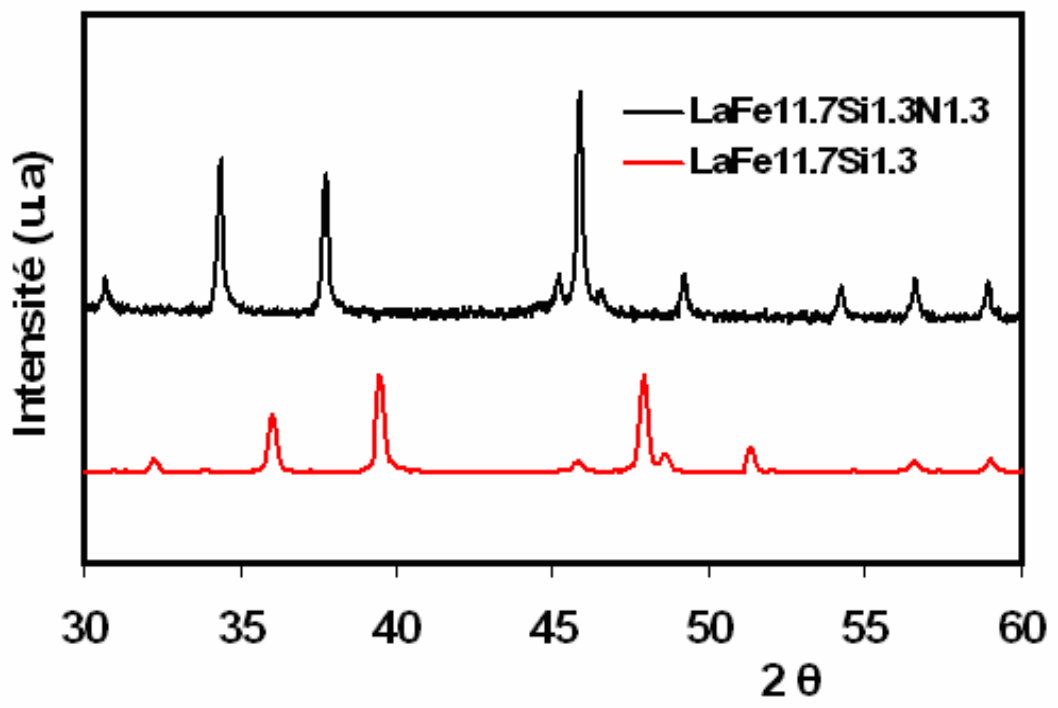


Fig.V.20 : Comparaison des diffractogrammes X pour $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ et son nitrure $LaFe_{11.7}Si_{1.3}N_{1.3}$.

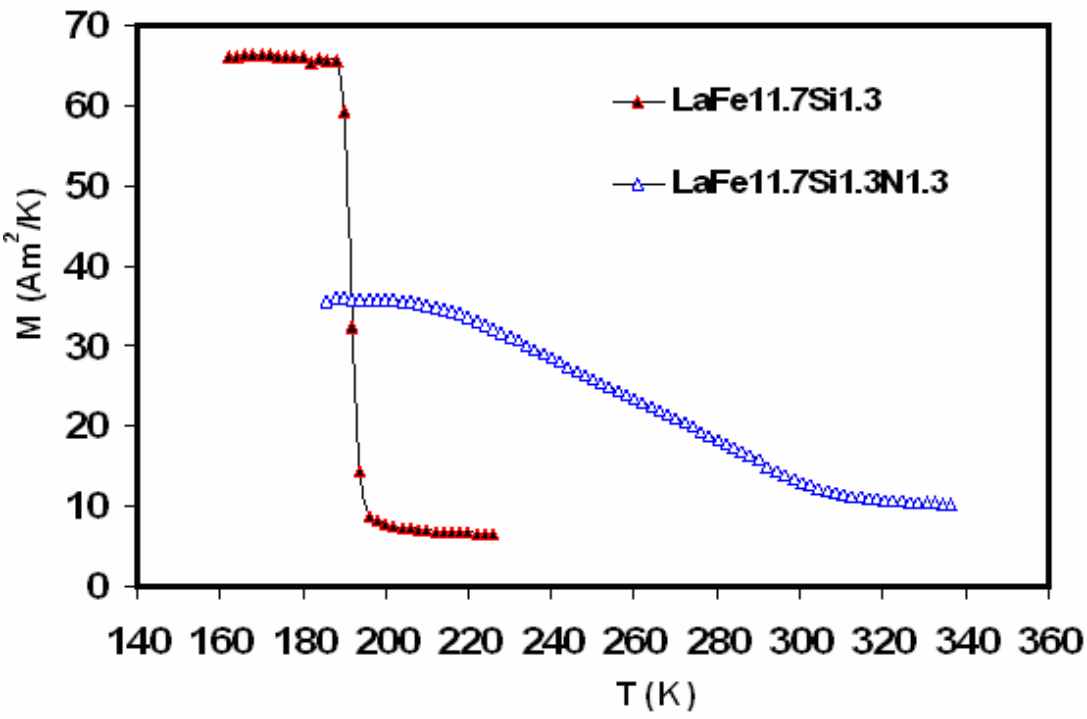


Fig.V.21 : Courbes thermomagnétiques de $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ et de $LaFe_{11.7}Si_{1.3}N_{1.3}$ sous un champ de 0.15 T

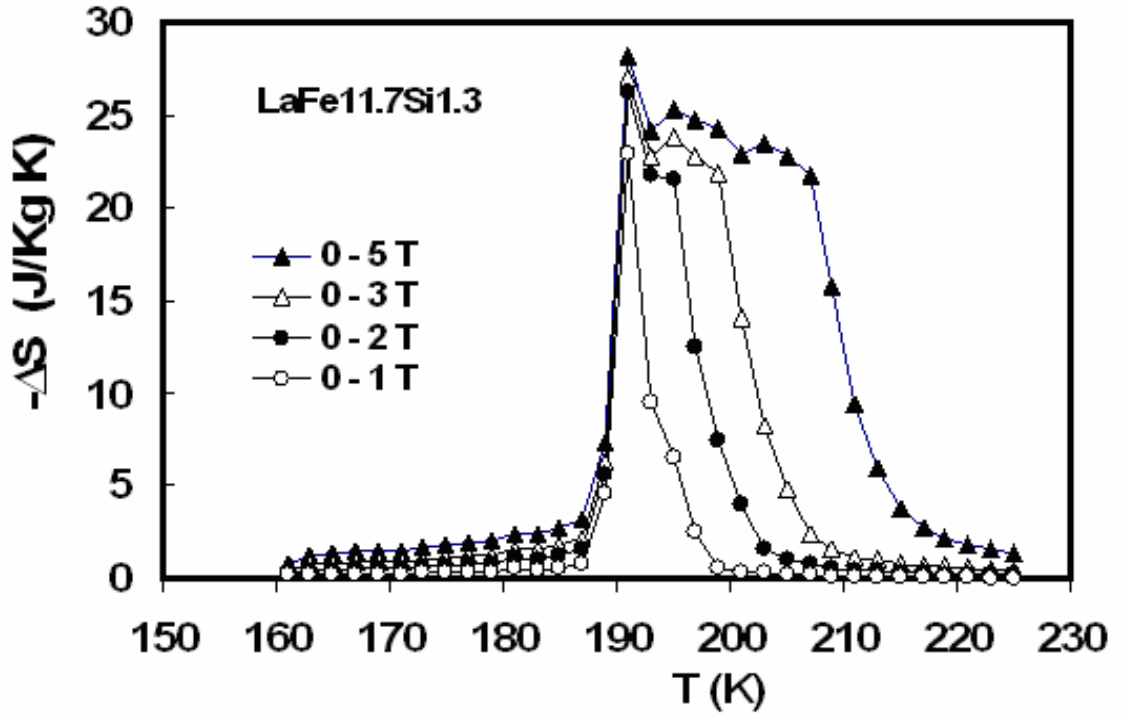


Fig.V.22 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ sous différents champs magnétiques.

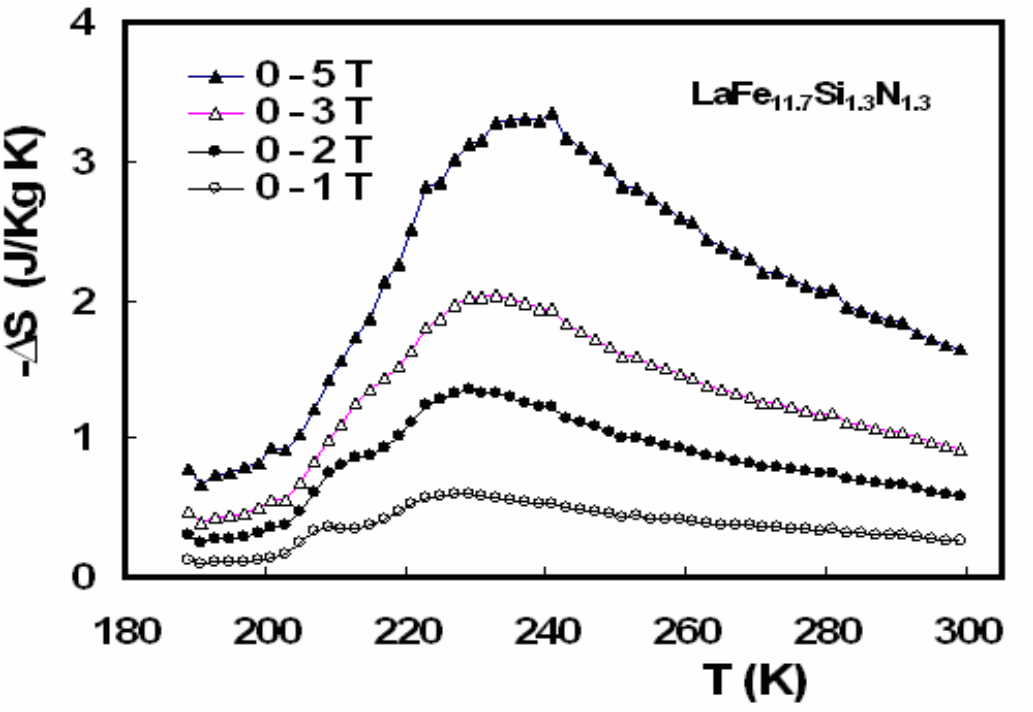


Fig.V.23 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.7}Si_{1.3}N_{1.3}$ sous différents champs magnétiques.

V.4.3. Carburation

V.4.3.1. Introduction

Dans le paragraphe V.3, nous avons montré qu'en substituant le fer par le cobalt, on peut couvrir une large gamme de température avec des matériaux dont les propriétés magnétocaloriques sont importantes. Dans ce paragraphe nous montrerons que l'on peut réduire la concentration en cobalt par une simple carburation sans affecter leurs performances magnétocaloriques.

La carburation des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ a fait l'objet de quelques études comme celles rapportées dans les références [23-25]. La température de Curie augmente avec l'augmentation du taux de carbone inséré. Pour une variation de y de 0 à 0.5, T_C passe de 195 à 241 K. Le maximum de la variation d'entropie de $La(Fe_{11.5}Si_{1.5})C_y$ au voisinage du point de Curie est de

24.6, 22.8 et 12.7 J/kgK pour y = 0, 0.2 et 0.5, respectivement. -ΔS de $La(Fe_{11.5}Si_{1.5})C_{0.2}$ est très proche de celle de départ (y = 0), en accord avec la nature de la transition qui reste de premier ordre. Pour cette série $La(Fe_{11.6}Si_{1.4})C_y$ [23], la température d'ordre augmente de 195 à 250 K pour un y variant de 0 à 0.6, et $-\Delta S_{max}$ sous 5 T est estimée à 24.8, 24.2, 18.8 et 12.1 J/kgK pour y = 0, 0.2, 0.4 et 0.6 respectivement. Wang et al [25] ont étudié les carbures $La(Fe_{11.5}Al_{1.5})C_y$. (y = 0-0.5). La carburation de $LaFe_{11.5}Al_{1.5}$ transforme son comportement de l'antiferromagnétisme au ferromagnétisme. En augmentant la concentration du carbone de 0.1 à 0.5, la température de Curie augmente de 191 à 262 K. La variation d'entropie reste approximativement constante avec la variation de y, il est de 10 J/kgK sous un champ de 5 T. De ce qui précède, la carburation des composés à base de $LaFe_{13-x}Si_x$ où de $LaFe_{13-x}Al_x$ permet d'augmenter la température de Curie jusqu'à ~260 K avec un EMC raisonnable. Mais l'utilisation de ces matériaux au voisinage de l'ambiante reste quasi-impossible. Dans un premier temps, l'EMC va se dégrader avec l'insertion de plus en plus de carbone. En outre, une concentration en carbone supérieure à 0.5 peut déstabiliser la phase et ainsi augmenter fortement la quantité de fer alpha. Pour pallier ce problème, nous avons opté pour la carburation des composés $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}Cy$.

V.4.3.2. Résultats et Discussion

La carburation des alliages $LaFe_{13-x}Si_x$ peut se faire selon deux techniques, soit en utilisant la fusion par arc où encore par réaction solide – vapeur. Pour cette dernière technique, l'anthracène ($C_{14}H_{10}$) est utilisé comme source de carbone. Les matériaux de départ sont réduits en poudre puis mélangés avec l'anthracène en proportions définies. Le mélange est introduit dans une ampoule de silice où sont disposés quelques copeaux de Mg. Les deux volumes sont séparées par de la laine de quartz. L'ampoule est ensuite scellée sous vide puis placée à 390 °C durant 36 heures. Pendant le chauffage, l'hydrogène issu de la décomposition de l'anthracène est absorbé par le magnésium et le carbone reste pour former le carbure. L'inconvénient de cette technique est la difficulté de contrôler la quantité du carbone absorbée et aussi l'homogénéité des matériaux carburés. Ainsi, pour obtenir les carbures $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}Cy$ ici étudiés, nous avons utilisé la technique de fusion par arc. Le traitement thermique des ligots obtenus a été effectué à 1050 °C pendant 15 jours.

Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la quantité du carbone insérée. L'expansion volumique conduit à une augmentation de la température de transition qui passe de 270 à 310 K, en faisant varier la concentration y de 0 à 0.3. Ceci permet de couvrir la gamme de réfrigération au voisinage de la température ambiante. Le paramètre de maille et la température de Curie de la série $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}Cy$ sont présentés dans le tableau V.2. Nos carbures à l'opposé ceux des références [23-25], possèdent des propriétés magnétocaloriques importantes au voisinage de l'ambiante. Les figures V.24, V.25 et V.26 présentent respectivement la variation d'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques respectivement pour y = 0.1, 0.2 et 0.3. Ainsi, comme on peut le remarquer sur les figures V.24-V.26, nos carbures présentent une variation d'entropie importante à T_C. Sous un champ de 5 T, la variation d'entropie $-\Delta S_{max}$ est égale à 14.5 (290 K), 9.8 (304 K) et 8.3 J/kgK (310 K) pour y = 0.1, 0.2 et 0.3, respectivement. Ces valeurs sont comparables à celle du gadolinium au voisinage de l'ambiante (9.8 J/kgK à 294 K). A noter que les carbures rapportés dans les références [23-25] présentent également une variation d'entropie voisine de 10 J/kgK sous 5 T mais vers 260 K, seulement. La capacité frigorifique relative des carbures $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}Cy$ (y = 0.1, 0.2, 0.3) reste très élevée. Elle est estimée à 410, 392 et 382 J/kg respectivement pour y = 0.1, 0.2 et 0.3 sous un champ de 5 T, ce qui est mieux sinon comparable avec la RCP (S) de l'alliage $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ (390 J/kg) [14]. De plus, les carbures $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}Cy$ sont des composés (propres) et leur préparation ne pose pas les problèmes dus à l'arsenic et au phosphore. Pour estimer la variation de la température adiabatique nous avons utilisé les données des figures V.24-V.26 et les mesures de la chaleur spécifique rapportées dans la littérature [10]. Généralement, la chaleur spécifique des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ est de l'ordre de 500 J/kgK. Ainsi, les valeurs de ΔT_{ad} sous 5 T pour x = 0.1, 0.2 et 0.3 sont respectivement de 8.5, 6 et 5.2 K ce qui est suffisant pour les applications au voisinage de la température ambiante.

Composé	**a (Å)**	**T_C (K)**	**$\mu_0 H$ (T)**	**$-\Delta S$ (J/kg K)**	**RCP (J/kg)**
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.1}$	11.4960	290	2/5	7.8/14.5	150/410
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.2}$	11.5188	304	2/5	5.2/9.8	140/392
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.3}$	11.5205	310	2/5	4.13/8.3	132/382

Tableau V.2 : Paramètres de maille, température de Curie, variation d'entropie maximale et capacité frigorifique relative des composés $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}Cy$ (y = 0.1, 0.2, 0.3).

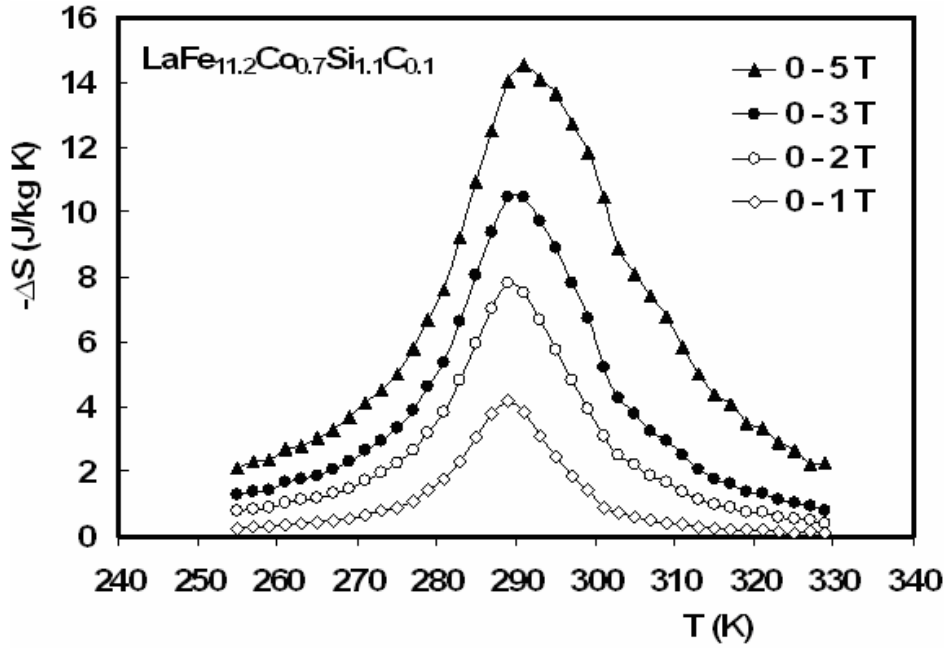


Fig.V.24 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.1}$ sous différents champs magnétiques.

