



HAL
open science

Etude des effets multicaloriques induits lors de la transformation de phase structurale dans les composés de type Heusler

Hugo Dufour

► **To cite this version:**

Hugo Dufour. Etude des effets multicaloriques induits lors de la transformation de phase structurale dans les composés de type Heusler. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALY024 . tel-03137740

HAL Id: tel-03137740

<https://theses.hal.science/tel-03137740>

Submitted on 10 Feb 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Hugo DUFOUR

Thèse dirigée par **Daniel BOURGAULT**, Directeur de recherche,
Institut Néel, et
codirigée par **Laureline PORCAR**, Chargée de recherche,
Institut Néel

préparée au sein de l'**Institut Néel**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Etude des effets multicaloriques induits lors de la transformation de phase structurale dans les composés de type Heusler

Thèse soutenue publiquement le **16 juillet 2020**,
devant le jury composé de :

Mme Afef KEDOUS-LEBOUC Directrice de recherche, Laboratoire de Génie Electrique (Grenoble, France),	Président
Mme Valérie PAUL-BONCOUR Directrice de recherche, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (Thiais, France),	Rapporteur
Mme Anne VERNIERE Maître de conférence, Institut Jean Lamour (Nancy, France),	Rapporteur
M. Stéphane PAILHES Chargé de recherche, Institut Lumière Matière (Lyon, France).	Examineur



Ce thèse est dédiée à ma famille.

Pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué ?
2^{ème} principe Shadok.

Remerciements

Finalement, après toutes ces péripéties, j'aborde cette partie du manuscrit de manière plus relâchée et détendue. Il s'en est passé des choses durant ces années... Ce travail est le fruit d'une collaboration mise en place en début de thèse entre Lyon et Grenoble et rien de tout ceci n'aurait pu voir le jour sans ces nombreuses rencontres qui m'ont guidé de jour en jour vers cet aboutissement final. Je vais donc, en espérant n'en oublier aucune (je m'excuse sincèrement si c'est le cas), adresser mes remerciements aux personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier Valérie Paul-Boncour, Stéphane Pailhès, Afef Kedous-Lebouc, Anne Vernière, Laureline Porcar, Daniel Bourgault d'avoir accepté de faire parti de mon jury. Un merci particulier à Valérie Paul-Boncour et Anne Vernière d'avoir accepté la tâche d'être rapporteurs de ce manuscrit. Merci pour les efforts que vous avez dû faire pour comprendre ce que j'ai voulu démêler de ce sujet et donc merci pour l'intérêt que vous y avez porté. Cela a été un plaisir pour moi de discuter avec vous sur ce travail de longue haleine.

Ainsi je remercie l'Institut Lumière Matière de Lyon ainsi que l'Institut Néel de m'avoir accueilli au sein de leurs locaux. Je remercie la communauté qui par essence travaille à rendre les choses meilleures.

Au début, confiant, puis petit à petit, mesurant les tâches que j'allais devoir accomplir, je me suis souvent remis en question pour me rendre compte que oui, la thèse n'allait pas être de la tarte.

Je me rappellerai pendant longtemps ces semaines passées sur les grands instruments, ces moments où nos têtes n'étaient plus les mêmes, ces cours de cristallographie donnés à l'improviste par Tata Floflo, ces moments où Steph se rend compte que ça va trop loin, ces moments où je sentais Laureline si loin pourtant présente physiquement. La suite n'a été que plus mémorable avec tous ces entretiens que j'ai dû vous demander pour les traitements. Puis, avec ce que j'attendais depuis ma première lecture du sujet de thèse, les mesures au sein de l'institut. Ces heures que j'ai passé à réguler la manip avec ces deux vases d'azote, à empiler les poids à la main : Daniel sans toi et tes idées, je serai encore cloué sur ma chaise. J'en aurai appris des choses grâce à vous. Beaucoup de moments difficiles se sont passés, des longs, des moins longs, mais c'est grâce à vous tous et à vos bienveillances si j'y suis parvenu. J'en ai pris des coups de fouet mais sans ça, rien n'aurait été possible, vous avez été essentiels à mon évolution et au bon déroulement de ce travail. Merci infiniment pour votre patience et de m'avoir accordé votre confiance. Merci aussi d'avoir accepté de me prendre en thèse.