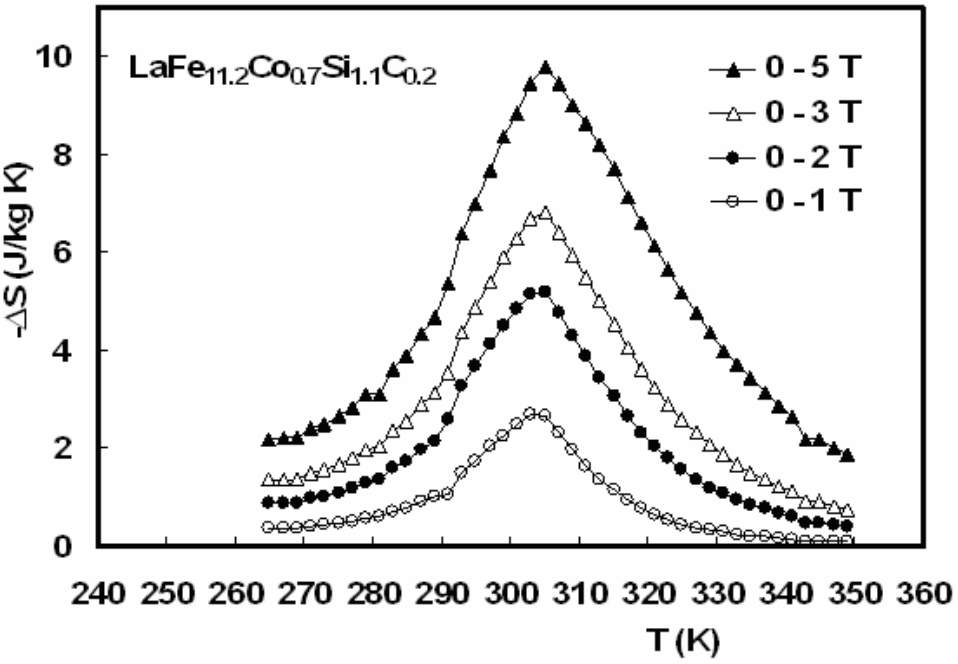


Fig.V.25 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.2}$ sous différents champs magnétiques.

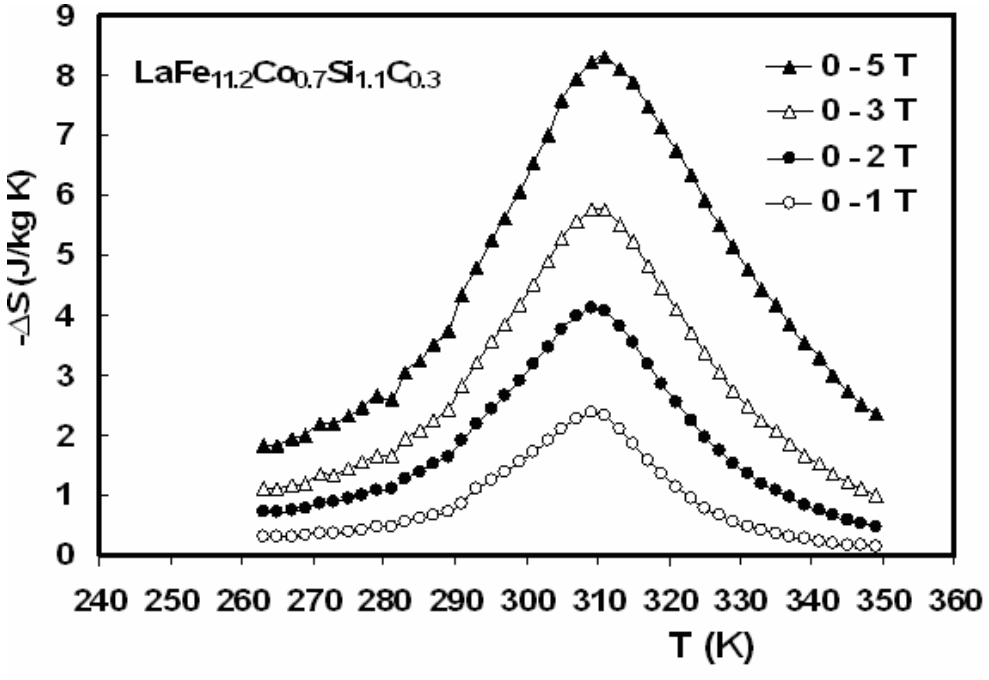


Fig.V.26 : Variation d'entropie en fonction de la température pour $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.3}$ sous différents champs magnétiques.

V.4.4. Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie l'effet des éléments interstitiels sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques des alliages de base de $LaFe_{13-x}Si_x$. L'hydruration induit l'augmentation de la température de Curie de ~ 100 K sans affecter les performances magnétocaloriques qui restent approximativement constantes. La nitruration affecte dramatiquement la variation d'entropie. En revanche, aucun changement global n'a été observé en ce qui concerne la capacité frigorifique totale après nitruration. En effet, pour les nitrures la variation d'entropie varie très lentement sur une large gamme de température. Cette intéressante propriété des nitrures est d'un grand intérêt pratique. En particulier pour les systèmes de refroidissement qui utilisent le cycle d'Ericsson. Les carbures $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}Cy$ présentent un effet magnétocalorique très important au voisinage de la température ambiante, ce qui fait de ces matériaux de très bons candidats pour la réfrigération magnétique.

Références bibliographiques

[1] P.I. Kripyakevich, O.S. Zarechnyuk, E.I. Gladyshevskii and O.I. Bodak, *Z. Anorg. Chem.*, 358 (1968) 90.

[2] O.I. Bodak and E.I. Gladyshevskii, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. A*, 12 (1969)1125.

[3] T.T.M. Palstra, J.A. Mydosh, G.J. Nieuwenhuys, A.M. van der Kraan and K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn.Mater.*, 36 (1983) 290.

[4] T.T.M. Palstra, H.G.C. Werij, G.J. Neiuwenhuys, J.A. Mydosh, F.R. de Boer and K.H.J. Buschow, *J. Phys.F: Met. Phys.*, 14 (1984)1961.

[5] A. Fujita, K. Akamatsu and K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 4756.

[6] F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, Z.H. Cheng and X.X. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) L691.

[7] X.X. Zhang, G.H. Wen, F.W. Wang, W.H. Wang, C.H. Yu and G.H. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 3072.

[8] F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, Z.H. Cheng, G.H. Rao and X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 3675.

[9] Y.F. Chen, F. Wang, B.G. Shen, F.X. Hu, J.R. Sun, G.J. Wang and Z.H. Cheng, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 (2003) L161.

[10] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi, *Phys. Rev. B*, 67 (2003)104416.

[11] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and Y. Iijima, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 653.

[12] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997)3299.

[13] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4494.

[14] O. Tegus, E. Bru¨ ck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Nature*, 415 (2002) 150.

[15] H. Wada, Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3302.

[16] S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus, G. Carvalho,F.C.G. Gandra, P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004) 237202.

[17] F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, Z.H. Cheng, X.X. Zhang, *J. Phys.:Condens. Matter*, 12 (2000) L691.

[18] D.T. Kim Anh, N.P. Thuy, N.H. Duc, T.T. Nhien, N.V. Nong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 262 (2003) 427.

[19] M. Ilyn, A.M. Tishin, F.X. Hu, J. Gao, J.R. Sun and B.G. Shen, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290-291 (2005) 712.

[20] X.B. Liu and Z. Altounian, *J. Magn. Magn. Mater.*, 264 (2003) 209.

[21] T.T.M. Palstra, Ph.D. Thesis, University of Leiden, 1986.

[22] J.P. Liu, N. Tang, F.R. de Boer, P.F. de Châtel, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144 (1995) 1035-1036.

[23] Y.F. Chen, F. Wang, B.G. Shen, G.J. Wang and J.R. Sun, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 1323.

[24] Y.F. Chen, F. Wang, B.G. Shen, J.R. Sun, G.J. Wang, F.X. Hu, Z.H. Cheng and T. Zhu, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 6981.

[25] F Wang, Y.F. Chen, G.J. Wang, J.R. Sun and B.G. Shen, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 2103–2108.

Chapitre VI

Autres matériaux magnétocaloriques étudiés

VI.1. Effet magnétocalorique dans les pnictures MM'X

VI.1.1. Introduction

Les pnictures à base des métaux de transition dont la formule est MM'X (X = P, As, Sb…) présentent des propriétés fondamentales intéressantes qui résultent directement des corrélations fortes entre leurs caractéristiques structurales et les propriétés magnétiques. L'ordre cristallin du métal dépend fortement de la taille et la différence d'électronégativité entre les éléments de transition. Par conséquent, l'occupation sélective par les atomes de métal des deux sites différents (tétraédrique *T* et pyramidal à base carré *P*) de non métal est d'une grande influence sur la polarisation magnétique locale. Les pnictures comme les phosphures où les arséniures ont été longuement étudiés à l'Institut Néel dans l'équipe, Intermétalliques et Interstitiels. Le comportement critique de ces matériaux, conduit systématiquement à des transitions métamagnétiques, instabilité du ferromagnétisme qui se situent entre l'ambiante et les basses températures. Ces transitions sont souvent accompagnées de phénomènes magnétoélastiques propices aux conditions magnétocaloriques par exemple. De nombreuses études, comme la caractérisation sous champs intenses, mesures magnétiques ou sous pression ont été rapportées, en particulier dans le récent Handbook of magnetism [1]. En outre, des calculs consacrés à l'analyse de la structure électronique ont confirmé la sensibilité et l'instabilité de la polarisation magnétique. Récemment, Tegus et al [2] ont découvert un large effet magnétocalorique dans les pnictides MM'X, en particulier dans la série MnFe(As, P). Dans cette section nous étudierons les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de deux familles de pnictures comme $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ et $(Mn_{1-x}Co_x)_2P$ pour mieux comprendre l'EMC présenté par les phosphures métalliques ternaires.

VI.1.2. Présentation des pnictures

Les composés MM'P et MM'As, où M et M' représentent les métaux de transition 3d et 4d dérivent directement du composé NiAs qui est le prototype de larges classes de composés métalliques dont la structure est marquée par la présence d'un non-métal électronégatif. Comme le montre la figure VI.1, ces matériaux cristallisent dans trois structures principales dérivant de celle de NiAs :

- ✓ Une structure quadratique type Fe_2As [3]
- ✓ Structure hexagonale type Fe_2P [4]
- ✓ Structure orthorhombique type Co_2P [5]

Rundqvist [5] a étudié de façon très détaillée les structures de Fe_2P et Co_2P en soulignant les analogies du point de vue de l'entourage du phosphore qui peuvent être étendues à la structure quadratique de type Fe_2As**.** Dans les trois types de structures, l'atome x= (P, As) est proche du barycentre d'un polyèdre constitué de neuf atomes de métal formant un tétrakäidécaèdre (Figure VI.2). Six des neufs atomes de métal composent un prisme droit à base triangulaire autour de l'atome As où P, les trois autres entourent l'atome central à mi hauteur des faces rectangulaires du prisme. Ce polyèdre conduit par des combinaisons différentes aux trois formes déjà citées.

Une seconde description basée sur les environnements (As, P) des atomes du métal, met en évidence des canaux à section triangulaire constitués par un empilement alterné de tétraèdre et de pyramides à base carrée (figure VI.3). Les atomes métalliques M et M' sont généralement ordonnés et occupent dans un canal, soit uniquement les sites pyramidaux (*P*), soit uniquement les sites tétraédriques (*T*). Dans les structures MM'P et MM'As, les deux principaux facteurs d'ordre sont :

- ✓ Le facteur géométrique qui tend à localiser l'atome le plus volumineux dans le plus grand site : la pyramide à base carrée
- ✓ Le facteur lié à la différence d'éléctronégativité entre les atomes métalliques. En effet, l'atome métallique le plus électropositif s'entoure du nombre maximum d'atomes As, P (site pyramidal).

Les deux facteurs agissent généralement dans le même sens et le degré d'ordre est donc très élevé. On observe un certain désordre si les deux facteurs agissent dans le sens contraire.

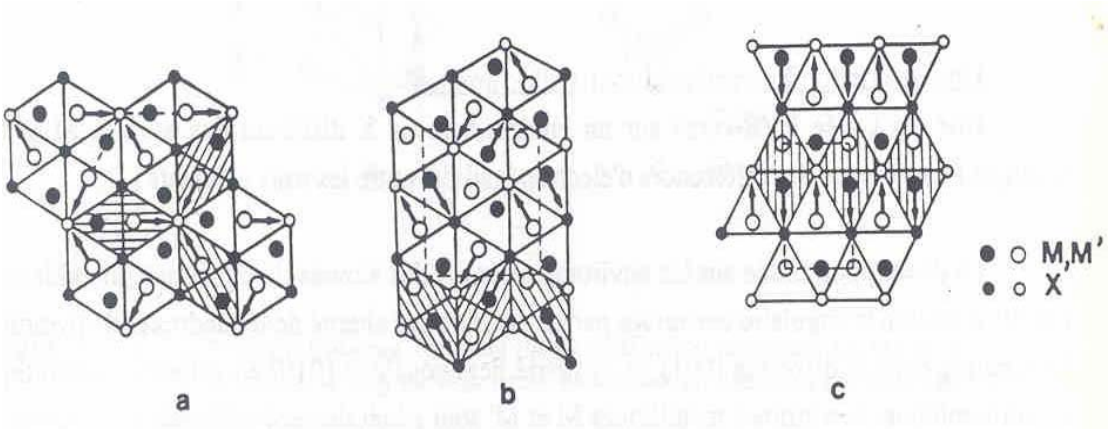


Figure.VI.1 : Projection des différentes structures de la série MM'X sur l'axe court de la maille a) Fe_2P, b) Co_2P, c) Fe_2As

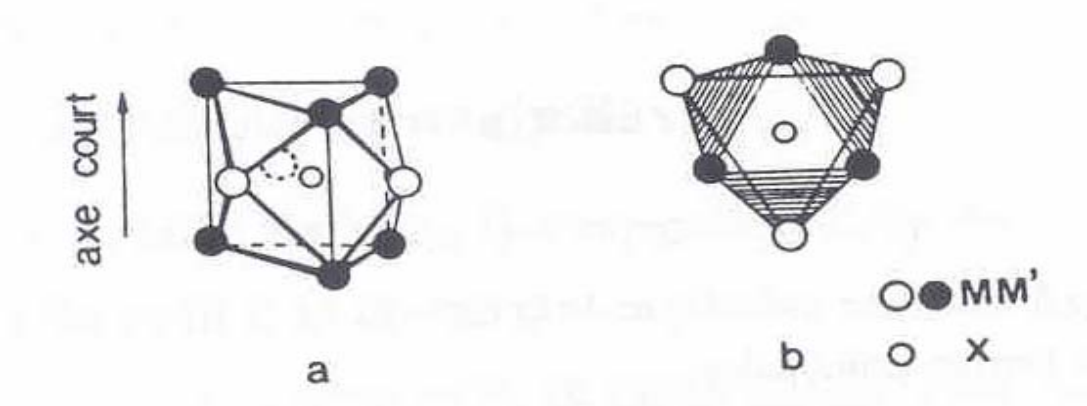


Figure.VI.2 : a) Polyèdre d'atomes du métal (tétrakaïdécaèdre) contenant un atome X= (As, P), b) Projection de la structure le long de l'axe court

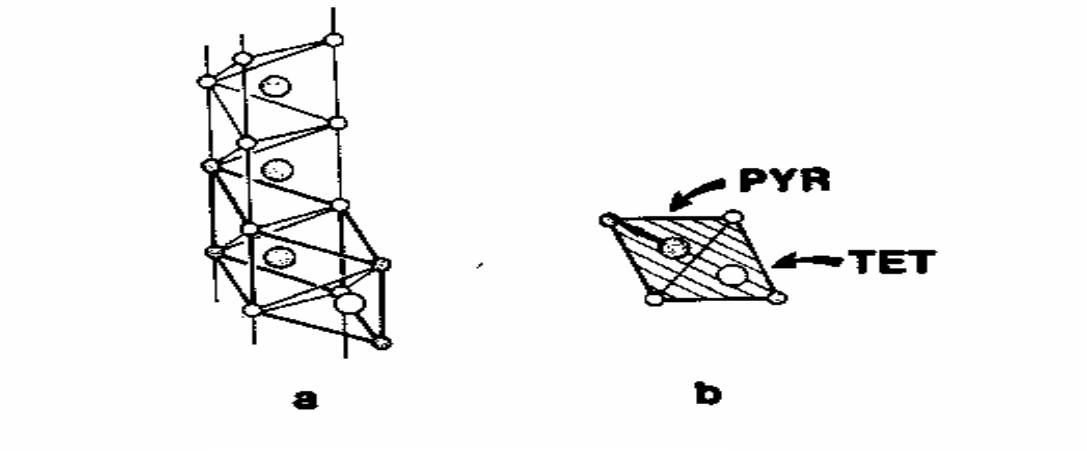


Figure.VI.3 : Canal d'atome X

VI.1.3. Phosphures ternaires $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$

VI.1.3.1. Détails expérimentaux

Les échantillons $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$, ont été préparés à partir des proportions appropriées des éléments Fe, Ni et P dont la pureté dépasse les 99.9 %. Les éléments de départ sont sous forme de poudres très fines. Ces poudres sont mélangés dans un tube de silice scellé sous vide et placé dans un four chauffé progressivement jusqu'à 850 °C pendant 7 jours. Un traitement thermique final a été réalisé afin de fondre et homogénéiser les échantillons préparés. La qualité des échantillons a été vérifiée par diffraction X. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur les magnétomètres BS1 et BS2 respectivement pour les mesures d'aimantation à hautes et à basses températures.

VI.1.3.2. Résultats et discussion

Le système $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ cristallise dans la structure hexagonale type Fe_2P (voir figure VI.4) dont le groupe d'espace est $P\bar{6}2m$. Cette structure présente deux sites métalliques différents, un site tétraédrique Fe (3f) avec 4 atomes de phosphore comme proches voisins et un site pyramidal Fe (3g) avec 5 atomes de phosphores comme proches voisins. La distribution des atomes Fe et Ni ont été étudiée par diffraction X et par diffraction neutronique [6]. Les sites 3g sont totalement occupés par les atomes Fe, tandis que le reste du fer et le nickel sont distribués statistiquement sur les sites 3f, tenant compte de la composition.

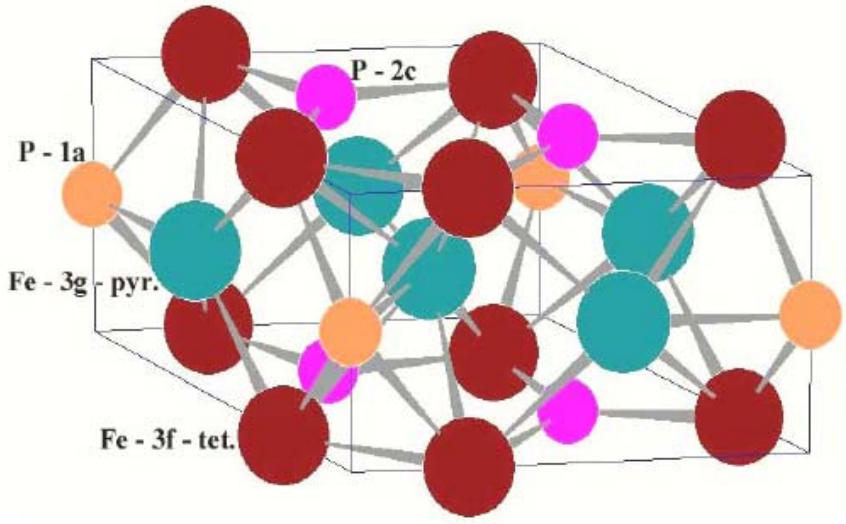


Figure.VI.4 : Structure cristallographique de Fe_2P

La méthode KKR-CPA (Kohn–Korringa–Roskoter method with Coherent Potential Approximation) [7] a été utilisée pour calculer la densité d'état électronique (DOS) de la série $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$. L'utilisation du code KKR-CPA est basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la fonction de Green avec l'approximation de la densité du spin local (LSDA). Pour le composé Fe_2P, nous avons utilisé le code FLAPW (Full Potential Linearised Augmented Plane Wave) [8], des calculs basés sur DFT en utilisant LSDA avec la fonction d'onde comme fonction de base.

La densité d'état électronique (DOS) calculée en utilisant la méthode FLAPW est donnée sur la figure VI.5.

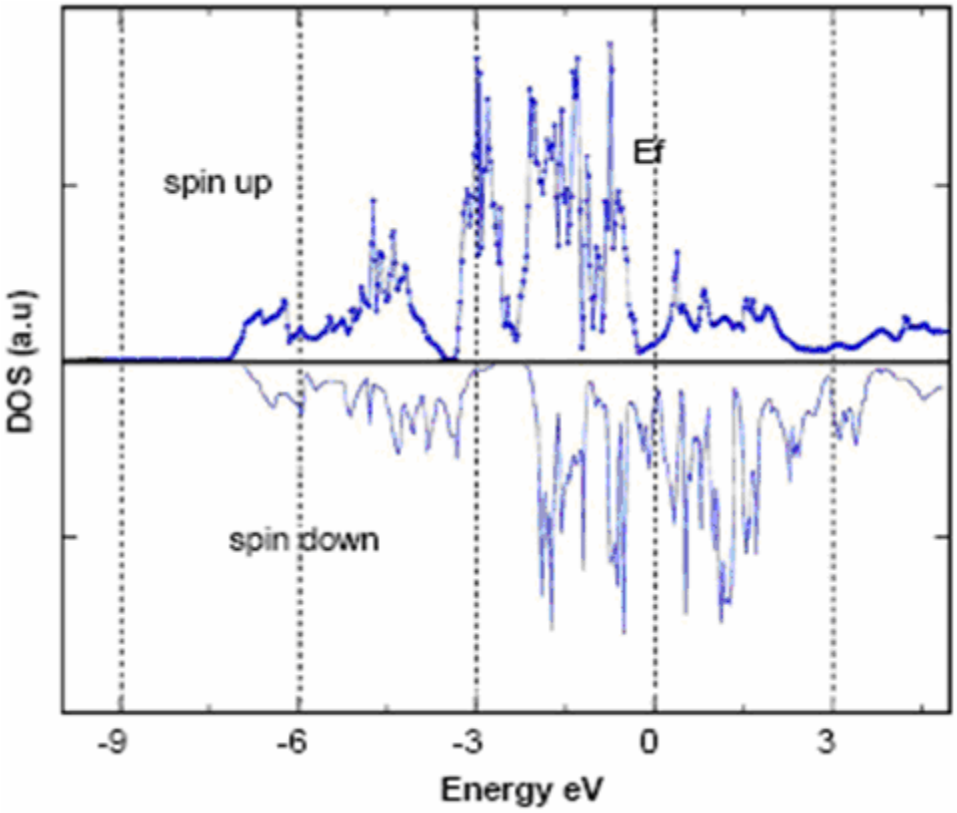


Figure.VI.5 : Calculs FLAPW pour Fe_2P, DOS totale avec les polarisations spin-up et spin-down.

Nous avons obtenu des moments magnétiques de 0.80 μ_B et 2.33 μ_B sur les sites Fe (3f) et Fe (3g) respectivement, établissant un très bon accord entre les calculs basés sur KKR et les valeurs expérimentales déduites de la diffraction neutronique [9]. On remarque que les sites Fe (3g) et Fe (3g) présentent un nombre d'électrons similaires mais les détails des calculs montrent

une différence significative entre les DOS de Fe (3f) et Fe(3g). La valeur élevée de la DOS au niveau de Fermi confirme le caractère métallique des liaisons.

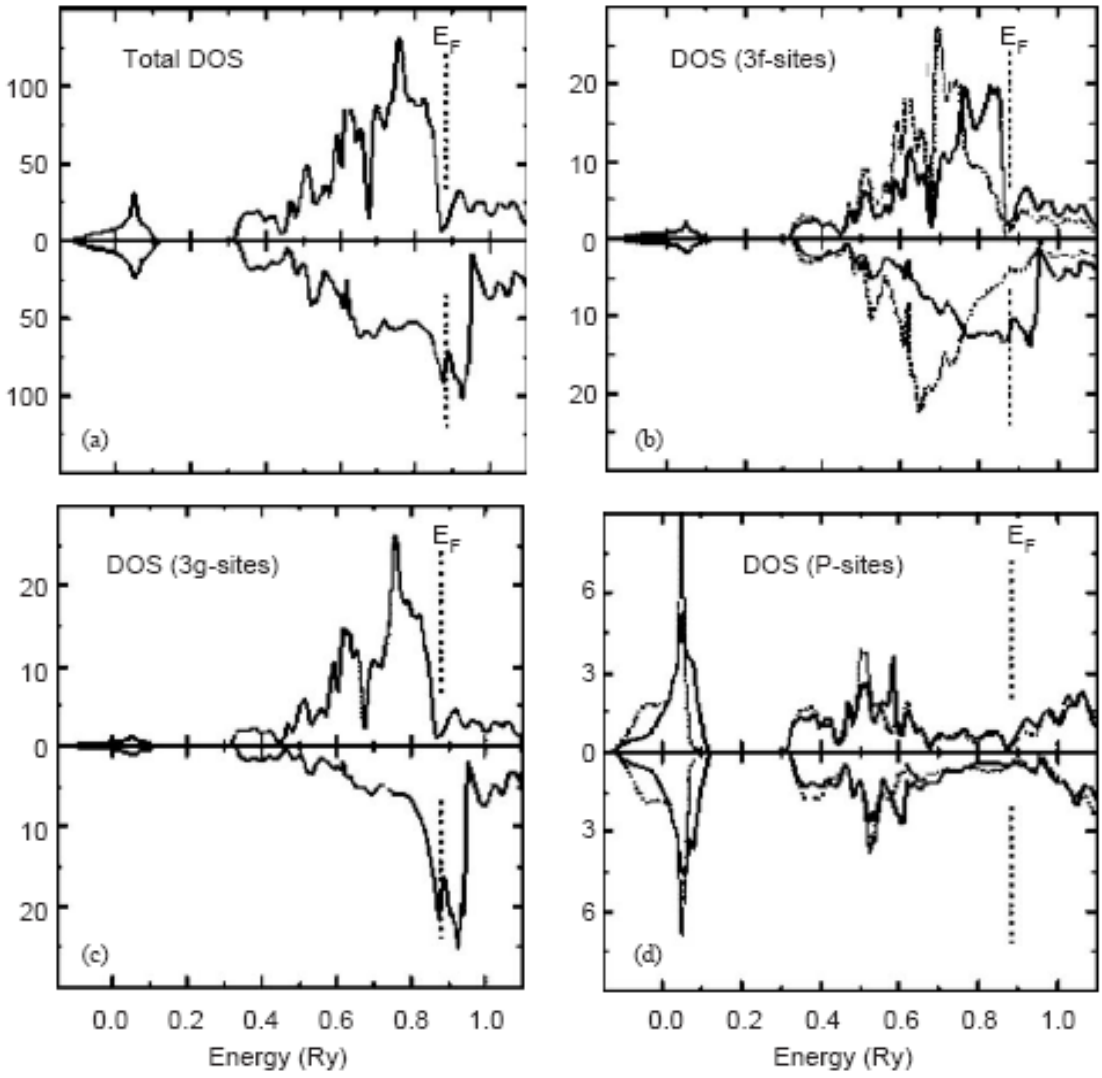


Figure.VI.6 : Calculs basés sur KKR-CPA pour le composé $(Fe_{0.75}Ni_{0.25})_2P$.(a) DOS totale, (b) DOS sur le site 3f occupé arbitrairement par Fe (ligne continue) et Ni (pointillé), (c) DOS correspondant au site 3g occupé par Fe , (d) DOS des sites 1b et de 2c occupé par P.

Nous avons ensuite étudié la structure électronique et magnétique du système désordonné $(Fe_{0.75}Ni_{0.25})_2P$ en utilisant la méthode KKR-CPA. En s'appuyant sur la structure cristalline et les moments magnétiques locaux déterminés à partir de la diffraction neutronique, nous avons trouvé

que les sites Fe(3g), P (1b) et P (2a) sont totalement ordonnés, tandis que le site 3f est occupé statistiquement par Ni et Fe. La valeur théorique du moment total déduite des calculs de DOS représenté dans la figure VI.6 est de 2.13 μ_B par formule unité est en bon accord avec celle déterminée à partir des mesures d'aimantation à saturation. (2.14 μ_B /f.u). Les moments magnétiques locaux des sites 3f et 3g calculés (0.32 et 1.92 μ_B respectivement) sont aussi en très bon accord avec ceux déterminés par la diffraction neutronique (0.38 et 1.78 μ_B). En revanche, le moment magnétique du nickel apparaît négligeable. La figure VI.7 présente l'évolution du moment magnétique total en fonction de la concentration de Ni pour $0 \leq x \leq 0.1$. On remarque que le moment total diminue avec l'augmentation de la concentration de Ni, un résultat attendu et en accord avec les mesures expérimentales.

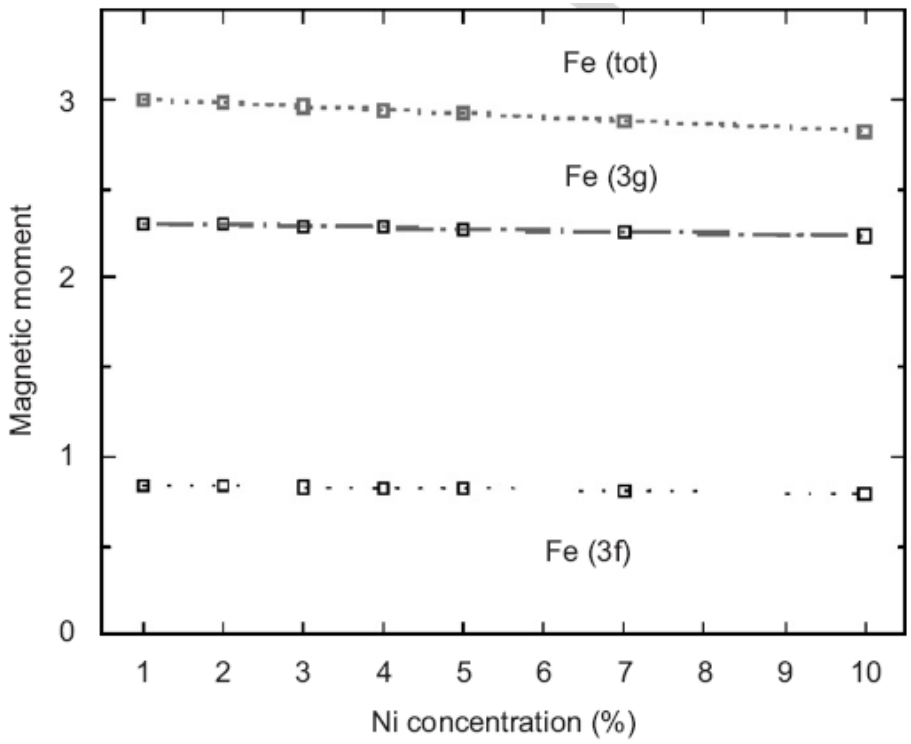


Figure.VI.7 : Evolution des moments magnétiques totaux et locaux calculés à partir de KKR-CPA en fonction de la concentration de nickel dans $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$.

Le composé Fe_2P présente une large variation d'entropie au voisinage de 217 K. Pour un champ magnétique variant de 0 à 1 T, la variation d'entropie isotherme est de 2.54 J/kgK. Cette valeur est comparable avec celle de Gd où $-\Delta S = 3$ J/kgK à l'ambiante sous le même champ magnétique. L'EMC large obtenu dans Fe_2P est associé à la transition magnétique qualifiée de premier ordre de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Cette transition est accompagnée de modifications des paramètres de la maille hexagonale. Le système $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ manifeste un comportement ferromagnétique pour $x < 0.8$. Pour des concentrations de nickel très élevées, les matériaux deviennent paramagnétiques. Cependant, la substitution modérée de Fe par Ni dans Fe_2P augmente rapidement la température de Curie. Par exemple, T_C passe de 217 à 313 K pour une variation de x de 0 à 0.025 (2.5 % de Ni). Ce résultat est d'une grande importance car il nous permet de couvrir une large gamme de température en substituant une petite quantité de fer par le nickel. Le composé $(Fe_{0.975}Ni_{0.025})_2P$ présente une transition ferro-para au voisinage de l'ambiante et plus précisément à 313 K. Les résultats de diffraction X montrent que la transition magnétique dans ce composé est toujours accompagnée d'un changement des paramètres de maille. On s'attendrait alors à ce que la transition garde le caractère premier ordre, mais visiblement ce caractère est atténué d'après la courbe thermomagnétique et la variation d'entropie au voisinage de 313 K. D'après la figure VI.8, la variation d'entropie pour $x = 0.025$ est de 1.9 et de 2.6 J/kgK sous des champs magnétiques de 1.97 et 3 T respectivement. Ces valeurs sont inférieures à celle du gadolinium, mais le faible coût des composés $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ et le fait que la température de Curie peut être ajustée facilement par simple substitution de Fe par Ni (Figure VI.9), en fait des matériaux potentiellement intéressants. L'EMC observé dans $x = 0.015$ est inférieur à celui mesurée avec $x = 0.025$, ce résultat est dû sans doute à la présence d'impuretés (en concentration très faible) dans ces matériaux. En revanche, pour $x = 0.1$, la diminution de l'effet magnétocalorique est attribuée essentiellement à la transformation de la phase magnétique en second ordre. En outre, la diminution de l'aimantation avec l'augmentation de la concentration de Ni contribue aussi à la chute de l'EMC.

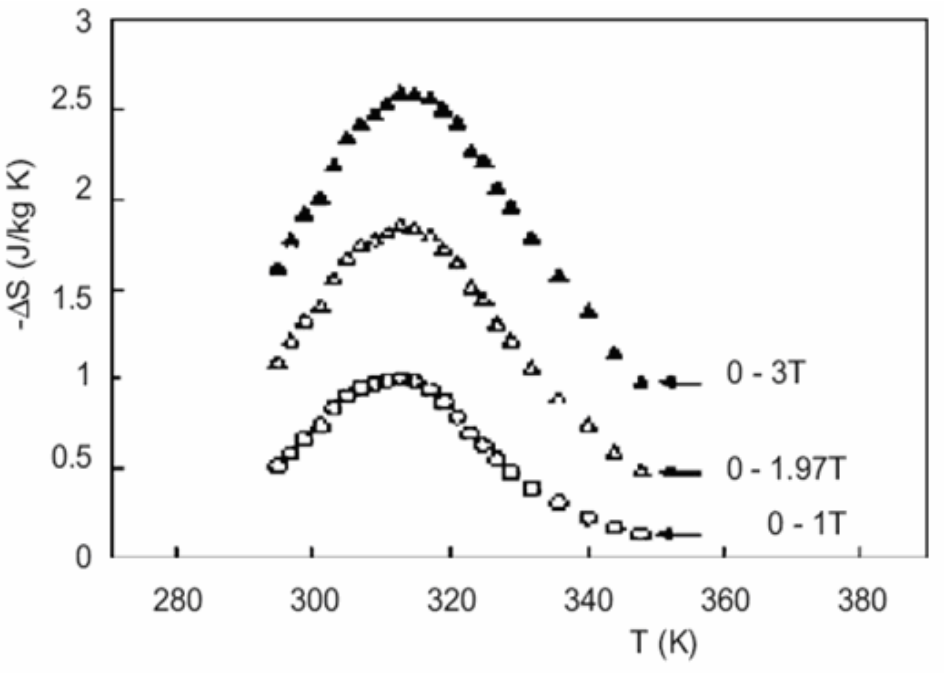


Figure.VI.8 : Variation d'entropie en fonction de la température de $(Fe_{0.975}Ni_{0.025})_2P$.

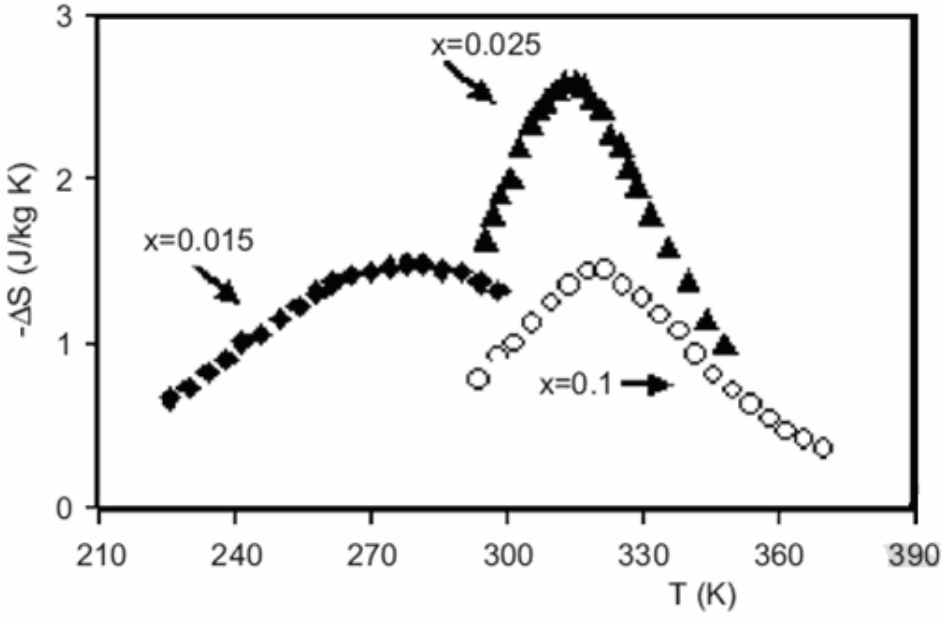


Figure.VI.9 : Variation d'entropie en fonction de la température des composés $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ sous un champ de 3 T.

VI.1.4. Phosphures ternaires $(Mn_xCo_{1-x})_2P$

VI.1.4.1. Présentation des matériaux

Les propriétés magnétiques et cristallographiques des composés $(Mn_xCo_{1-x})_2P$ ont été longuement étudiées à la suite des premiers travaux de Roger [10]. Ce système présente un large domaine ferromagnétique en structure orthorhombique comme le montre la figure VI.10. Le point de Curie varie très rapidement avec la substitution en manganèse et présente un maximum à la composition MnCoP (583 K). Lorsque la concentration en manganèse augmente, c'est-à-dire lorsque la concentration moyenne des électrons 3d diminue, le comportement devient métamagnétique. Pour $0.56 < x < 0.76$, les composés passent de l'état métamagnétique de basse température à l'état ferromagnétique ou paramagnétique. La température de transition du métamagnétisme au ferromagnétisme augmente rapidement, alors que le point de Curie diminue, fermant le domaine ferromagnétique comme montré sur la figure ci-dessous.

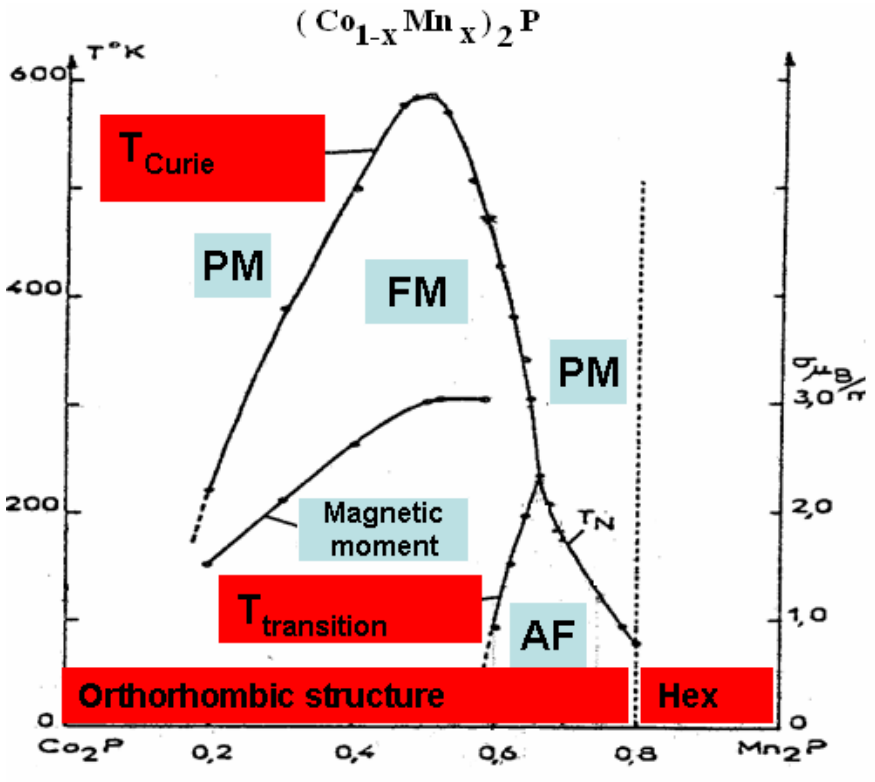


Figure.VI.10 : Diagramme de phase du système $(Co_{1-x}Mn_x)_2P$ [10].