Notre travail collectif aura été, pour ma part, très fructueux, plein de beaux résultats et de beaux papiers publiés, en cours et à venir. J'aurai bien évidemment aimé plaire à tout le monde et vous donner chaque chose que vous attendiez de moi. J'espère que vous retiendrez comme moi le positif qui en est ressorti. Je tiens à vous adresser à chacun un message personnel.

Laureline Porcar : Tu auras été présente pour moi du début à la fin. Au début ce n'était pas ce pourquoi tu avais signé et pourtant tu m'as appris un nombre de choses incroyables. En plus d'être une personne humainement incroyable, tu es une grande chercheuse, je ne suis pas le premier à l'avoir dit, et malgré le fait que tu en rigoles, je le pense. Je me rappellerai longtemps ces semaines que l'on jugea trop longues mais qui maintenant pourraient presque me manquer. Ces semaines où l'on avait juste à se regarder pour se comprendre. J'espère que tu trouveras ton épanouissement dans tes futures aventures. Je souhaite à tes petits une grande réussite, je n'ai aucun doute qu'avec une maman comme toi, ils auront les meilleures valeurs possibles.

Stéphane Pailhès : Merci pour ces séjours à Lyon où tu as pu me présenter ton environnement de travail et les gens avec qui tu travailles. Merci de m'avoir accueilli et merci de m'avoir laissé présenter précocement nos résultats à ton équipe. J'espère que tu auras été fier de ces présentations. Merci d'avoir accepté que je fasse cette thèse, ton approbation était plus que nécessaire. J'aurai aimé travailler encore plus avec toi car je me retrouve parfois dans tes approches. Tu as la curiosité et les talents de chercheur que j'aimerais avoir. J'éprouve pour toi et ta vie un grand respect. Tu m'es souvent resté mystérieux mais je sais à quel point tu as traversé des choses difficiles. Merci pour ces scripts, ces discussions, ces PPT échangés et ces moments de rigolade que l'on a partagé. S'il te plait, remercie Valentina et Régis pour leur présence et la présentation de vos manip. J'aurai également voulu plus travailler avec eux.

Florence Porcher : Je me rappellerai ces premiers cours de cristallographie et de traitement FullProf/Jana auxquels j'avais assisté durant les journées "Fan du LLB". Je découvrais à quel point tu maîtrises ce à quoi tu touches. Tu m'auras impressionné du début à la fin sur ta capacité de travail. L'aide, le partage, le don ; ce sont les choses qui pour moi caractérisent une personne dotée d'un grand cœur ; c'est sans nul doute la manière dont je te décrirai. Tu as su gérer chacune de mes/nos attentes malgré mes/nos réactivités parfois lentes. J'espère que tu continueras à aimer ce que tu fais car je ne connais pas moteur plus pertinent que de te voir travailler. Profites-en pour remercier Jean-Louis, le technicien en charge de 5C2@LLB et 5C1@LLB, qui a sû être attentif à nos attentes.

Daniel Bourgault : Tu as sans doute du désespérer de nombreuses fois mais finalement et grâce à ton sang froid, j'espère que je serai parvenu à te donner un travail convenable ! J'aurai aimé que tu sois présent dès le début on aurait probablement pu mieux viser sur certaines expériences, mais sache que je sais à quel point tu es une personne avec un grand cœur. Merci pour tous tes conseils et tes coups de fouets qui ont su me booster, tu m'as souvent remis dans le droit chemin et je t'en serai longtemps reconnaissant. Je me souviendrais longtemps ces manip où tu venais me voir malgré ma tronche parfois en biais. Tu m'as appris énormément et m'a donné toutes les clés pour réussir, j'espère que tu te souviendras des bons moments !