Pour x > 0.66, le passage direct de l'antiferromagnétisme au paramagnétisme se traduit par un point de Néel T_N. Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés magnétocaloriques des composés $(Mn_xCo_{1-x})_2P$ au voisinage de leurs phases de transition, pour la substitution en manganèse x variant entre 0.5 et 0.875.

VI.1.4.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques

L'évolution de l'aimantation en fonction de la température caractérise la nature de transition. Dans le cas de $(Mn_{0.5}Co_{0.5})_2P$, il s'agit d'une transition ferro-para qualifiée du second ordre, telle que l'aimantation varie continûment au voisinage de transition (Figure VI.11). D'après la figure VI.12, on constate que la variation de l'entropie magnétique est très importante au voisinage de la température de Curie qui se trouve vers ~ 590 K. L'application d'un champ magnétique variant de 0 à 1.96 T et de 0 à 3 T, induit une variation d'entropie magnétique de 2.7 J/kg.K et 3 J/kg.K respectivement. La variation de la température du matériau est de l'ordre de 3 K pour une variation du champ appliqué de 0 à 3 T. De plus, La variation d'entropie magnétique varie quasi linéairement avec le champ appliqué.

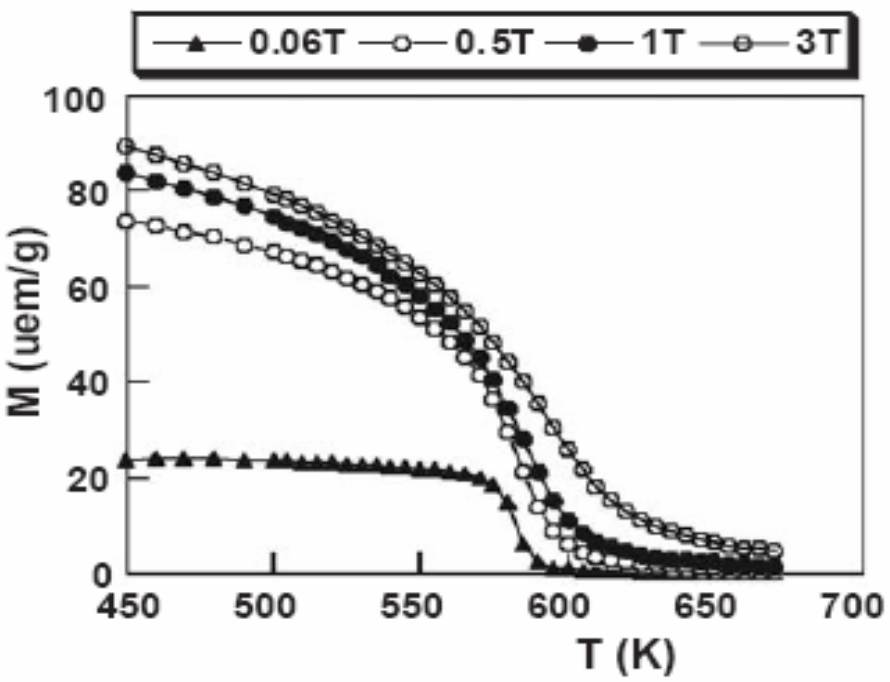


Figure.VI.11 : Courbes thermomagnétiques sous différents champs de composé $(Mn_{0.5}Co_{0.5})_2P$

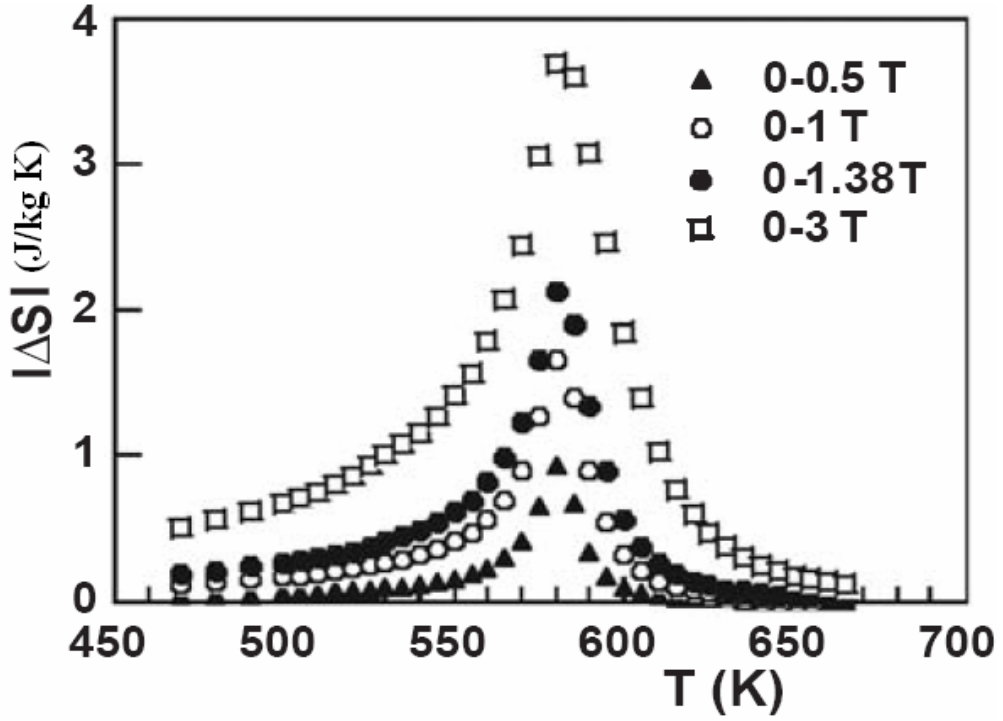


Figure.VI.12 : Variation d'entropie sous différents champs magnétiques du composé $(Mn_{0.5}Co_{0.5})_2P$

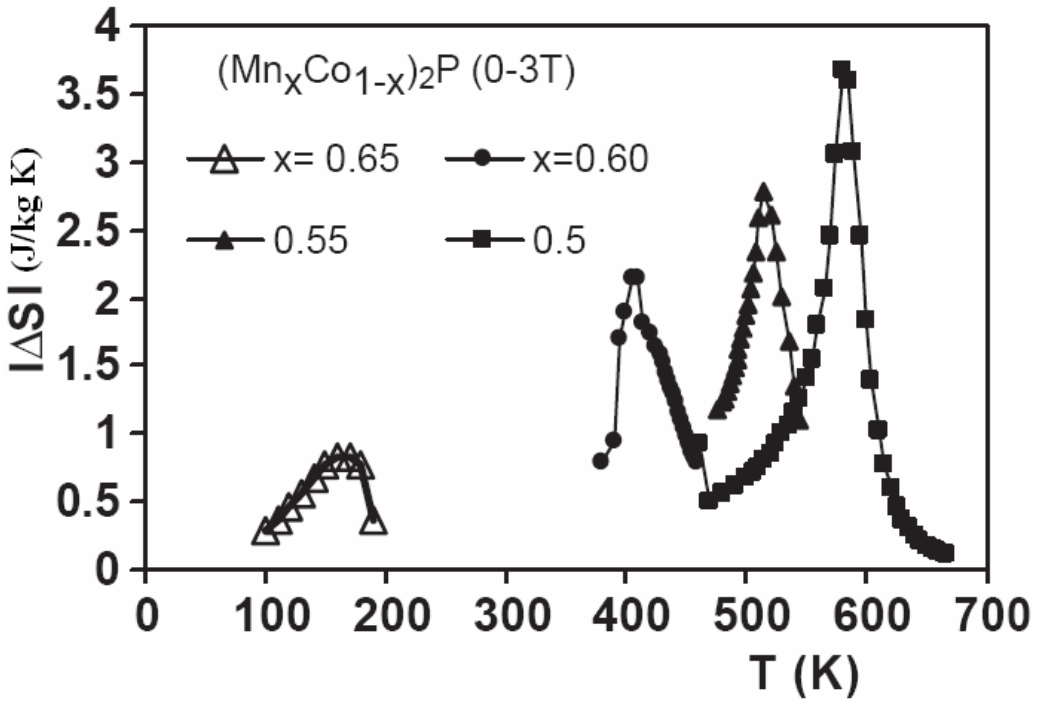


Figure.VI.13 : Effet de la substitution en manganèse sur l'EMC de $(Mn_xCo_{1-x})_2P$.

Les résultats obtenus avec les composés $(Mn_xCo_{1-x})_2P$ où x = 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75 et 0.875, montrent que $(Mn_{0.55}Co_{0.45})_2P$ et $(Mn_{0.6}Co_{0.4})_2P$ manifestent un comportement ferromagnétique, avec une transition Ferro-Para. Ces deux composés présentent un effet magnétocalorique intéressant au voisinage de la transition. Lorsque le champ magnétique appliqué varie de 0 à 3 T, l'entropie magnétique de $(Mn_{0.55}Co_{0.45})_2P$ varie de 2.18 J/kg.K autour de 530 K. Pour $(Mn_{0.6}Co_{0.4})_2P$ l'entropie magnétique varie de 1.63 J/kg.K au voisinage de 410 K. Les variations de température sont de l'ordre de 2 K et 1.2 K respectivement. En revanche, les autres composés (x = 0.65, 0.7, 0.75, 0.875) présentent un effet magnétocalorique plus faible, l'aimantation spontanée diminuant avec l'augmentation du taux de manganèse. Le composé $(Mn_{0.65}Co_{0.35})_2P$, présente une structure antiferromagnétique à basse température. On observe aussi que le point de transition varie en fonction du champ appliqué, il diminue quand le champ magnétique augmente. L'effet magnétocalorique observé dans le composé $(Mn_{0.65}Co_{0.35})_2P$ est dit EMC négatif. En effet, la transition antiferro-ferro de ce matériau est accompagnée par une variation d'aimantation positive et par conséquent, d'après l'équation de Maxwell, la variation d'entropie est positive, tandis que la variation de la température adiabatique est négative, d'où le nom EMC négatif. Les autres composés 0.7, 0.75 et 0.875, présentent un comportement métamagnétique à basse température. Dans ce domaine de température, leurs propriétés magnétocaloriques restent trop faibles.

VI.1.5. Conclusion

Dans cette partie du chapitre nous avons étudié les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des pnictures $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ et $(Mn_xCo_{1-x})_2P$. Les calculs de la structure électronique pour $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ basés sur deux méthodes (KKR-CPA et LAPW) sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Les mesures magnétiques montrent que la série $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ manifeste un effet magnétocalorique non négligeable en particulier avec la composition $(Fe_{0.975}Ni_{0.025})_2P$. Sous un champ de 1.97 T, la variation d'entropie dans ce composé est de 2 J/kgK à 313 K au voisinage de l'ambiante, sa capacité frigorifique relative est estimée à 80 J/kgK. La chaleur spécifique du système $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$, étant presque le double de celle du gadolinium, limitant ainsi les performances MCE. Ceci, restreint la variation de la température adiabatique et par conséquent le domaine d'application à champ faible. En revanche, la

température d'ordre de cette famille peut être ajustée facilement par simple substitution du fer par le nickel. Le coût beaucoup moindre que celui du gadolinium fait de cette série, des réfrigérants éventuels, néanmoins intéressants.

Pour les composés $(Mn_xCo_{1-x})_2P$, les résultats obtenus montrent que les propriétés magnétiques changent rapidement en fonction de la concentration en manganèse. Certaines compositions montrent un effet magnétocalorique non négligeable à hautes températures. Lorsque la substitution en manganèse augmente ($x > 0.5$), la température de Curie diminue, accompagnée par une diminution de l'effet magnétocalorique. Ainsi pour $x = 0.5$, 0.55 et 0.6, la transition ferro-para est accompagnée par une variation d'entropie encore notable entre 410 et 590 K. Le composé $x = 0.65$ s'ordonne antiferromagnétiquement à basse température. Au voisinage de la transition antiferro-ferro, un EMC négatif faible est observé. Pour $x > 0.65$, la variation d'entropie devient plus faible encore. Ceci est attribué au fait que la variation d'aimantation au voisinage de la température de Néel (antiferro-para) devient minime.

VI.2. Effet magnétocalorique négatif dans les alliages $Fe_{1-x}Rh_x$

VI.2.1. Introduction

Au voisinage de la composition équiatomique, les alliages Fe-Rh présentent une transition magnétique de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique de type de premier ordre. Cette transformation est accompagnée d'un effet magnétocalorique négatif très large [11, 12]. L'application d'un champ magnétique de 2 T à l'alliage $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ à 313 K provoque une large variation de la température de -12.9 K dans des conditions adiabatiques. Par conséquent, l'alliage $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ peut être un très bon réfrigérant en vue d'applications spécifiques. Plusieurs études ont été réalisées sur la transition AF-F, mais les résultats expérimentaux sur les propriétés magnétocaloriques de ces matériaux restent très limités et en partie aléatoires. Ici, nous rapportons les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la composition $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$.

VI.2.2. Préparation d'échantillons

L'alliage a été préparé par fusion à l'arc à partir des éléments Fe et Rh de haute pureté ~ 4N. Pour obtenir une phase homogène, deux traitements thermiques ont été réalisés. Dans un premier temps, l'alliage fondu est introduit dans un tube de silice scellé sous vide et placé ensuite dans un four à 1100 °C pendant 48 heures et à 800 °C pour 24 heures, l'échantillon est ensuite refroidi rapidement jusqu'a la température ambiante. Dans le deuxième traitement, le matériau est placé à 1100 °C pour 6 jours et 800 °C pour 24 heures. Comme pour le premier traitement, l'alliage est refroidi rapidement jusqu'à l'ambiante. L'analyse de la structure par diffraction X montre que $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ cristallise dans la structure CsCl. Les mesures magnétiques sont réalisées sur la machine BS1.

VI.2.3. Discussion des résultats

L'évolution de l'aimantation de $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ en fonction de la température dans un champ de 0.1 T est donnée sur la figure VI.14. En augmentant la température, une transition de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique prend place à 370 K. Un tel comportement est observé, à 342 K dans l'alliage $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ avec un échantillon refroidi lentement après un

traitement thermique et à 313 K avec un échantillon trempé dans l'eau directement après le traitement thermique [11, 12]. La température de transition de $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ mesurés ici est différente de celle rapportée dans la littérature avec la valeur égale à 333 K [13]. Ce résultat montre que le comportement magnétique des alliages de base Fe-Rh est très sensible à la méthode de préparation, au processus de traitement thermique et bien entendu à la concentration de Fe/Rh. Par exemple, la transition critique passe de 143 à 408 K si on change la concentration de Rh entre 47 et 63 % et de 155 à 585 K par insertion d'impuretés métalliques, 3d, 4d et 5d [14]. En outre, selon Wayne [15], Polovov et al [16], Annaorazov et al [11, 12]. Les propriétés de ces alliages apparaissent extrêmement sensibles aux différentes étapes du traitement thermique. La transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique prend place à 675 K dans le composé $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ comme on peut le voir sur la figure VI.14.

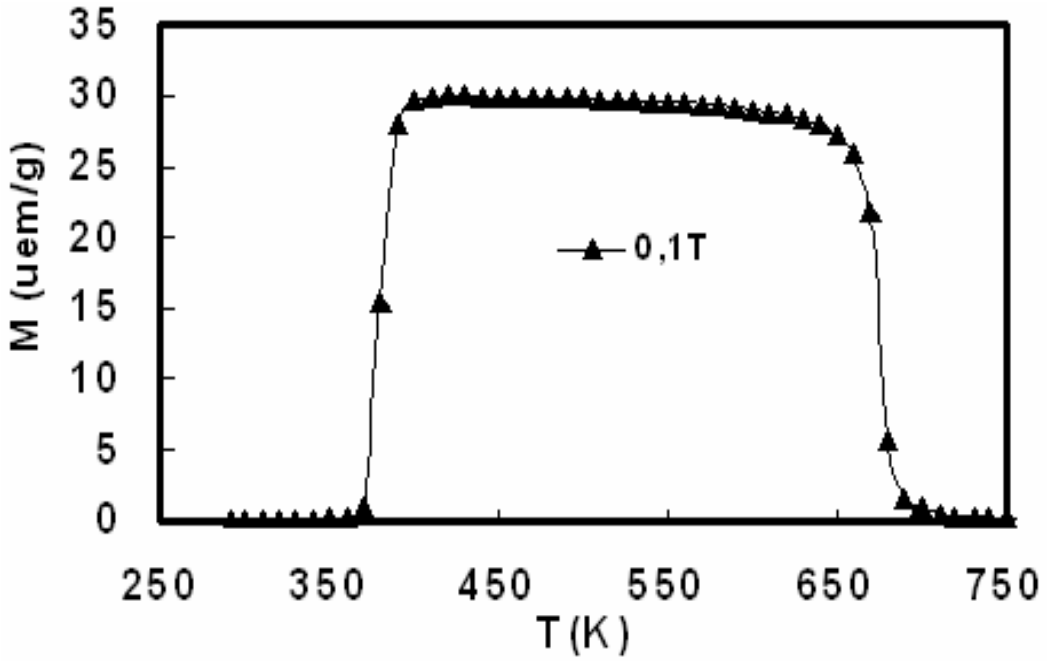


Fig.VI.14 : Aimantation en fonction de la température sous 0.1 T de $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$

L'effet magnétocalorique a été mesuré directement dans $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ par Annaorazov et al [11, 12]. Sous un champ de 5 T, la variation de la température adiabatique au voisinage de la transition AF-F est -3.8 K pour l'échantillon refroidi lentement et presque -13 K pour l'échantillon trempé. D'après les calculs théoriques [13], le ΔT_{ad} induite sous 30 T serait égale

respectivement à – 20 K et -2 K pour T = 333 et 177 K dans l'alliage $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$. La figure VI.15 montre les isothermes d'aimantation de $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ que nous avons obtenues pour différentes températures. L'aimantation augmente rapidement au voisinage de la transition. La variation d'entropie de $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ en fonction de la température et sous différents champs magnétiques mesurée au voisinage de la transition AF-F est présentée sur la figure VI.16. Sous des champs de 2 et 5 T, ΔS est de 12 et 18 J/kgK respectivement à 370 K. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues avec $Gd_5Ge_2Si_2$ [17] et $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [2]. L'important EMC présenté par $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ est essentiellement attribué à la transition AF-F associée à une forte variation de l'aimantation. La variation d'entropie ΔS obtenue dans $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ est presque deux fois supérieure à celle obtenue dans $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ (échantillon refroidi lentement) dont la valeur de ΔS à 342 K est de 6.5 J/kgK sous 2 T. Le composé $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ présente une seconde transition magnétique F-P, au point de Curie, plus précisément à 675 K. Comme on peut le constater sur la figure VI.17, l'EMC y est moins important. Il est de 4.9 J/kgK sous 5 T.

Pour avoir une idée sur la variation de la température adiabatique dans $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$, nous avons utilisé les mesures de la chaleur spécifique de la référence [11]. Pour un champ de 2 et 5 T, ΔT_{ad} est égal à -9.6 et à -14.5 K respectivement, à 370 K (AF-F).