Merci infiniment à vous quatre.

J'en profite également pour remercier les gens qui m'ont aidé de près ou de loin mais qui étaient là pour répondre à chacune de mes questions. Commençons par l'ILL, Claire Colin, tu as été la première à me montrer vos impressionnantes installations et m'a mis dans le bain rapidement avec ton instrument. De plus, tu as accepté de faire parti de mon CST et d'écouter mes avancées que ce soit en France ou au Japon. Je te remercie de ta gentillesse et ta présence. Bachir Ouladdiaf, ta générosité et ton professionnalisme étaient inspirants et m'ont permis d'avoir de très belles choses à montrer. Merci pour l'invitation à l'"*ILL User's Meeting* (2018)". Je remercie également Philippe Decarpentrie avec qui j'ai entretenu pour les cellules de pression.

Pierre Courtois, sans toi, pas d'échantillons... Pas d'échantillons, pas de chocolat... Merci pour ton savoir faire et cette quantité inestimable que tu as mis à ma disposition. J'en ai pris soin mais il faut que je t'avoue que beaucoup ont cédé sous les poids que je leur ai appliqués. Merci d'avoir corrigé et de m'avoir aiguillé pour mon second chapitre.

Navid Qureshi, merci d'avoir répondu à mes relances incessantes et d'avoir update *Rplot* malgré tes occupations.

J'en viens à l'Institut Néel. Je les aurai arpenté tes couloirs... Je tiens à commencer par remercier Jérôme Debray du pôle Cristaux Massifs. Tu en auras pris du temps pour moi. Tout ce savoir-faire que tu possèdes, j'espère que tu auras un bon padawan à qui le transmettre, il est inestimable. Merci pour cette rigueur dont tu as fait preuve pour me faire ces échantillons que je te demandais parfois en dernière minute. J'ai aimé apprendre ta manière de travailler. De plus, tu es une personne qui a les pieds sur Terre et qui sait dire les choses quand elles le doivent. Tu auras eu la place du grand frère dans ma thèse. Merci pour ces pauses cafés que tu m'as offert sans que je puisse dire quoi que ce soit. Remercie Laurent Cagnon, qui a su nous faire prendre l'air et déconner quand on en avait besoin.

Passons au pôle cryogénie, je cite Emilio Barra, Anne Gérardin, Jean Paul Leggeri, Guillaume Donnier-Valentin, Gilles Pont, Samy Bougherra, Thibaut Gandit, vous avez tous contribué durant mes années de labeurs sur ces manips. Je vous remercie d'avoir été présent et de m'avoir fourni votre temps, sans nos discussions j'aurai, sans nul doute, manqué souvent d'idées d'optimisation.

Arnaud Claudel, tu as été mon parrain, et tu auras plus que rempli ton rôle. Tu m'as suivi et t'es préoccupé de mon bien être. Tu posais les bonnes questions et a été présent sans faillir, merci.

Salvatore Miraglia, merci pour tes impressions sur mon travail. Tu as souvent dissiper mes doutes, peut être même sans t'en rendre compte. Merci d'avoir assisté aux réunions que j'organisais parfois dans la rapidité.

Olivier Leynaud, merci de m'avoir montré comment faire les mesures RX de labo que ce soit basse température ou non. Merci pour ton temps et ta bonne volonté.

J'en profite aussi pour remercier Elodie Bernard et Christine Martinelli pour le côté administration et Mathilde Berard pour le côté gestion, vous étiez un bol d'air frais à chacune de nos rencontres. J'aimerais remercier également Klaus Hasselbach, directeur du département MCBT, qui a dû souvent apposer son tampon sur mes documents qui sortaient du cadre.

Pour finir, l'équipe TPS : Olivier Bourgeois, Cécile Delacour, Hervé Guillou, Dimitri Tainoff, le pôle Capteurs thermométriques et calorimétrie : Emmanuel André, Jean-Luc Garden, Gaël Moiroux ainsi que le bâtiment V (ZRR sans faille), Pierre-Frédéric Sibeud, Sophie Rivoirard, Paul Chometon, Emmanuel Verloop, Patricia Derango ; un grand merci à vous tous, merci pour tous ces moments hors laboratoire qui m'ont fait survivre et merci d'avoir été présents pour chaque problème que j'ai pu avoir durant ces années.

Marc Verdier, Guillaume Beutier du SIMaP merci pour votre temps et vos conseils sur certains aspects cristallographique/métallurgique qui m'échappent !

Afef Lebouc du G2E, merci de m'avoir partagé ton expérience sur ce que tu sais des matériaux caloriques. Je suis ravi de t'avoir eu dans mon CST, et maintenant à mon jury final. J'espère que tu apprécieras l'évolution qu'il y a eu.

Je pense à vous également vous, stagiaires, thésards, post-doc ou visiteurs, Oneil Gotsot, Mariana Silveira Reis Peticarrari, Dylan Cattiaux, Faustin Mandil, Brahim Moudjed, Quentin Lomonaco, Robin Vallereau... j'espère que vous réussirez chaque chose que vous entreprendrez.

J'aimerais remercier mes amis Grenoblois avec qui on a quand même fait beaucoup de conneries. On en aura pris des roustes pour se soutenir. Les collègues de promo, la dernière promo UJF, je pense à vous.

Jessy, mon zinx beaucoup trop sûr, tu es authentique, reste comme tu es, tu es solide et je sais pouvoir compter sur toi. J'espère que tu déchires ta rédaction et que tu es content de ce que tu as produit !

Antho, on a été dans la même galère, j'espère que tu t'en sors et que tu regretteras rien. Heureusement qu'on s'est soutenu mon bro ! Petit rappel des nocturnes ! Oublie pas de repasser dans cette cuvette quand tu en auras terminé.

Flo... ah oui c'est vrai t'as plus de cheveux... merci pour ces soirées où on a bien discuté de tout et rien, et merci de ne pas renchérir quand je vais trop loin, le lendemain j'oublie tu sais ! Je suis sûr que tu trouveras la thématique de tes rêves !

Killian, que dire de toi ! Ptit génie j'espère que tu continueras de faire autant de belles choses et qu'on retrouvera ton nom dans les livres de physique ! J'espère que tu arriveras à te reposer et je te souhaite de ne plus ressentir un brin de stress pour que tu évites tes séjours médicaux.

Je pense à vous les Avignonnais qui continuent de prendre des nouvelles quand je disparais : Bonnet, Bonneaud, Bagnol...

Mon Claude, merci pour ces allers-retours que tu as pu faire sans même te poser de questions. J'espère que t'oublieras pas que je me suis mis un verre dans la tronche par confiance de ton jeu. Je suis toujours pas sûr d'avoir compris. Je serai toujours là pour toi, tu es celui sur qui je peux le plus compter, change rien ! J'espère que tu vas trouver ce qui te correspond !

Un grand merci à ma mère et mon frère, vous n'avez jamais cessé de croire en moi. Maman, je suis fier de tout ton chemin, tu as toujours réussi à nous sortir de la galère, tu t'es démenée et j'espère que tu ne manqueras plus jamais de rien. Antoine, je suis fier que tu te plaises dans ce que tu fais et que tu aies trouvé ce dont tu avais besoin. Le futur ne sera que plus stable au fur et à mesure, je suis sûr que tu continueras de trouver. Papa, je n'aurai jamais cessé de penser à toi, tu fais parti de moi même si loin. Tata, tu nous manqueras à jamais à tous. Ton', Marie, Thomas, j'espère qu'on va vite se retrouver pour se refaire ces dimanches midi des familles.