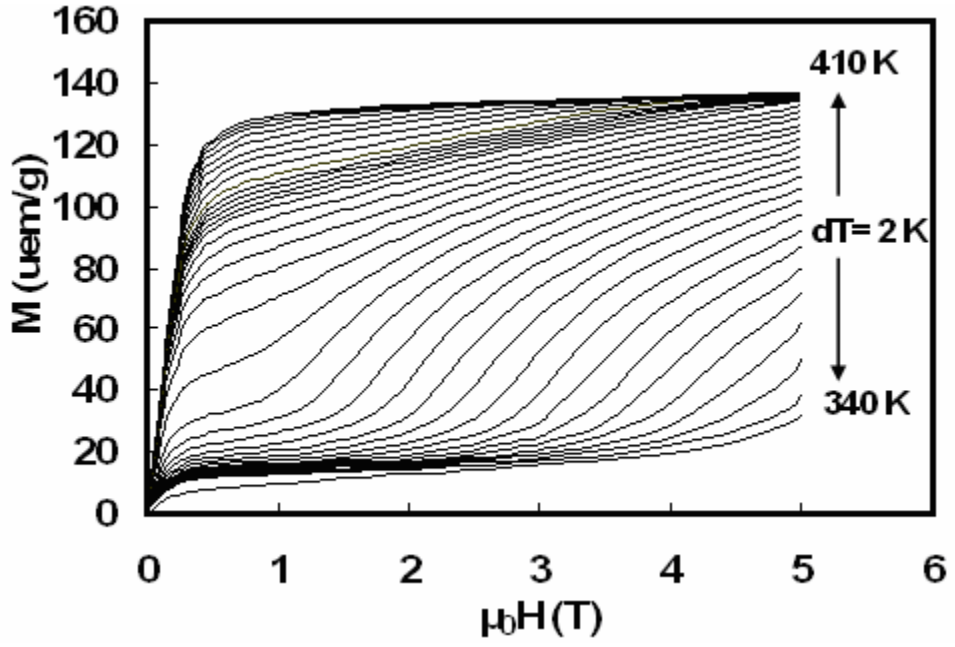


Figure.VI.15 : Isothermes d'aimantation de l'alliage $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$

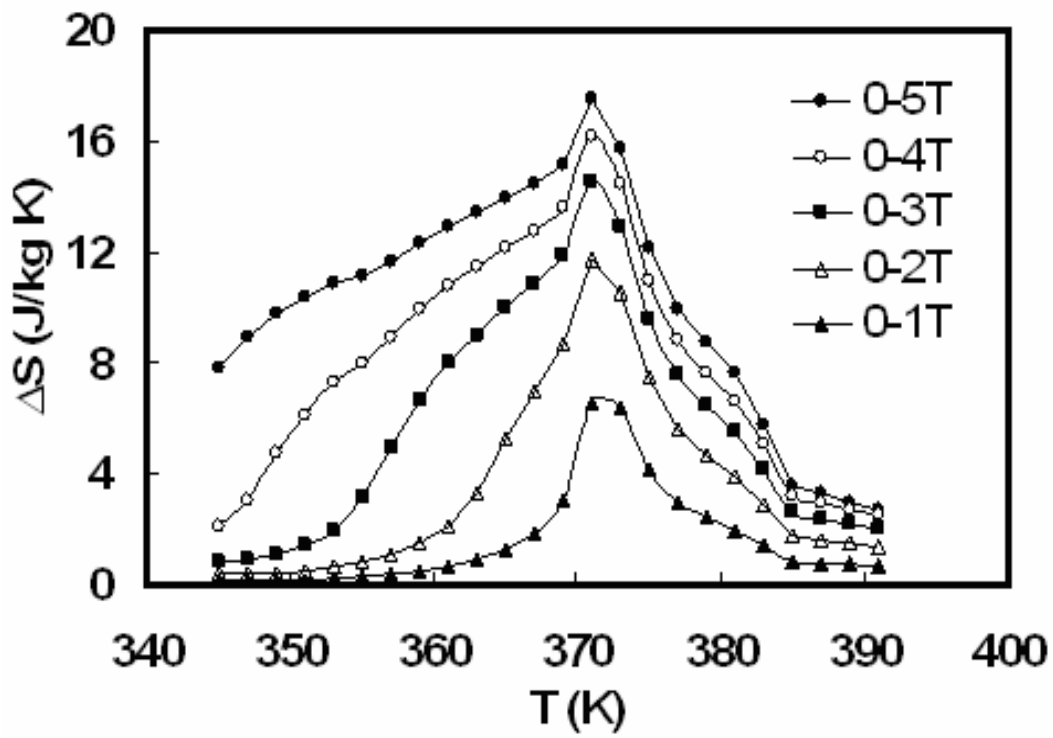


Figure.VI.16 : Variation d'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques de l'alliage $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ au voisinage de la transition AF-F.

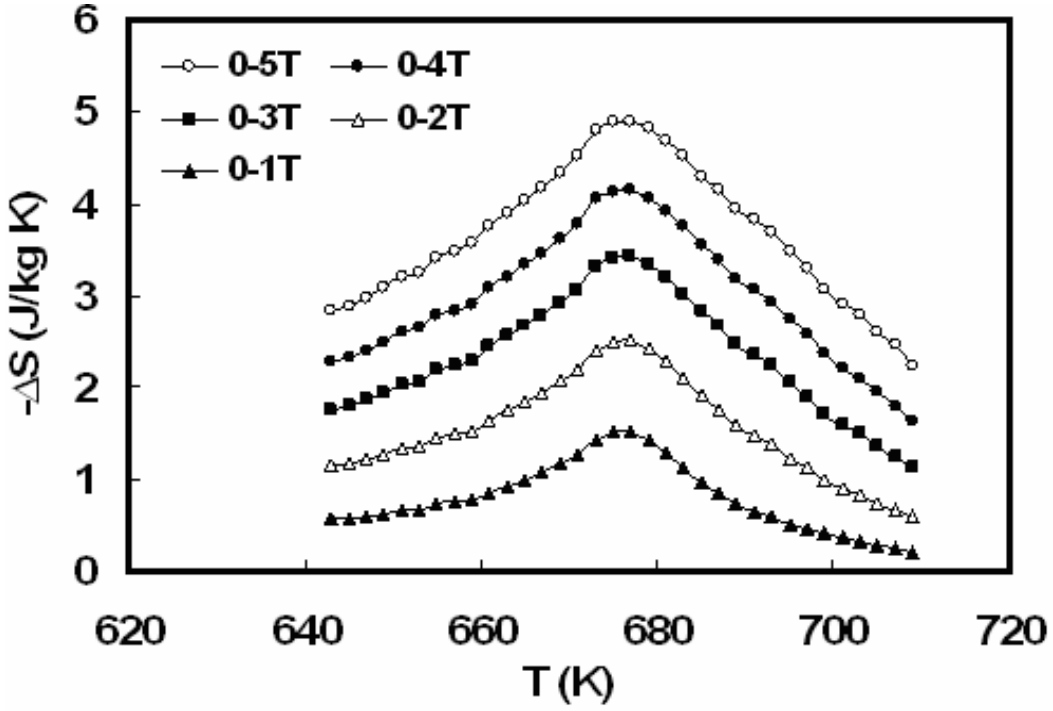


Figure.VI.17 : Variation d'entropie en fonction de la température sous différents champs magnétiques de l'alliage $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$ au voisinage de la transition F-P.

VI.2.4. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $Fe_{0.48}Rh_{0.52}$. La transition AF-F prend place à T = 370 K, elle est accompagnée par une large variation de l'aimantation, ce qui conduit à un effet magnétocalorique négatif (ΔS positive) géant. A cette transition le maximum de la variation d'entropie est de 18 J/kgK sous 5 T. En outre, une seconde transition F-P de type second ordre est observée au voisinage de 675 K. L'EMC à cette transition est environ 4 fois moindre qu'à la transition AF-F. Enfin, les propriétés magnétocaloriques des Fe-Rh sont extrêmement sensible à la composition, aux techniques de préparation et le processus de traitement thermique.

Malgré des performances très intéressantes, ce type d'alliage ne peut éventuellement être utilisé que dans des systèmes intégrés à haute valeur ajoutée, tenant compte du coût du rhodium.

Références bibliographiques

[1] D. Fruchart, Handbook of Magnétism and Advanced Magnetic Materials, Edit, Helmut Kronmuler and Stuart Parkin, Volume 4, Hardcover, July 2007.

[2] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow and F.R de Boer, *Nature*, 415 (2002) 150.

[3] M.E. Elander, G. Hagg, and Q. Westgren, *Arkiv. Kemi Mineral Geol*., 1 (1936) 128

[4] S. Rundqvist, F. Jellinek, *Acta chem.Scand*., 13 (1959) 425

[5] S. Rundqvist, *Arkiv. Kemi*, 20 (1962) 85.

[6] R. Zach, J. Tobola, B. Sredniawa, S. Kaprzyk, C. Casado, M. Bacmann, D. Fruchart, *J. Alloys Compd.*, 383 (2004) 322.

[7] S. Kaprzyk, A. Bansil, *Phys.Rev.B*, 42 (1990) 7378.

[8] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin, S.B. Trikey, *Comput. Phys. Commun.*, 59 (1990) 399.

[9] J. Tobola, M. Bacmann, D. Fruchart, S. Kaprzyk, A. Koumina, S. Niziol, J.L. Soubeyroux, P. Wolfers, R. Zach, *J. Magn.Magn.Mater*., 157–158 (1996) 708.

[10] A. Roger, thèse, Université d'Orsay, 1970.

[11] M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, and A.L. Tyurin, *Cryogenics*, 32(1992) 867.

[12] S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, A.L. Tyurin, *Phys. Lett. A.*, 148 (1990) 363.

[13] B.K. Ponomarev, *J. Eksp. Teor. Phys*, 63 (1972) 199.

[14] M.P. Annaorazov, M. Unal, S.A. Nikitin, A.L. Tyurin, K.A. Asatryan, A.Kh. Dovletov, *J. Alloys Compd*, 348 (2003) 18.

[15] R.C. Wayne, *Phys. Rev*, 170 (1968) 523.

[16] V.M. Polovov, B.K. Ponomarev, V.E. Antonov, *Fiz. Met. Metalloved*, 39 (1975) 977.

[17] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4494.

Chapitre VII

Modélisation des propriétés magnétiques et magnétocaloriques au voisinage de la transition phase

VII.1. Introduction

Comme on l'a vu au chapitre I, la réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique géant. Dans les dernières années plusieurs études ont été consacrées aux matériaux magnétocaloriques pourvu de transitions magnétiques du premier ordre. Ces transitions sont souvent accompagnées de changements importants au niveau du magnétisme et de la structure avec changements des distances interatomiques. Ceci conduit à des variations d'entropie importantes et donne par conséquent lieu à un effet magnétocalorique géant. En 1997, un effet magnétocalorique géant a été découvert par Pecharsky et Gschneidner [1]

En 2002, Tegus et al [2], ont montré que l'alliage $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ présente un effet magnétocalorique important au voisinage de la température ambiante (300 K) avec des valeurs similaires à celles obtenues avec $Gd_5Ge_2Si_2$. L'importance de l'EMC dans ce composé et en général dans les pnictides ternaires est le résultat des transitions premier ordre avec des instabilités d'origine électronique des moments magnétiques locaux. Ensuite, Wada et al [3] ont rapporté un effet magnétocalorique géant dans les composés $MnAs_{1-x}Sb_x$. Sous un champ magnétique variant de 0 à 2 T, la variation d'entropie résultante est presque égale à 31 J/kgK. Récemment, Gama et al [4] ont révélé un EMC colossal dans MnAs. En effet, sous une pression de 0.22 GPa et pour une variation du champ magnétique de 5 T, la variation d'entropie est égale à 267 J/kgK ce qui est énorme comparée à celle mesurée dans tous les composés déjà mentionnés et à pression ambiante.

Toutes les mesures expérimentales sur des matériaux ayant des transitions magnétiques de premier ordre conduisent à des valeurs attrayantes pour la réfrigération magnétique. Pour prévoir l'effet magnétocaloriques dans ce type de composés, différents modèles théoriques ont été utilisés. Oliveira et al [5] ont utilisé un modèle prenant en compte le caractère itinérant des électrons pour modéliser l'effet magnétocalorique dans MnAs et ses dérivés. Cependant, ce modèle est très compliqué avec plusieurs paramètres à optimiser. Nous développerons ici un calcul plus simple, basé sur le modèle de Bean-Rodbell afin de modéliser et interpréter la nature des transitions magnétiques et les différents paramètres magnétocaloriques dans les pnictides à savoir les composés à base de MnAs et $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$.

VII.2. Modèle

Dans les années soixante, Bean et Rodbell [6] ont proposé un modèle phénoménologique pour expliquer la nature de la transition magnétique dans le composé MnAs. Dans ce travail, nous avons optimisé ce modèle pour modéliser les différents paramètres magnétocaloriques dans les composés à base de MnAs et $MnFeP_{1-x}As_x$. D'après le modèle de Bean-Rodbell, si les interactions d'échange dépendent fortement des distances interatomiques, la température de Curie dépend du volume. En effet, ce modèle associe les changements de la structure cristalline aux effets magnétoélastiques importants qui caractérisent la transition magnétique. Par conséquent, les interactions d'échange sont sensiblement modifiées par la variation des distances interatomiques. C'est généralement le cas des matériaux qui présentent des transitions de premier ordre. T_C peut alors s'écrire sous la forme :

$$T_C = T_0(1+\beta(V-V_0)/V_0) \qquad \text{(VII.1)}$$

T_0 est la température de Curie en absence de déformation, V_0 est le volume en absence d'interaction d'échange et enfin β est la pente de l'évolution de la température de transition en fonction du volume. Le comportement critique d'un système magnétique plongé dans un champ magnétique peut être analysé en utilisant l'énergie libre de Gibbs. Pour un moment angulaire total donné J, l'énergie libre peut être développée sous la forme suivante:

$$G = G_{exch} + G_{Zeeman} + G_{elastic} + G_{entropy} + G_{press} \qquad \text{(VII.2)}$$

où G_{exch}, G_{Zeeman}, $G_{elastic}$, $G_{entropy}$ et G_{press} représentent respectivement, les interactions d'échanges, l'énergie de Zeeman, l'énergie élastique, le terme d'entropie et enfin l'énergie due aux pressions externes. Les cinq termes sont donnés par les relations ci-après:

$$G_{exch} = -\frac{3J}{2(J+1)} NkT_C\sigma^2 \qquad \text{(VII.3)}$$

$$G_{Zeeman} = -BM_0\sigma \qquad \text{(VII.4)}$$

$$G_{elastic} = \frac{1}{2K}\left(\frac{V - V_0}{V_0}\right)^2 \qquad \text{(VII.5)}$$

$$G_{entropy} = -T(S_m + S_r) \qquad \text{(VII.6)}$$

$$G_{press} = P\left(\frac{V - V_0}{V_0}\right) \qquad \text{(VII.7)}$$

Par insertion de (VII.3) à (VII.7) dans l'équation (VII.2) et après la minimisation par rapport à V et σ à $P = 0$, on retrouve l'équation ci-après qui décrit l'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique [7, 8] :

$$\sigma = B_J(y) \qquad \text{(VII.8)}$$

avec

$$y = \frac{1}{T}\left[3T_0\left(\frac{J}{J+1)}\right)\sigma + \frac{g_J \mu_B J}{k} B + \frac{9}{5}\left(\frac{(2J+1)^4 - 1}{(2J+2)^4}\right) T_0 \eta \sigma^3\right] \qquad \text{(VII.9)}$$

Le paramètre η donné par cette relation $\eta = \frac{5}{2}\frac{[4J(J+1)]^2}{[(2J+1)^4 - 1]} NKkT_0\beta^2$ appelé le paramètre d'ordre est très important car il implique K le coefficient de compressibilité et β deux paramètres relatifs au changement de volume. La température de Curie et la nature de la transition sont très sensible à la valeur de η. Dans la figure VII.1, nous avons tracé l'aimantation relative à champ et à pression nulle pour différentes valeurs de η. D'après les courbes tracées on peut distinguer facilement la nature de la transition selon la valeur de η. Pour η inférieur à 1, l'aimantation évolue lentement avec la température même au voisinage de la transition magnétique. Il s'agit donc d'une transition de second ordre. Pour des valeurs de η supérieures à 1, l'aimantation chute brusquement à la température de Curie donnant lieu à une discontinuité de M (T), alors dans ce cas la transition magnétique est de premier ordre.

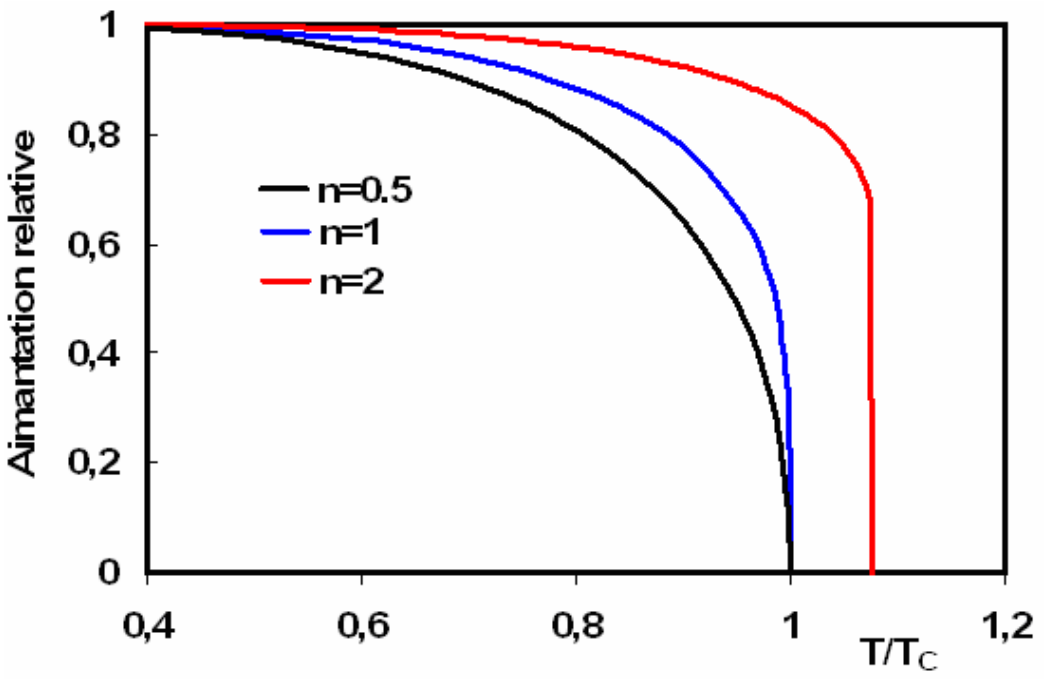


Figure VII.1. Effet du paramètre d'ordre *n* sur la nature de la transition

L'effet magnétocalorique représenté par la variation de l'entropie magnétique peut être calculé à partir des valeurs de l'équation (VII.9) on se basant sur la relation de Smart [9] donnée par :

$$S_m = R.\left[\ln\left(\frac{\sinh(\frac{2J+1}{2J}y)}{\sinh(\frac{y}{2J})}\right) - yB_J(y)\right] \qquad \text{(VII.10)}$$

S_m représente l'entropie magnétique et R la constante universelle des gaz parfaits.

La variation de la température adiabatique peut être calculée à partir de l'entropie totale donnée par : $S(T,B) = S_m(T,B) + S_r(T)$ où S_r est l'entropie du réseau calculé à partir du modèle de Debye donnée par [9] :

$$S_r = -3R\ln\left[1-\exp(-\frac{T_D}{T})\right] + 12R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{\exp(x)-1}dx \qquad \text{(VII.11)}$$

où T_D est la température de Debye, ainsi pour une variation du champ magnétique de $\Delta B = B_f - B_i$, $\Delta T_{ad}(T, \Delta B = B_f - B_i) = T_f(S_f) - T(S_i)$ avec $(S_f = S_i)$.