Laetitia, Philippe, Quentin, je suis heureux de pouvoir compter sur vous dorénavant. Merci pour ces vacances que l'on a passé où vous m'avez fait découvrir de très belles choses. J'espère vous rendre la pareille un de ces quatre ! Préparez vous, on sera 3 !

C'est ton tour ! Jeannette, pourras-tu lui transmettre tout le bien que je pense de toi ? Je m'occuperai de lui dire à quel point tu es merveilleuse ! Merci pour ton interminable soutien, sache que s'il faut venir réparer ton volet je viendrai en courant. Tu as souvent trouvé les mots qu'il me fallait, tu as toujours su gérer quand je n'y arrivais plus de mon côté, je suis heureux d'être à tes côtés et de recevoir ton amour au quotidien. Merci pour le temps que tu as pris à m'aider, sans toi, il y aurait peut être une faute à mon prénom ! Tu es, de jour en jour, de plus en plus importante pour moi. J'espère te rendre heureuse pour une vie puis deux puis mille...

Didier, Georges, Marcel, Jean-Luc... vous êtes des douceurs ! Vous serez amenés à de grandes choses !

Sommaire

Remerciements	4
Introduction générale	16
Chapitre I : État de l'art sur les matériaux Heusler de type $Ni - Mn - X$ ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)	20
Introduction	20
1. Historique et contexte des matériaux Heusler	22
2. Propriétés induites par la transformation Austénite/Martensite	23
2.1. Transformation Austénite/Martensite	23
2.2. Effet mémoire de forme	24
2.3. Effet de la cinétique	26
3. Propriétés induites par l'application de paramètres extérieurs	28
3.1. Réarrangement induit magnétiquement des variants martensitiques	29
3.2. Effet élastocalorique	30
3.3. Effet magnétocalorique	33
3.4. Lien entre les différentes propriétés caloriques	35
3.5. Magnétorésistance	36
3.6. Piézorésistance	37
4. Approche cristallographique pour la description de la structure de matériaux de type Ni-Mn-X	38
4.1. Généralités sur la structure cristallographique dans les systèmes Ni- Mn-X ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)	38
4.2. Description de la modulation de la structure cristallographique mar- tensitique dans les systèmes Ni-Mn-X ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)	43
5. Approche thermodynamique pour la description de matériaux de type Ni-Mn-X	45
5.1. Description générale des effets caloriques	45
5.2. Thermodynamique de l'effet élastocalorique	46
Conclusion	50
Références	51

Chapitre II : Procédé d'élaboration et techniques expérimentales	58
Introduction	58
1. Synthèse et préparation de matériaux de type Ni-(Co)-Mn-In	60
1.1. Croissance d'échantillons monocristallins	60
1.2. Analyse en composition et microstructure	60
1.3. Orientation d'échantillons monocristallins	62
2. Analyses par diffraction	64
2.1. Diffraction rayons X/matière	65
2.2. Production de rayons X de laboratoire	66
2.3. Diffraction neutrons/matière	67
2.4. Production de neutrons	68
2.5. Descriptions des instruments	72
2.6. Stratégie générale d'affinement	77
3. Description des différents instruments de caractérisation des propriétés physiques	80
3.1. Dispositif de mesures de déformation et résistivité couplées sous champ magnétique et contrainte uniaxiale en fonction de la température .	80
3.2. Magnétomètres de l'Institut Néel pour procéder à des mesures d'ai- mantations sous excursion thermique	87
3.3. La calorimétrie différentielle à balayage	88
3.4. PPMS	89
3.5. Mesures de transport électrique. Méthode 4-fils	90
3.6. Granulométrie	91
Conclusion	92
Références	93