VII.3. Application du modèle

VII.3.1. Composés de type MnAs

Pour déterminer les paramètres du modèle, en particulier le paramètre d'ordre η et la température de Curie en absence de déformation T_0, l'aimantation peut être tracée en fonction de la température pour différentes valeurs de η et de T_0. Ainsi, on peut déterminer les paramètres du modèle où la théorie coïncide avec l'expérience. Ceci peut être réalisé par la résolution de l'équation (VII.8). Pour MnAs, dans l'équation (VII.8), g = 2 ce qui est généralement le cas des pnictures. Le moment angulaire total J est déterminé à partir des mesures de l'aimantation à saturation dont la valeur est 3.4 μ_B. Cette valeur est confirmée par les calculs de la structure électronique basés sur la méthode KKR [10]. Dans ce cas J = 1.7. Notant que cette valeur du moment angulaire total est une valeur effective et non pas une valeur quantique. A partir de l'équation (VII.8), nous avons calculé l'aimantation en fonction de la température pour différents champs magnétiques, dans le but de trouver les bons paramètres nécessaires au modèle, pour déterminer la variation de l'entropie et de la température adiabatique. La figure VII.2, montre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température sous un champ de 2 T et pour η = 2 et T_0 = 294 K. D'après la figure VII.2, on remarque très bien que l'expérience coïncide suffisamment avec le modèle, il s'agit donc de bons paramètres.

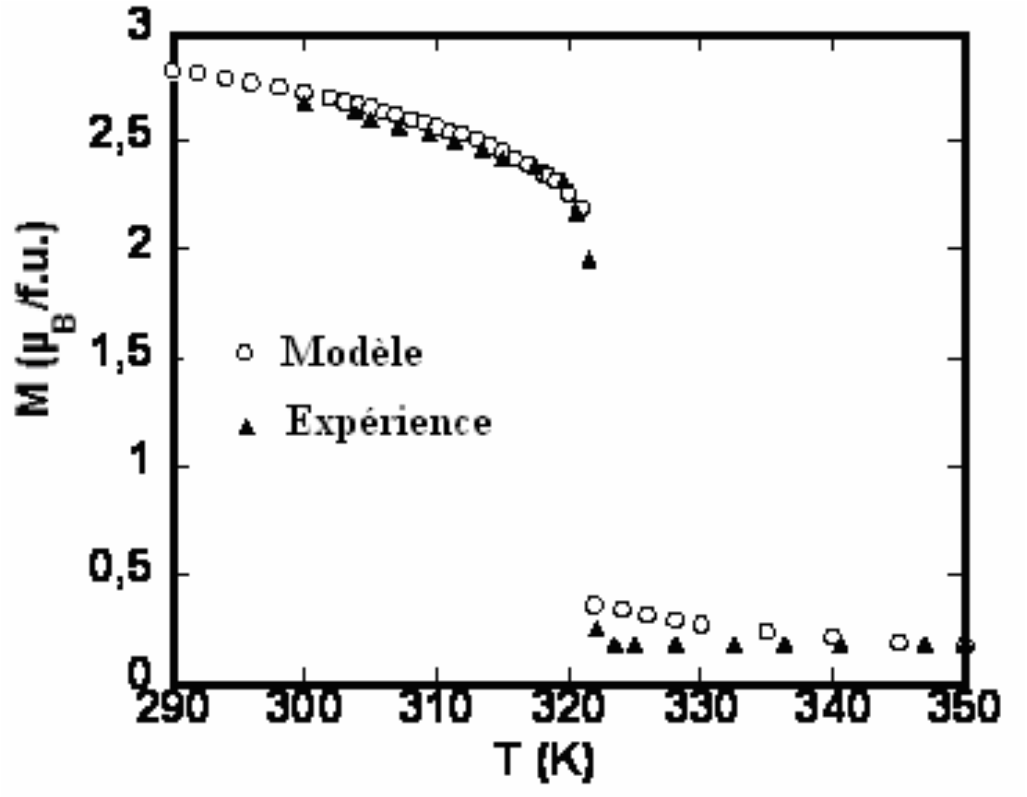


Figure VII.2. Aimantation en fonction de la température sous 2 T pour $n = 2$ et $T_0 = 294$ K.

En revanche les valeurs de η et T_0 trouvées sont comparables à celles utilisées par Bean et Rodbell pour expliquer la transition de phase dans MnAs ($\eta = 2$, $T_0 = 285$ K). La variation de l'entropie isotherme peut être calculée à partir de la relation de Smart (VII.10). La variation théorique de l'entropie magnétique en fonction de la température est représentée sur la figure VII.3 pour des champs magnétiques variant de 0 à 1, 0 à 2, et de 0 à 5 T. Pour un changement du champ magnétique de 0 à 2 T, la variation d'entropie calculée est voisine de 31.77 J/kgK à 318 K ce qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux rapportées dans la littérature (31 J/kgK) [3]. Cette valeur est presque deux fois supérieure à celle de $Gd_5Ge_2Si_2$ (14 J/kgK à T = 276 K) et presque six fois supérieure à celle du gadolinium (5 J/kgK à T = 294 K) dans les mêmes conditions de champ magnétique. L'effet magnétocalorique géant observé dans le composé MnAs est attribué essentiellement à la nature de la transition magnétique typiquement de premier ordre. Cette transition est accompagnée par un changement brusque de la structure hexagonale NiAs à la structure orthorhombique MnP. Comme le montre la figure VII.2, la

transition sous 2 T se produit à 322 K telle que la température de transition augmente avec le champ magnétique appliqué. Par ailleurs, on constate sur la figure VII.3 que l'amplitude de la variation d'entropie reste presque insensible au champ magnétique et la largeur du pic augmente quasi linéairement avec l'augmentation du champ. Ceci peut être expliqué par le fait que la transition magnétique s'étend en température avec l'augmentation du champ magnétique, ce qui est généralement le cas des transitions de premier ordre.

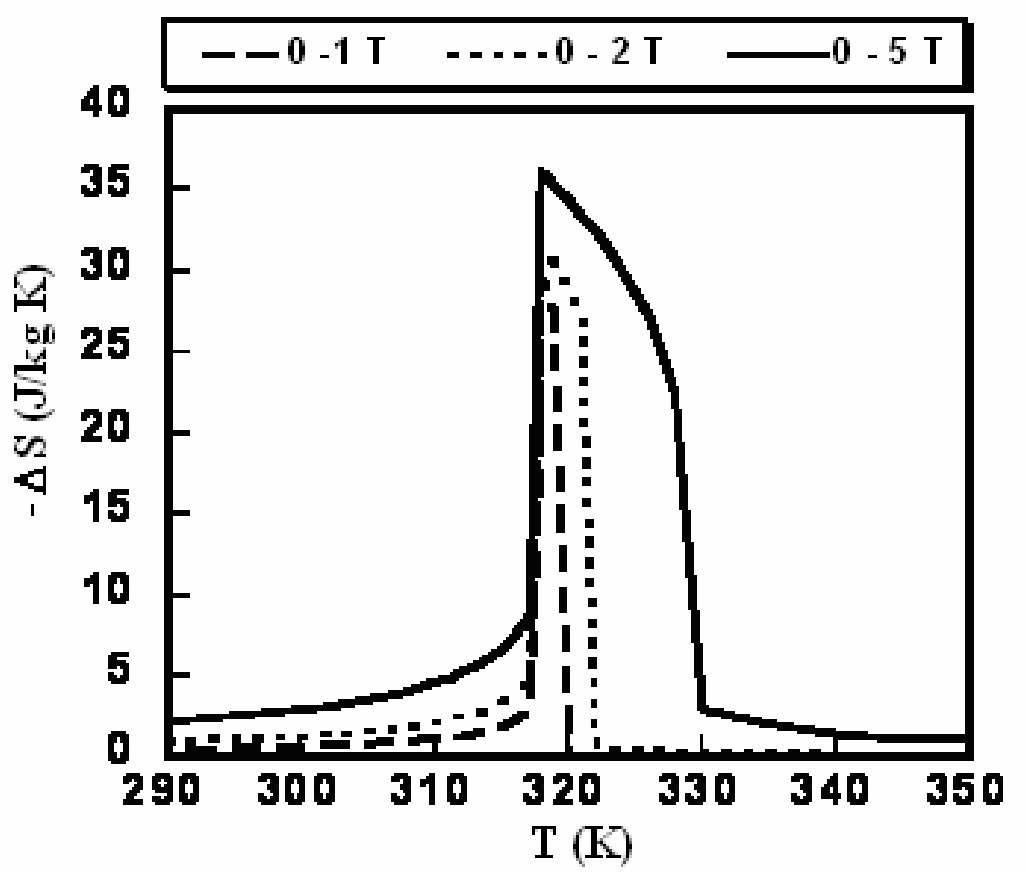


Figure VII.3. Variation d'entropie théorique en fonction de la température sous différents champs magnétique.

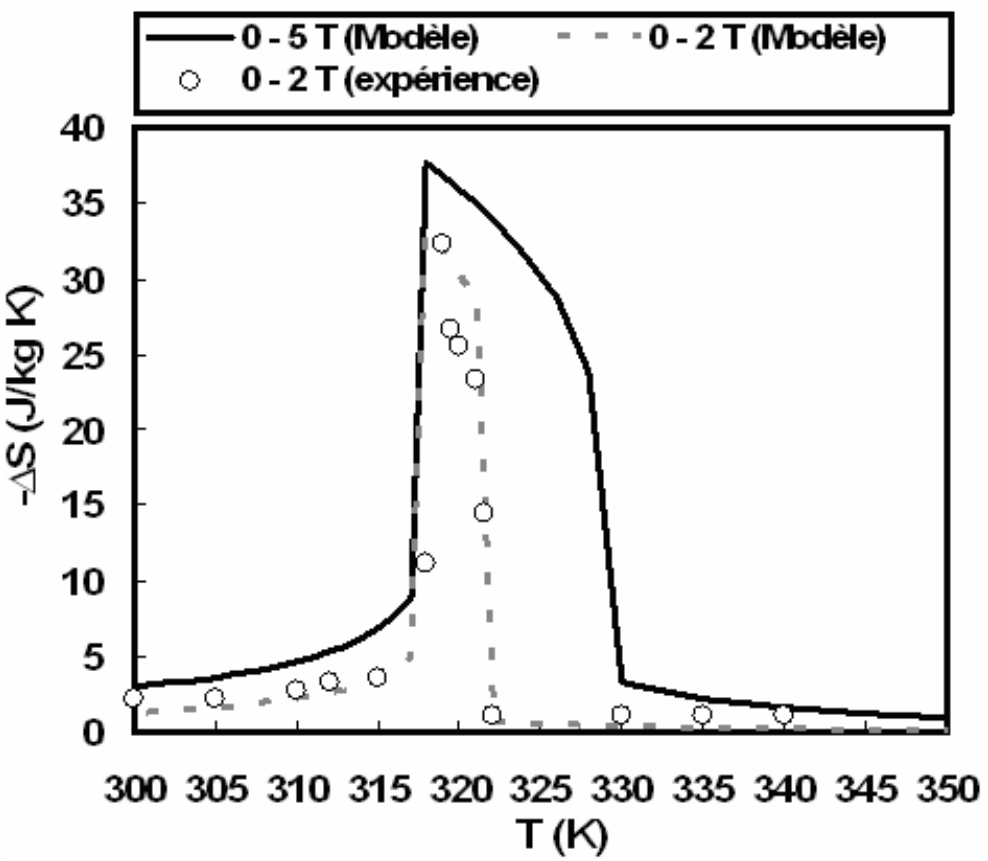


Figure VII.4. Comparaison entre les variations d'entropie expérimentale et théorique.

La comparaison entre la variation d'entropie expérimentale et celle calculée à partir du modèle de Bean Rodbell est donnée sur la figure VII.4. On remarque que les valeurs expérimentales concordent bien avec celles du calcul théorique. Les deux quantités magnétocaloriques à savoir la variation de l'entropie isotherme et la variation de la température adiabatique peuvent être aussi calculées à partir de l'entropie totale constituée de l'entropie magnétique et l'entropie du réseau qu'on peut déterminer en se basant sur le modèle de Debye exprimé par l'équation (VII.11). Dans le cas du composé MnAs, la température de Debye est de T_D = 310 K [11]. Avec les mêmes valeurs de η et T_0, on retrouve l'évolution de l'entropie totale en fonction de la température sous des champs magnétiques de 0, 1, 2 et 5 T comme représenté sur la figure VII.5. On remarque que l'entropie totale croît avec l'augmentation de la température qui augmente le désordre dans le matériau. A 318 K, l'entropie connaît un changement brusque attribué à la transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique.

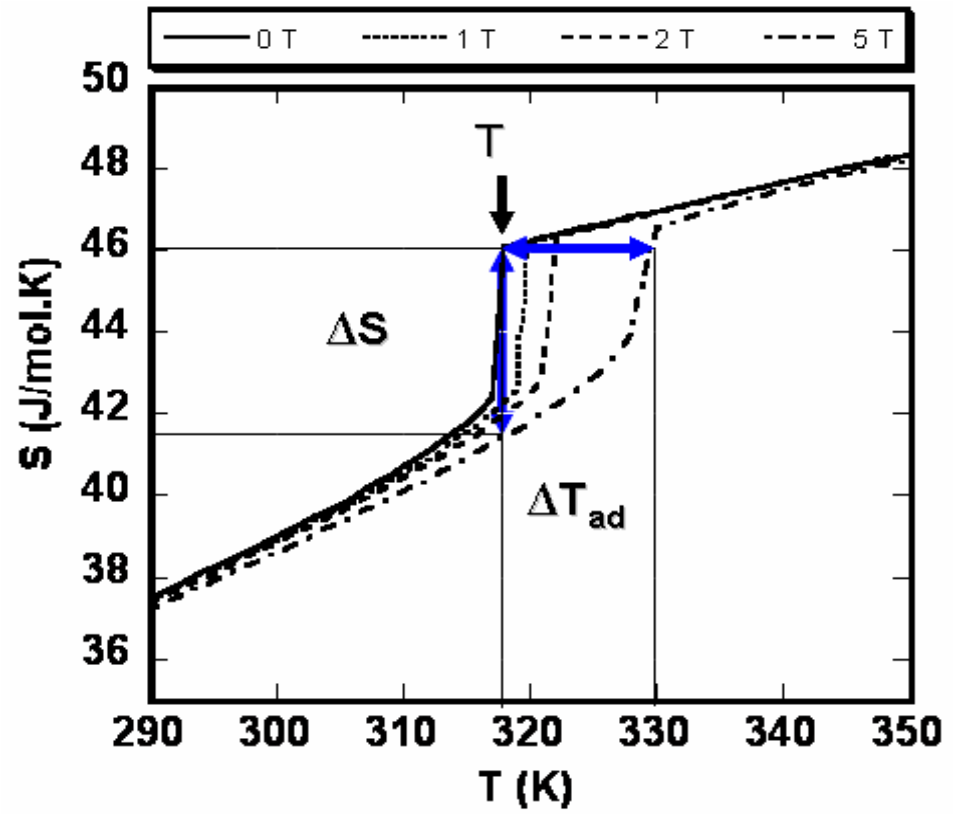


Figure VII.5. Evolution de l'entropie théorique en fonction de la température sous différents champs magnétiques.

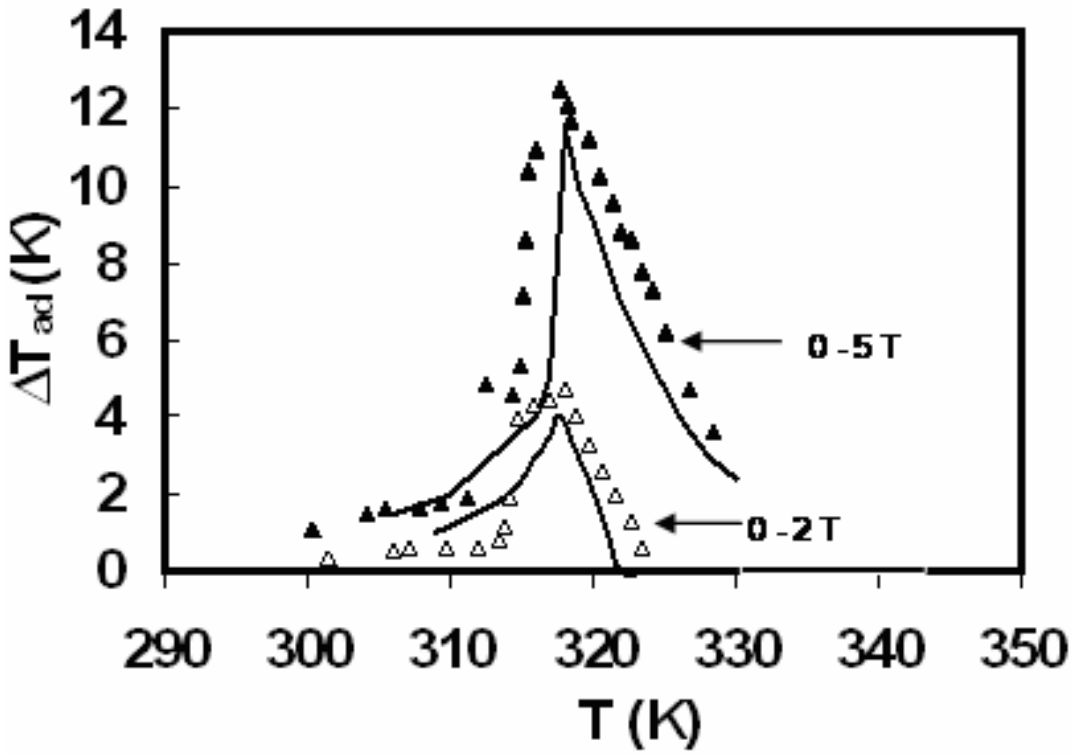


Figure VII.6. ΔT_{ad} en fonction de la température, les deux lignes continues représentent la théorie et les triangles l'expérience.

La figure VII.6, montre les courbes théoriques et expérimentales de la variation de la température adiabatique en fonction de la température et pour des variations de champ magnétique de 0 à 2 et de 0 à 5 T. D'après les calculs, ΔT_{ad} est presque égale à 4 K et 11.5 K au voisinage de la température de transition, respectivement sous 2 et 5 T. Les valeurs expérimentales [3] sont en très bon accord avec celles obtenues on se basant sur le modèle de Bean Rodbell. Les quantités ΔS, ΔT_{ad} et la température de Curie T_C sont extrêmement sensibles au changement du paramètre d'ordre η et de T_0. En revanche, le changement de température de Debye entre 310 et 400 K ne provoque pas un grand changement au niveau de ces quantités. La différence observée entre l'expérience et la théorie peut être attribuée à l'approche simplifiée du modèle de Bean Rodbell. En effet, dans ce modèle, on considère que la contribution du réseau cristallographique à l'entropie totale ne dépend pas du champ magnétique appliqué et de l'aimantation. De plus, pour les alliages présentant des transitions de premier ordre où la transition magnétique est combinée avec la transition cristalline, l'interaction entre les vibrations du réseau et les électrons n'a pas été prise en compte dans les calculs de l'entropie magnétique et du réseau [8]. Pour les alliages basés sur les métaux de transitions, ce modèle donne une simple estimation de l'effet magnétocalorique.