Chapitre III : Étude aux rayons X et aux neutrons de la transformation martensitique d'échantillons $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	96
Introduction	96
1. Températures de transformation d'échantillons de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ par mesures d'aimantation	98
2. Détermination des structures cristallographiques des phases austénite et martensite d'un échantillon de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	100
2.1. Affinement des structures cristallographiques $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	100
2.2. Vecteur de modulation de la phase martensitique - Influence de la préparation des échantillons	102
2.2.a. Vecteur de modulation déterminé sur poudres de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ de diamètre 30 μm (mesures <i>D1B@ILL</i>)	103
2.2.b. Vecteur de modulation déterminé sur un échantillon monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ réduit à une taille de 100 μm (mesures <i>Oxford Xcalibur Mova@CDHL</i>)	104
2.2.c. Vecteur de modulation déterminé sur un échantillon monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ de 5 mm^3 (mesures sur <i>CYCLOPS@ILL</i>)	106
2.2.d. Discussion sur l'influence de la préparation des échantillons sur le vecteur de modulation	107
3. Évolution de la fraction martensitique en fonction de la température	109
3.1. Étude des poudres sur diffractomètre 2 axes <i>D1B@ILL</i>	109
3.2. Étude des monocristaux sur <i>CYCLOPS@ILL</i>	111
3.2.a. Procédure de traitement des données expérimentales	111
3.2.b. Résultats	115
4. Influence de contraintes extérieures sur la transformation martensite-austénite	117
4.1. Étude de la transformation de phase sous contrainte uniaxiale σ sur un composé monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ - Étude sur <i>CYCLOPS@ILL</i>	117
4.2. Effet de la contrainte uniaxiale σ sur la formation des variants martensitiques dans un composé monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ - Étude sur <i>D10@ILL</i>	120
4.3. Étude de la transformation de phase sous champ magnétique H sur un composé polycristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	123
4.3.a. Étude sur <i>D1B@ILL</i>	123
4.3.b. Étude sur <i>D10@ILL</i>	126
Conclusion	127
Références	128

Chapitre IV : Étude du blocage de la transformation de phase sous l'influence de paramètres extérieurs par mesures de résistivités électriques 130

Introduction	130
1. Mise en évidence d'une dépendance temporelle de la nucléation martensitique	132
2. Détermination des fractions volumiques de phases issues de mesures de résistivité électrique ρ et d'aimantation m d'échantillons monocristallins de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	134
3. Blocage de la transition martensitique en présence d'un champ magnétique ou d'une contrainte uniaxiale dans $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	135
3.1. Blocage de la phase austénite sous champ magnétique	135
3.2. Blocage de la phase martensite sous contrainte uniaxiale	137
4. Blocage de la transformation et microstructure	140
4.1. Blocage de la phase martensite et de la phase austénite et influence des recuits	140
4.2. Blocage de la martensite sous contrainte uniaxiale et orientation cristallographique	143
5. Blocage de la phase martensite et de la phase austénite lors d'un couplage du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale	145
Conclusion	147
Références	148

Chapitre V : Étude des effets élastocaloriques dans les matériaux Ni-Mn-In 150

Introduction	150
1. Variations d'entropie lors de la transformation martensitique au sein d'un cristal de type Ni-Mn-X (X=In, Co-In,...)	152
1.1. Les différentes contributions à la variation d'entropie lors de la transformation structurale austénite-martensite	152
1.2. Modèle par la fonction de distribution ν et détermination des paramètres en jeu	153
2. Étude des variations d'entropie dans les composés de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	160
2.1. Estimation des variations d'entropie structurales ΔS_{tr} par mesure de DSC dans un composé de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	160
2.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} par mesures de déformations sous σ dans des échantillons monocristallins de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	161
2.3. Calcul des variations d'entropie ΔS_M d'un échantillon monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ par mesure d'aimantation	164
2.4. Comparaison Modèle-Expérience sur le monocristal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	166
3. Étude des variations d'entropie dans le composé Ni-Co-Mn-In	168
3.1. Estimation des variations d'entropie structurales ΔS_{tr} par mesure de DSC dans un composé de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$	168
3.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} par mesures de déformations sous σ des échantillons $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ monocristallins	169
3.3. Calcul des variations d'entropie ΔS_M lors de la transformation de phase d'un échantillon monocristallin de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ par mesure d'aimantation	171
3.4. Comparaison Modèle-Expérience	173
4. Influence d'un champ magnétique fixe sur l'effet élastocalorique des composés de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ et $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$	174
4.1. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} lors de la transformation de phase sous différentes contraintes uniaxiales variables à champ magnétique fixe dans des monocristaux $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	174
4.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} sous différentes contraintes uniaxiales et à champ magnétique fixe dans des échantillons monocristallins $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$	176
4.3. Comparaison Modèle-Expérience	178
5. Potentialités des composés de Ni-Mn-In et Ni-Co-Mn-In	179
5.1. Relative Cooling Power	179
5.2. Prototype	184
5.3. Déformation induite magnétiquement dans des échantillons de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ couplé sous contrainte uniaxiale	188
Conclusion	190
Références	191
Conclusion générale	194
Publications	198

Annexe I.	199
Annexe II.	202
Résumé	204
Abstract	204

Introduction générale

Les enjeux actuels de la recherche sont fortement liés aux problèmes sociétaux. En particulier la thématique de l'écologie est fortement impactante sur les directions à prendre de nos jours et est, selon moi, la thématique majeure à développer.

Suite aux découvertes historiques montrant qu'une énergie non négligeable est associée à la restitution de forme par chauffage, un intérêt constant sur la compréhension de ce phénomène a réellement commencé dans les années 1980. Les premières investigations expérimentales ainsi que les premières tentatives de modélisation consacrées à la description des différentes propriétés macroscopiques de ce type de matériaux débutent alors. Cet intérêt est justifié par le fait qu'une physique très riche émerge de ces matériaux multicaloriques.

Parmi les découvertes sur ces matériaux, la réfrigération suite à l'application de paramètres extérieurs s'est révélée très prometteuse. En effet, les besoins en réfrigération n'ont cessé de croître durant les dernières décennies. Les exigences environnementales et les normes écologiques actuelles limitent les technologies classiques, en particulier les techniques thermodynamiques. Ainsi, de nouveaux principes ont émergé au sein de la recherche sur les futures technologies de réfrigération : la réfrigération thermoélectrique, la réfrigération thermoacoustique ou encore la réfrigération magnétocalorique/élastocalorique.

L'effet magnétocalorique est un phénomène physique observé et connu depuis longtemps. Son potentiel d'applications dans le refroidissement a été utilisé initialement à très basse température, ce qui a motivé le développement d'outils de caractérisation et de modèles de comportement afin d'optimiser les matériaux pour l'application recherchée.

Aujourd'hui, cette motivation est encore plus forte compte tenu de l'intérêt porté à la réfrigération autour de la température ambiante. La recherche sur les matériaux est ainsi relancée afin de trouver de nouveaux matériaux à forts effets caloriques. Dans ce but, un grand nombre de paramètres et phénomènes doivent être compris et analysés. De nombreux travaux menés laissent espérer la synthèse à court ou moyen terme de nouveaux matériaux à hautes performances permettant de répondre aux exigences de ces nouvelles applications.

Le but de cette thèse consiste à étudier les matériaux présentant une transformation martensitique qui échappent à la règle générale et aux comportements habituellement observés dans les matériaux solides. Alors que les matériaux "courants" présentent un comportement élastique, plastique et/ou fragile, les matériaux qui subissent une transformation martensitique récupèrent en partie ou totalement leur forme initiale par le simple fait de chauffer l'échantillon : ce sont les alliages à mémoire de forme et cette particularité s'appelle l'effet mémoire de forme.

Nous étudions ici en particulier les effets élastocaloriques au sein de matériaux de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Ces matériaux présentent deux plages de températures différentes et possèdent des réponses différentes aux sollicitations extérieures telles que le champ magnétique et la contrainte mécanique. Ils possèdent tous deux une transformation structurale du premier ordre et tandis que la transformation martensitique du $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ passe d'une phase ferromagnétique haute température à une phase anti-ferromagnétique à basse température, celle du $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ possède deux phases ferromagnétiques, celle de la martensite l'étant moins que celle de l'austénite.