Comme illustré sur les figures VII.4 et VII.6, le composé MnAs présente un effet magnétocalorique géant au voisinage de 318 K. Dernièrement, nous avons montré que en substituant le manganèse dans la formule MnAs par de très faibles concentrations de titane et de vanadium on peut baisser la température de Curie de 318 K à 260 K sans affecter les propriétés magnétocaloriques de l'alliage [12]. Cette série de matériaux, fait actuellement l'objet de plusieurs études au département MCMF de l'institut Néel (C. Dupuis et al) et l'université de Cracovie (Zach et al). Dans ce qui suit nous avons choisi l'échantillon $MnTi_{0.05}V_{0.05}As$ pour valider le modèle de Bean-Rodbell. L'alliage $MnTi_{0.05}V_{0.05}As$ est synthétisé par diffusion à l'état solide, les éléments purs (pureté supérieure à 3N) ayant été mélangés en proportions appropriées. L'échantillon est chauffé pour 3 jours jusqu'à 900 °C dans un tube scellé, ensuite l'échantillon est broyé puis il subit un traitement thermique pour deux jours supplémentaires à la même température (900 °C) toujours dans un tube de silice fermé sous vide. La variation de l'entropie expérimentale est déterminée à partir des mesures magnétiques en se basant sur la relation de Maxwell. La figure VII.7, illustre une comparaison entre MnAs et $Mn_{0.9}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ pour des

champs magnétiques allant de 0 à 2 et de 0 à 5 T. Les variations d'entropie expérimentales sont données sous 2 T pour une comparaison avec les valeurs théoriques représentées par les lignes continues. Les paramètres du modèle utilisés pour calculer la variation d'entropie dans le composé $Mn_{0.9}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ sont $\eta = 2$, $T_0 = 245$ K, g = 2 et $J = 1.65$. D'après la figure VII.7, on remarque que la température de transition passe de 318 K dans le cas de MnAs à 266 K pour $Mn_{0.9}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ sans changement au niveau de la variation de l'entropie. Sous un champ de 2 T, la variation d'entropie calculée à partir du modèle de Bean Rodbell à 266 K est presque égale à -31 J/kgK, ce qui est en très bon accord avec l'expérience tel que ΔS = - 30 J/kgK. Cette dernière valeur est comparable avec celle de MnAs où la valeur expérimentale de ΔS sous 2 T est égale à -32 J/kgK à 318 K. Comme dans MnAs, l'effet magnétocalorique géant trouvé dans l'alliage $Mn_{0.9}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ est attribué aussi à la transition magnétostructurale de type premier ordre au voisinage de la température de Curie. En revanche, comme le montre la figure VII.7, la température de transition de $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$ peut être diminuée de 318 K à 266 K en changeant la concentration de V et Ti de 0 à 0.05 sans affecter largement l'EMC. Ce résultat est d'une grande importance, car en substituant Mn par Ti et V on peut couvrir une large gamme de température avec des matériaux à effet magnétocalorique géant.

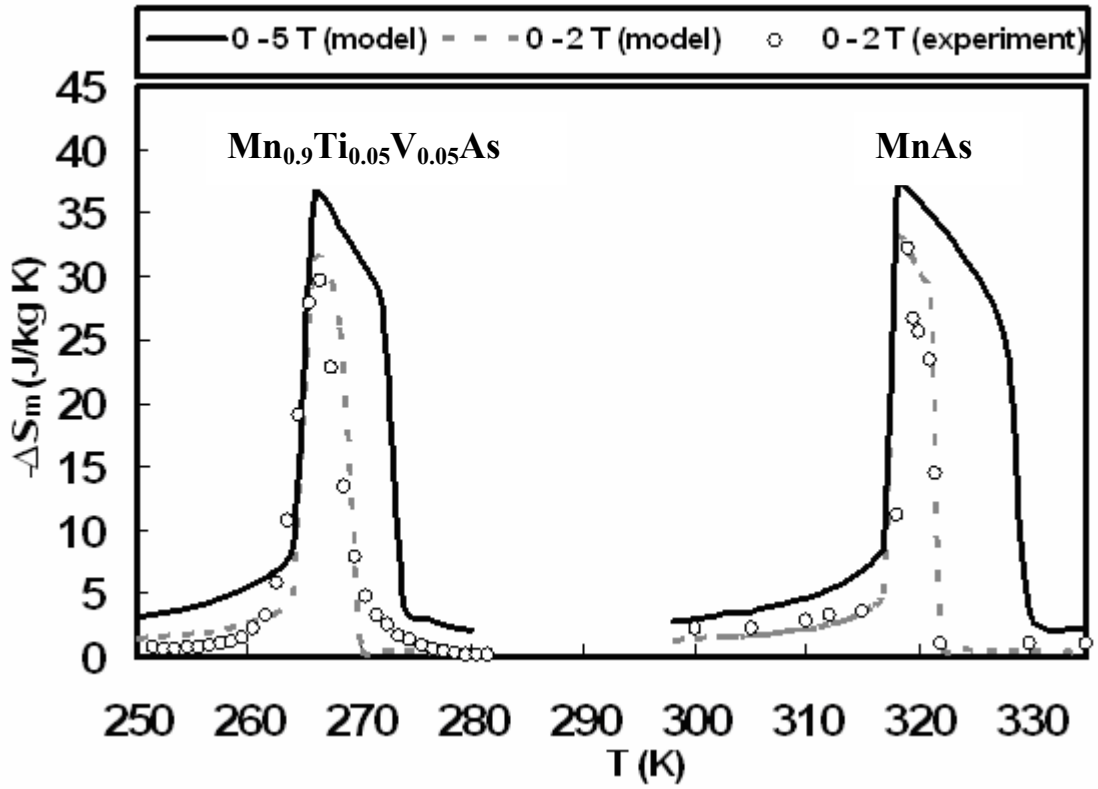


Figure VII.7. Effet magnétocalorique dans les alliages MnAs et $Mn_{0.9}Ti_{0.05}V_{0.05}As$

Ceci nous permettra par exemple de fabriquer un matériau composite pour l'utiliser comme réfrigérant magnétique. De plus, la gamme de température couverte par ces composés, qui se trouve juste au voisinage de la température ambiante est d'un grand intérêt technologique et industriel.

VII.3.2. Le composé $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$

Dans ce paragraphe nous allons essayer de valider le modèle sur l'alliage $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ considéré comme promoteur pour la réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante. Dans un premier temps nous allons chercher les paramètres du modèle nécessaires pour résoudre l'équation (VII.8) et trouver ainsi l'aimantation, la variation de l'entropie et la variation de la température adiabatique. La détermination des paramètres du modèle se fait de la même façon que MnAs. Le paramètre d'ordre η égale à 1.4 et T_0 = 296 K, le moment magnétique à saturation égale à 4 μ_B, par conséquent le moment angulaire totale est supposé égale à 1.5 et le facteur de Landé égale à 2.66. Il est à noter que ces paramètres sont effectifs et nous permettent de modéliser l'effet magnétocalorique dans un alliage et ils sont souvent différents des paramètres expérimentaux.

La figure VII.8, montre l'évolution de l'aimantation du matériau $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ en fonction de la température à différents champs magnétiques. On remarque que la température de transition dépend fortement du champ magnétique. Elle augmente avec l'augmentation du champ. C'est le cas généralement des matériaux qui présentent des transitions de premier ordre. A titre d'exemple, la température de transition passe de 302 K sous un champ de 0 T à 320 K sous 5 T. La figure VII.9, montre la variation d'entropie calculée à partir du modèle de Bean Rodbell en fonction de la température pour des champs variant de 0 à 1 T, 0 à 2 T et de 0 à 5 T. La variation d'entropie pour des champs variant de 0 à 2 T et de 0 à 5 T égale à 18 et 22 J/kgK respectivement. Ces valeurs sont comparables avec l'expérience où les valeurs de la variation d'entropie sont 14 et 18 J/kgK sous un champ de 2 et de 5 T respectivement [2]. L'écart entre l'expérience et la théorie pour cet alliage est attribué essentiellement à l'hypothèse simpliste du modèle de Bean Rodbell comme on l'a vu avec MnAs et aussi la façon de déterminer les paramètres du modèle.

La variation de la température adiabatique est calculée à partir de l'entropie totale comme ça était fait pour MnAs. La figure VII.10, présente la variation de la température adiabatique en fonction de la température pour un champ variant de 2 T. A la température de Curie ΔT_{ad} = 7 K sous 2 T, cette valeur est comparable avec l'expérience tel que ΔT_{ad} = 4 K sous 1.45 T rapportée dans les références [2, 13]. Ainsi, on constate que le modèle de Bean Rodbell permet d'interpréter la phase de transition dans un matériau et permet aussi une très bonne estimation de l'effet magnétocalorique. A noter que les paramètres utilisés pour calculer l'effet magnétocalorique dans l'alliage $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ sont différents de ceux utilisés par Tegusi [13] pour modéliser l'aimantation tel que η = 1.75, g = 2, J = 2.

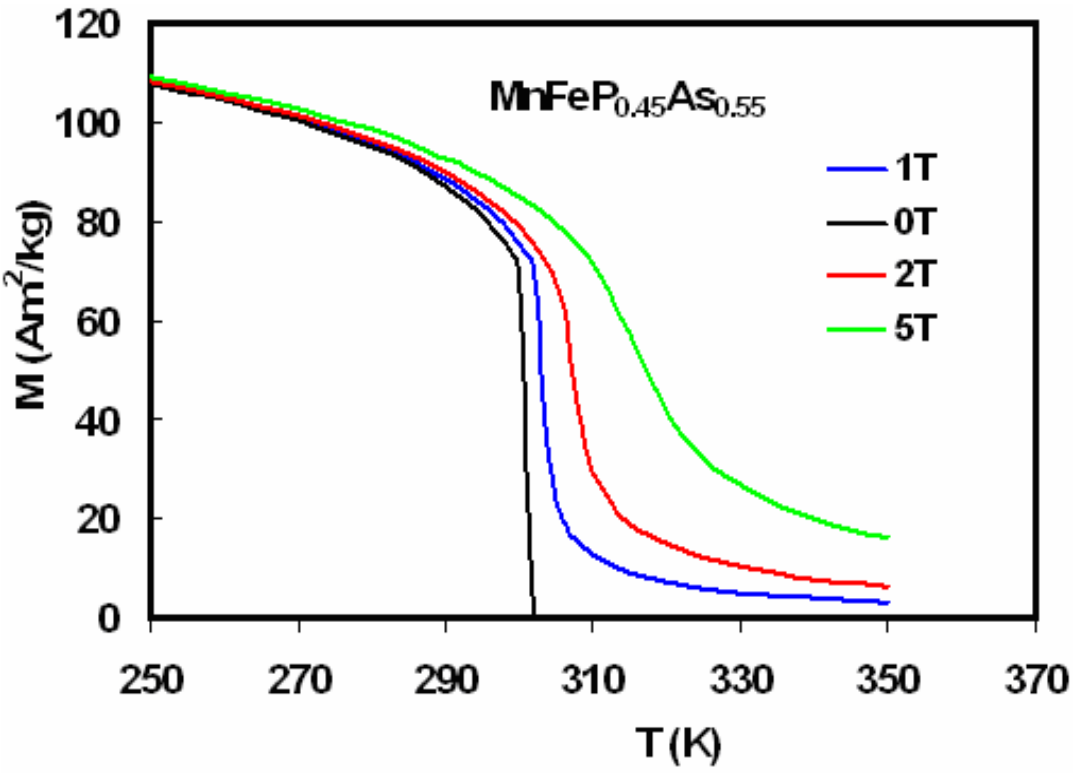


Figure VII.8. Evolution de l'aimantation calculée en fonction de la température et du champ appliqué du composé $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$.

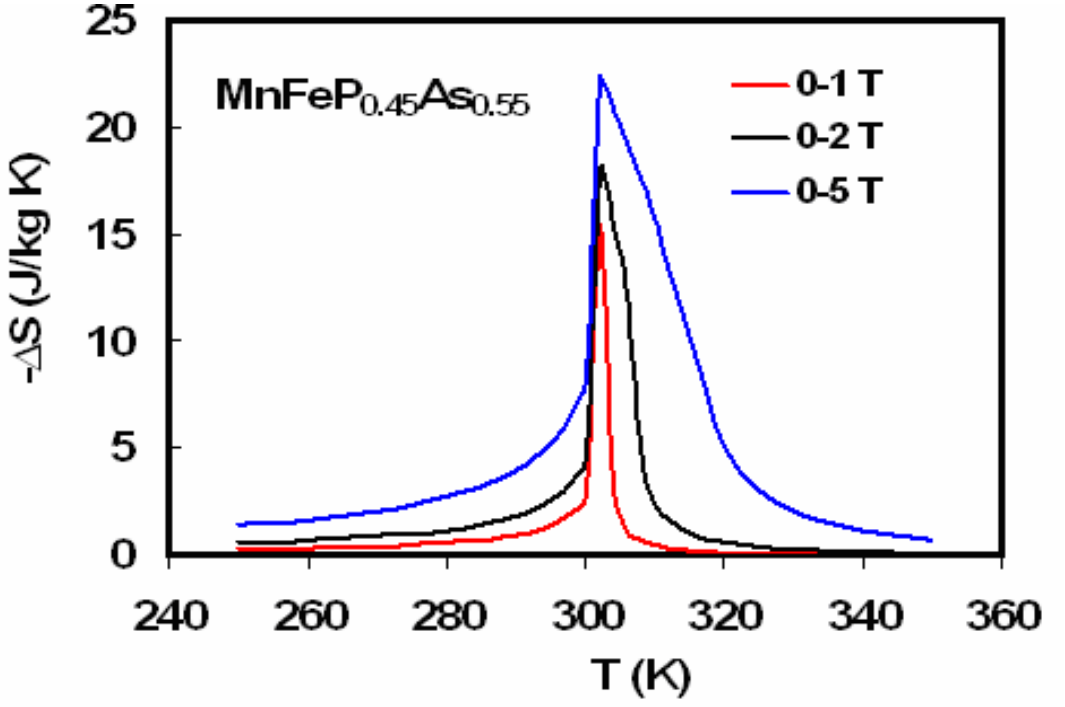


Figure VII.9. Variation de l'entropie théorique en fonction de la température sous différents champs magnétiques de $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$.

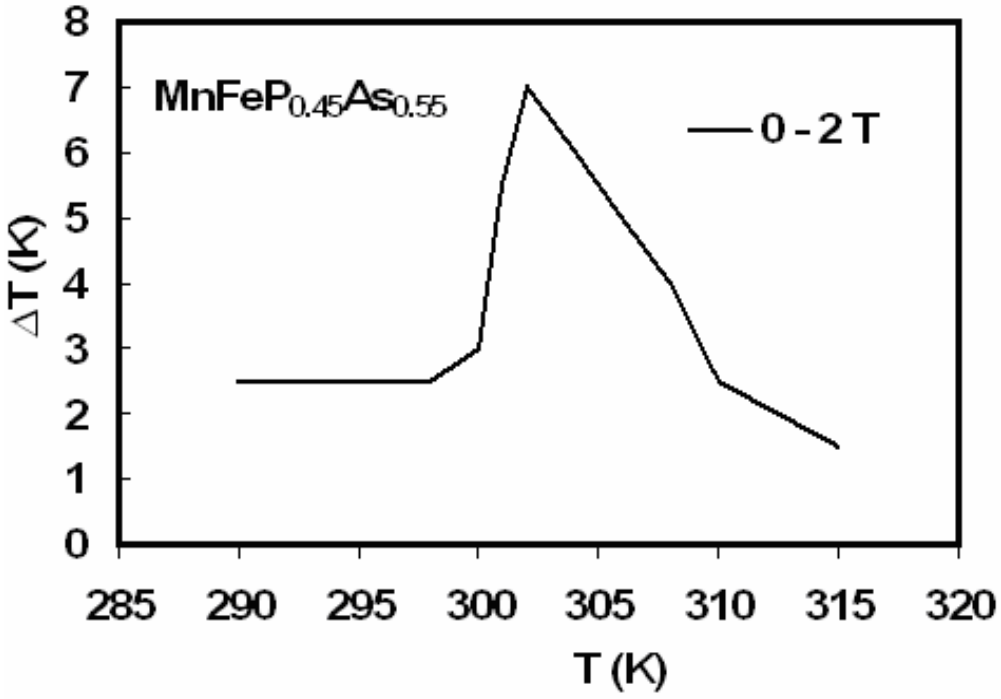


Figure VII.10. Variation de la température adiabatique calculée de $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ sous 2 T

VII.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé un modèle simple basé sur le modèle de Bean et Rodbell afin de calculer les différents paramètres magnétocaloriques et mieux comprendre les transitions magnétiques du premier ordre dans les alliages $Mn_{1-x}(Ti, V)_xAs$ et $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$. Ce modèle est basé sur le fait que dans les composés ayant des transitions magnétiques de premier ordre, les interactions d'échange dépendent fortement des distances interatomiques. Il associe les changements de la structure cristalline aux effets magnétoélastiques importants qui caractérisent la transition de phase. L'effet magnétocalorique géant dans $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$. (x = 0, 0.1) a été analysé à l'aide de ce modèle. En utilisant, η = 2, T_0 = 294 K pour MnAs et η = 2, T_0 = 245 K pour $Mn_{0.9}Ti_{0.05}V_{0.05}As$ comme paramètres du modèle, les calculs théoriques sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. Les déviations observées entre l'expérience et la théorie sont attribuées essentiellement à l'approche simplifiée du modèle de Bean Rodbell comme nous l'avons expliqué dans ce chapitre. Notant que dans le système $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$, la température de Curie passe de 318 à 266 K pour x variant de 0 à 0.1 sans affecter l'effet magnétocalorique. Ce résultat est d'un grand intérêt pour les applications de la réfrigération magnétique à l'ambiante. En outre le modèle de Bean et Rodbell s'avère être aussi plus fiable pour modéliser l'EMC dans le composé $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$.

Références bibliographiques

[1] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr, *Phys. Rev. Lett*., 78 (1997) 4494.

[2] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, *Nature*, 415 (2002) 150.

[3] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett*., 79 (2001) 3302.

[4] S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos, A.M.G. Magnus, F.C.G. Gandra, P.J. von Ranke, N.A. Oliveaira, *Phys. Rev. Lett*., 93 (2004) 237202.

[5] N.A. de Oliveira, *Eur. Phys. J. B*., 40 (2004) 259.

[6] C.P. Bean, D.S. Rodbell, *Phys. Rev*., 126 (1962) 104.

[7] R. Zach, Dr. Hab. Thesis, University of Cracow, Poland (1997).

[8] R. Zach, M. Guillot, J. Tobola, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 7237.

[9] S. Smart, *Phys. Rev*, 90 (1953) 55.

[10] Résultats non publiés

[11] O. Palumbo, C. Castellano, A. Paolone and R. Cantelli, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 (2005) 1537.

[12] C. Dupuis, M. Artigas, M. Balli, W. Chajek, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. Tobola, B. Wiendlocha, R. Zach, A. Zieba, *Giant magnetocaloric effect in* $Mn_{1-t}(Ti_{0.5}V_{0.5})_tAs$ *compounds near room temperature*, Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Portoroz (2007) 105.

[13] O. Tegus, PhD Thesis, Van der Waals Zeeman Institut, Universiteit van Amsterdam (2003).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de matériaux à base d'éléments de terres rares, RCo_2, $LaFe_{13-x}Si_x$, et à base de métaux de transition tels que les pnictures de formule MM'P et l'alliage $Fe_{1-x}Rh_x$. Notre motivation a été de caractériser de nouveaux matériaux magnétocaloriques et de développer de nouvelles combinaisons sur la base des matériaux existants. L'optimisation des matériaux et la modélisation des différents paramètres magnétocaloriques ont donc fait l'objet de ce travail.

Nous avons démontré que les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ constituent de très bons candidats pour la réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante, en particulier dans les systèmes de refroidissement où le cycle d'*Ericsso*n est appliqué. Les mesures magnétiques ont montré que la température de *Curie* peut être diminuée de 294 à 264 K en substituant 50 % de gadolinium par le terbium. En revanche, la variation d'entropie isotherme reste approximativement constante, voisine de 5,2 J/kgK sous un champ de 2 T, avec l'augmentation du taux de terbium. Ce résultat se révèle très intéressant, car en dopant le gadolinium par le terbium, on peut élargir la gamme de réfrigération sans affecter l'effet magnétocalorique (EMC) du matériau. Afin calculer l'effet magnétocalorique dans les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$, nous avons utilisé l'approximation du champ moléculaire de *Weiss*. Pour déterminer les paramètres nécessaires pour les calculs comme le facteur de *Landé*, le moment angulaire total ou la température de *Curie* T_C des alliages binaires $Gd_{1-x}Tb_x$, nous avons utilisé le modèle de *de Gennes*. La comparaison entre T_C théorique et celle déterminée à partir des mesures magnétiques conduit à la valeur moyenne de 5 K. Ainsi le modèle de *de Gennes* constitue une bonne base pour déterminer les compositions nécessaires sur une gamme de réfrigération donnée. Les variations d'entropie ΔS expérimentales et théoriques concordent de façon satisfaisante, en particulier dans le domaine paramagnétique. En revanche, des écarts sont observés dans le domaine ferromagnétique. Ces déviations entre l'expérience et les calculs sont attribuées essentiellement à l'inadaptation du modèle du champ moléculaire à décrire le domaine ferromagnétique. En outre, dans ce modèle, on ne tient pas compte de l'anisotropie magnétocristalline du terbium, propriété qui éloigne encore plus loin du champ moléculaires tant sur le plan expérimental que théorique.

Pour les systèmes qui utilisent le cycle de réfrigération d'*Ericsson*, nous proposons un matériau composite basé sur les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ (x = 0, 0,3 et 0,5). La gamme de

fonctionnement de ce composite est comprise entre 260 et 300 K. Nous avons développé une méthode numérique pour calculer les pourcentages massiques optimaux de chaque constituant. Les compositions trouvées dépendent sensiblement du champ magnétique appliqué. La variation d'entropie du composite reste pratiquement constante entre 260 et 300 K.

Ensuite des composés de type RCo_2, ont fait l'objet d'investigations suivies. Nous avons étudié les caractéristiques structurales, magnétiques et magnétocaloriques des systèmes $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$, $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ et $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$. Les transitions de phase magnétiques ont été déterminées par mesures magnétiques puis analysées dans le cadre du modèle de *Landau*.

Pour les composés $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$, la transition du premier ordre ferro-paramagnétique est maintenue jusqu'à x = 0,2. Au delà de x = 0,2 la transition devient de type second ordre, ayant comme conséquence la disparition du métamagnétisme dans $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ avec l'augmentation du taux de terbium. Pour x variant de 0 à 1, la température de *Curie* passe de 81 à 233 K. Cette augmentation de T_C est accompagnée d'une diminution de ΔS qui passe respectivement de 23,2 à 6,5 J/kg.K sous un champ de 5 T. En revanche, la capacité frigorifique relative reste approximativement constante avec l'augmentation de x. Elle est de l'ordre de 310 J/kg.K sous 5 T, une valeur suffisante pour les applications. Ainsi les composés $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ peuvent être de bons candidats pour la réfrigération magnétique entre 80 et 240 K.

Pour la série $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$, les tracés d'*Arrott* et le modèle de *Landau* montrent que le métamagnétisme disparaît rapidement transformant ainsi la transition magnétique du premier au second ordre pour x > 0,1. Pour x variant de 0 à 1, la température de *Curie* augmente de 81 à 402 K et la variation d'entropie décroît de 23,2 à 3 J/kg.K sous un champ de 5 T. A noter que la température de *Curie* est voisine de l'ambiante pour x = 0,6 (300 K). La disparition rapide du métamagnétisme ainsi que l'augmentation spectaculaire de T_C sont sans doute liées au renforcement du champ moléculaire induit par le gadolinium dans les alliages $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$. En outre, la forte diminution de ΔS est attribuée au changement de la nature de transition d'un coté, et d'un autre coté à la réduction de l'aimantation totale avec l'augmentation de la concentration de gadolinium, car le moment magnétique de ce dernier est de 7 μ_B alors que celui de Ho est de 10 μ_B, moments opposés au moments portés par le cobalt.

A l'opposé, la substitution du cobalt par le nickel dans le composé $DyCo_2$, diminue la température de transition. Elle passe de 143 à 92 K pour une concentration de 10 % en Ni. La transition du premier ordre est effectivement maintenue jusqu'à 10 % de Ni. L'EMC reste

pratiquement constant autour de 11 J/kg.K et la capacité de réfrigération est améliorée avec le taux de Ni. Les résultats obtenus montrent que ces composés peuvent être de très bons candidats pour la réfrigération magnétique en dessous de 143 K.

Afin de tester la validité des calculs théoriques développés par *Oliveira et al*, la série $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ a été étudiée. Un écart important est observé entre les calculs théoriques et nos mesures expérimentales. Cet écart est de l'ordre de 10 J/kg.K et qui peut dépasser parfois les 50 % en valeur relative. Cette importante différence est sans doute liée aux nombreuses approximations sur des paramètres pris en compte et à la nature simpliste du modèle utilisé. Il n'en demeure qu'au vu de leurs très fortes propriétés magnétocaloriques, les alliages $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ peuvent être considérés pour les applications entre 40 et 150 K.

Nous avons analysé les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de composés de type $NaZn_{13}$. Les composés formulés sur la base La-Fe-Si présentent des propriétés magnétiques remarquables. La substitution du lanthane par l'erbium dans le composé $LaFe_{11,44}Si_{1,56}$ augmente légèrement la température de *Curie* qui passe de 200 à 214 K pour 30 % d'erbium substitué au lanthane. La variation d'entropie diminue avec l'augmentation du taux d'erbium, due à la disparition du comportement métamagnétique. En revanche, nous avons démontré qu'en substituant le cobalt pour le fer pour former des composés $La(Fe\text{-}Co)_{13-x}Si_x$, on peut couvrir la gamme de réfrigération comprise entre 200 et 300 K, où l'EMC reste très élevé dans cette gamme de température.

Nous avons alors proposé un réfrigérant composite basé sur les compositions $LaFe_{11,7-x}Co_xSi_{1,3}$ (x = 0,4, 0,5 et 0,6) et $LaFe_{11,2-x}Co_{0.7+x}Si_{1,1}$ (0,1 et 0,2) en vue d'une application entre 240 et 300 K. Les résultats obtenus par simulation d'un ensemble composite apparaissent prometteurs. Cependant si les compositions optimales de chaque constituant varient en fonction du champ magnétique appliqué, la variation d'entropie du composite peut être maintenue raisonnablement constante entre 240 et 300 K. De plus les performances magnétocaloriques de ce composite restent tout à fait comparables à celles basées sur les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$.

L'insertion d'éléments interstitiels comme H, N et C dans des composés de type $LaFe_{13-x}Si_x$ a été étudiée également. L'hydruration entraîne une augmentation spectaculaire de la température de transition sans affecter les propriétés magnétocaloriques. La nitruration réduit rapidement le comportement métamagnétique et réduit considérablement la variation d'entropie. En revanche pour les nitrures, ΔS varie lentement avec la température, ce qui est favorable pour

les applications qui utilisent le cycle d'*Ericsson*. De plus, aucun changement spectaculaire n'est observé en ce qui concerne la capacité frigorifique.

Nous avons également démontré que la carburation du composé $LaFe_{11,2}Co_{0,7}Si_{1,1}$ permet d'obtenir des carbures pourvus de performances magnétocaloriques remarquables au voisinage de l'ambiante. Ces performances sont comparables ou même meilleures que des matériaux de référence comme $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$. Egalement, la carburation permet de réduire de plus de 30 % la quantité de cobalt nécessaire à couvrir la température ambiante dans $La(Fe\text{-}Co)_{13-x}Si_x$ sans affecter l'EMC des carbures équivalents.

Des pnictures $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ et $(Mn_xCo_{1-x})_2P$ ainsi que des alliages $Fe_{1-x}Rh_x$ ($x \sim 0,50$) ont été également étudiés. Les propriétés magnétiques des composés $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ sont extrêmement sensibles à la concentration en nickel. La température de transition peut être augmentée spectaculairement de 214 K jusqu'au voisinage de l'ambiante (313 K) pour x variant de 0 à 0,025. Les calculs de la structure électronique pour $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ basés sur deux méthodes (KKR-CPA et FLAPW) sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. L'effet magnétocalorique de $(Fe_{0,975}Ni_{0,025})_2P$ reste relativement important au voisinage de 313 K.

Pour la série $(Mn_xCo_{1-x})_2P$, les résultats expérimentaux montrent que si les propriétés magnétiques changent très rapidement en fonction de la concentration en manganèse, la variation d'entropie et la température de transition diminuent fortement avec l'augmentation du taux de manganèse au-delà de $x = 0,5$. Un double effet magnétocalorique direct puis magnétocalorique inverse a été mis en évidence pour certaines compositions liées à l'apparition d'une phase antiferromagnétique à basse température.

Un effet magnétocalorique géant négatif a été rapporté pour l'alliage $Fe_{0,48}Rh_{0,52}$. Cet effet est attribué à la transition du premier ordre, de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique avec modification des couplages Fe-Fe, de la valeur du moment du fer et la polarisation magnétique du rhodium au-delà de $T_T \sim 370$ K. Les propriétés magnétocaloriques dans ce type d'alliage sont extrêmement sensibles à la composition, aux techniques de préparation et aux traitements thermiques, paramètres qui conditionnent la transformation magnéto-élastique associée à la transition magnétique.

Enfin, nous avons développé des calculs théoriques basés sur le modèle de ***Bean*** et ***Rodbell*** pour interpréter la transition de phase et modéliser l'effet magnétocalorique dans les

matériaux à base de $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$ et $MnFeP_{1-x}As_x$. La relation entre la nature de la transition magnétique et l'effet magnétocalorique a été étudiée. Les calculs théoriques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les propriétés magnétiques ainsi que les performances magnétocaloriques des matériaux étudiés dans ce travail sont listés dans l'annexe 1 (tableau A.1). Quelques matériaux de référence sont également reportés pour comparaison.

A partir de mesures expérimentales et d'interprétations théoriques nous avons progressé dans la connaissance des meilleures formules de composés et alliages possédant des propriétés magnétocaloriques élevées. Nous avons ensuite pu synthétiser de nouvelles formules et engager le concept de composites réalisables pratiquement, à fort EMC sur des plages importantes de température.

Nous montrons qu'il est possible de trouver de nouvelles formules toujours plus performantes (composés et composites), mais également qu'il convient de «perfectionner» encore les modèles théoriques souvent basés sur des approximations de type champ moyen. Des mesures thermodynamiques et magnétiques plus précises et directes sont alors à mettre en œuvre à l'aide d'instrumentations spécifiques.

C'est dans ces quatre directions qu'il me conviendrait de travailler :

- optimisation des formules connues et recherche de nouveaux matériaux à fort EMC,
- mesures thermodynamiques et mesures directes de l'EMC comme base de réflexion,
- amélioration des modèles et approximations pour écrire «une théorie» plus fidèle des couplages «réseau-magnétisme»,
- simulation de systèmes composites efficaces adaptés aux diverses applications de l'EMC.

Il faut dire que la magnétodynamique des systèmes, la problématique des échanges thermiques, la mise en forme ainsi que les aspects durabilité et corrosion des éléments EMC… restent autant de domaines importants à nourrir pour mettre en œuvre des machines. Ce sont autant de directions où déjà de nombreuses forces R & D sont engagées et travaillent de façon prometteuse avec l'objectif d'un aboutissement effectif et prochain. Ainsi environ 15 ans se seront écoulés entre l'apparition assez discrète de la notion d'EMC géant et la maîtrise technologique des applications de la réfrigération magnétique.

Brevet et liste des publications de l'auteur

Brevet:

Nouveaux matériaux à effet magnétocalorique pour la réfrigération magnétique.

Publications :

1. **M. Balli**, C. Dupuis, D. Fruchart, D. Gignoux, R. Zach and A. Kedous-Lebouc, Calculation of the giant magnetocaloric effect in the $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$ materials, accepté, ***Journal of Applied Physics*** (2008).

2. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, Effect of Ni substitution on the magnetism and magnetocaloric properties in the $Dy(Co_{1-x}Ni_x)_2$ Laves phase, ***Journal of Physic:*** *D*, 40 (2007) 7601.

3. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, Optimization of $La(Fe, Co)_{13-x}Si_x$ based compounds for magnetic refrigeration**,** ***Journal of physics***,19 (2007) 236230.

4. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, A study of magnetism and magnetocaloric effect in $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ compounds, ***J. Magn. Magn. Mater***, 314 (2007) 16.

5. **M. Balli**, D. Fruchart, D. Gignoux, J. Tobola, E.K. Hlil, P. Wolfers, R. Zach, Magnetocaloric effect in ternary metal phosphides $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$, ***J. Magn. Magn. Mater***, 316 (2007) 358.

6. **M. Balli**, D. Fruchart, D. Gignoux, E.K. Hlil, P. Wolfers, Modelling of the magnetocaloric effect in $Gd_{1-x}Tb_x$ and MnAs compounds, ***J. Magn. Magn. Mater***, 316 (2007) e558.

7. **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 (2007) 43.

8. **M. Balli**, D. Fruchart, D. Gignoux, E. K. Hlil, S. Miraglia, P. Wolfers, $Gd_{1-x}Tb_x$ alloys for Ericsson-like magnetic refrigeration cycles, ***J. Alloys. Comp***, 442 (2007) 129.

9. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, The influence of gadolinium on magnetism and magnetocaloric properties of $HoCo_2$ alloy, accepté (***J.Alloys.Comp***), 2008.

10. **M. Balli**, D. Fruchart, E. K. Hlil, D. Gignoux, P. Wolfers, Magnetic entropy change in $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ and $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_4$ systems, accepted, (***Journal of physics***: Conf-S), 2008.

11. M. Bejar, E. Harrathi, H. Feki, E. Dhahri, M. Ellouze, **M. Balli**, and E. K. Hlil, Effects of substituting divalent by monovalent ion on the physical properties of $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMnO_3$ compounds, ***J. Magn. Magn. Mater***, 316 (2007) e707.

12. M. Bejar, R. Dhahri, E. Dhahri, **M. Balli** and E.K Hlil, Large magnetic entropy change at room temperature in $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMnO_3$, ***J. Alloys. Comp***, 442 (2007) 136.

13. D. Fruchart, F. Allab, **M. Balli**, D. Gignoux, E.K. Hlil, A. Koumina, N. Skryabina, J. Tobola, P. Wolfers and R. Zach, On the magnetocaloric effect in d-metal pnictides, ***Physica A***, 358 (2005) 123.

14. **M. Balli**, D. Fruchart, E.K. Hlil, S. Miraglia, P. de Rango, P. Wolfers, D. Gignoux, F. Allab, A. Lebouc, J.M. Fournier and J.P. Yonnet, Magnetocaloric effect in some Fe_2P like compounds, Refrigeration science and technology proceeding, Ed. P. W. Egolf, ISSN 0151.1637, (2005) 211.

15. **M. Balli**, D. Fruchart, D. Gignoux and A. Yekini, Negative magnetocaloric effect in $Fe_{1-x}Rh_x$ compounds, Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetic refrigeration at room temperature, Portoroz (2007) 223.

16. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, Magnetocaloric effect and phase transformation in $Ho_{1-x}Gd_xCo_2$ and $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ compounds**,** Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetic refrigeration at room temperature, Portoroz (2007) 73.

17. **M. Balli**, F. Allab, C. Dupuis, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. M. Fournier, J. P. Yonnet, Analysis and modeling of magnetocaloric effect near magnetic phase transition temperature, Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetic refrigeration at room temperature, Portoroz (2007) 253.

18. C. Dupuis, M. Artigas, **M. Balli**, W. Chajek, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. Tobola, B. Wiendlocha, R. Zach, A. Zieba, Giant magnetocaloric effect in $Mn_{1-t}(Ti_{0.5}V_{0.5})_tAs$ compounds near room temperature, Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetic refrigeration at room temperature, Portoroz (2007) 105.

19. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, New carbides for magnetic refrigeration close to room temperature (en cours de préparation).

20. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, The magnetocaloric effect in R-Co_2 based compounds, between experiment and calculations (en cours de préparation).

21. **M. Balli**, D. Fruchart and D. Gignoux, Effect of the interstitial elements on the magnetism and magnetocaloric properties of $LaFe_{13-x}Si_x$ based compounds (en cours de préparation).

Annexe

Annexe 1 : Bilan magnétocalorique des matériaux étudiés

Composés	T_C	$\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S$ (J/kg K)	RCP (J/kg) (5 T)
$Gd_5Ge_2Si_2$ [1]	276	2/5	14/18.5	350
$MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [2, 3]	300	2/5	14.5/18	390
MnAs [4]	318	2/5	31/32	-
$Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ [5]	316	2	22	-
Gd	294	2/5	5.2/10	600
$Gd_{0.7}Tb_{0.3}$	274	2/5	5.2/10	560
$Gd_{0.5}Tb_{0.5}$	264	2/5	5.2/10	560
$HoCo_2$	81	2/5	20/23.2	350
$Ho_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$	182	2/5	4/7.3	308
$TbCo_2$	233	2/5	3.6/6.5	300
$Ho_{0.4}Gd_{0.6}Co_2$	300	2/5	1.6/3	240
$GdCo_2$	402	2/5	~ 1.5/3	237
$DyCo_2$	143	2/5	8/11.5	288
$Dy(Co_{0.98}Ni_{0.02})_2$	126	2/5	7.5/11	304
$Dy(Co_{0.96}Ni_{0.04})_2$	116	2/5	8.5/12.5	327
$Dy(Co_{0.94}Ni_{0.06})_2$	108	2/5	7/11	308
$Dy(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2$	92	2/5	7.5/12.7	344
$LaFe_{11.7}Si_{1.3}$	190	2/5	26.2/28	564
$LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}$	240	2/5	12.3/18.4	405
$LaFe_{11.1}Co_{0.6}Si_{1.3}$	265	2/5	8.7/15	420
$LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.1}$	282	2/5	8/15	360
$LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}$	294	2/5	7.4/13.5	350
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.1}$	290	2/5	7.8/14.5	410
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.2}$	304	2/5	5.2/9.8	392
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_{0.3}$	310	2/5	4.13/8.3	382

Tableau A.1: Température d'ordre, variation d'entropie isotherme et capacité frigorifique relative de quelques matériaux étudiés dans ce travail comparés avec les matériaux de référence.

[1] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *Phys*. *Rev*. *Lett*. 78 (1997) 4494.
[2] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, Nature 415 **(**2002) 150.
[3] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer, *Physica* B, 319 (2002) 174.
[4] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302.
[5] M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S.A. Nikitin, A. M.Tishin, and A. L. Tyurin, Cryogenics, 32(1992) 867.

Abstract

Magnetic refrigeration is a promising alternative technology for cooling and gas liquefaction. This technology takes advantage on the magnetocaloric effect. This intrinsic property of some magnetic materials is the consequence of magneto-thermal coupling between the lattice entropy and the magnetic entropy. When a magnetic field is applied to the magnetic material, the magnetic moments of its atoms become aligned making the material more ordered. Consequently, in adiabatic conditions the decrease of the magnetic entropy is compensated by an increase of the lattice entropy and accordingly of the temperature. Conversely, when the magnetic field is removed, the magnetic moments return to their random directions, magnetic entropy increase and the material is forced to cool down. Thus, with materials presenting a giant magnetocaloric effect we can manufacture economic and ecologic cooling systems with a theoretical yield from 20 to 30% better than the traditional refrigeration. Currently, pure gadolinium is the only material used in the magnetic refrigeration prototypes. The use of Gd as active refrigerant brings several disadvantages, first Gd is too much expensive (≈ 4000$/kg), secondly the refrigeration is limited to temperatures near room temperature where the magnetocaloric effect is very important because of its Curie temperature (T_C = 294 K). Finally, Gd oxidizes easily, which on long terms results in degradation of the performance of the refrigerator. Aiming to replace Gd metal in magnetic refrigeration systems, my work consists to investigate new materials or to develop and optimize the existing magnetocaloric compounds for magnetic refrigeration as rare earth, R-Co_2 (R: rare earth), La($Fe_{1-x}Si_x$)$_{13}$, pnictides …etc based compounds.

Keywords:

-Magnetic refrigeration,
-Magnetocaloric effect,
-Intermetallic compounds
-Rare earth, R-Co_2, La($Fe_{1-x}Si_x$)$_{13}$ and pnictides based compounds