Ce projet de thèse constitue une recherche amont mais qui peut rapidement conduire à la recherche de développement de nouveaux dispositifs de refroidissement ou de nouvelles fonctionnalités d'où l'intérêt porté par certains acteurs du monde socio-économique. Très peu de dispositifs basés sur l'effet élastocalorique ou barocalorique existent à ce jour.

Le manuscrit est organisé comme suit :

- Le **premier chapitre** est consacré à la présentation des différentes propriétés qu'arborent les matériaux Heusler ferromagnétiques à mémoire de forme de type $Ni - Mn - X$ ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$). Nous situons ces matériaux au sein de la thématique des matériaux à effet élastocalorique. En somme, les propriétés induites par la transformation austénite-martensite comme l'effet mémoire de forme (simple, double ou encore l'effet superélastique), ainsi que celles induites par l'action de paramètres extérieurs sont présentées. Les effets élastocaloriques et magnétocaloriques sont définis. Dans un second temps, les structures cristallographiques des phases austénite et martensite sont décrites. Les principales structures cristallographiques de la phase martensite fournies dans la littérature sont présentées. Enfin une description thermodynamique générale des effets caloriques est proposée.
- Le **Chapitre II** vise à décrire les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ma thèse, en particulier, les instruments de diffraction neutronique et de rayons X puis les instruments de mesures macroscopiques de déformation et de résistivité électrique couplées sous paramètres extérieurs ou non. Un nouveau dispositif de mesure de déformation et de résistivité sous champ magnétique et/ou contrainte uniaxiale est présenté. Ce dispositif fabriqué au sein de l'Institut Néel et perfectionné lors de ces travaux permet une cinétique de température contrôlée au niveau des échangeurs et de l'échantillon. Une grande partie des résultats présentés dans les chapitres IV et V ont été obtenus grâce à ce dispositif.
- Le **Chapitre III** est dédié à l'étude des structures de phases austénite et martensite par mesures de diffraction neutronique et aux rayons X. La structure martensite est abordée comme une structure maclée et modulée. L'influence de la préparation des échantillons sur la structure martensitique est discutée. Puis, nous suivons l'évolution de la fraction de phase martensitique en fonction de la température sous l'influence de paramètres extérieurs ou non.
- Le **Chapitre IV** rapporte les études en résistivité électrique en fonction de la température sous paramètres extérieurs sur des matériaux de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Nous présentons les phénomènes de blocage de phase sous champ magnétique et sous contrainte uniaxiale qui conditionnent fortement l'utilisation des matériaux. Une meilleure compréhension ou un nouvel éclairage de ces blocages est fondamental pour les applications notamment pour celles basées sur l'effet élastocalorique. Cet intérêt est justifié par la distorsion du cycle d'hystérésis induite par le champ magnétique ou la contrainte uniaxiale. Cette distorsion pouvant être préjudiciable pour les applications caloriques mais peut également être utilisée et mise à profit dans d'autres applications de niches.
- Le **Chapitre V** présente les effets élastocaloriques et magnétocaloriques d'échantillons monocristallins Ni-Mn-In et Ni-Co-Mn-In. Les différentes variations d'entropie obtenues lors de la transformation structurale et magnétique des matériaux $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ sont calculées à partir des mesures magnétiques et de déformation. Le couplage d'un champ magnétique et de la contrainte

uniaxiale sur la transformation martensitique et donc sur les performances élasto-caloriques est également présenté dans ce chapitre.

Chapitre I : État de l'art sur les matériaux Heusler de type $Ni - Mn - X$ ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)

Introduction

Le premier chapitre est consacré à la description des différentes propriétés macroscopiques des matériaux Heusler ferromagnétiques à mémoire de forme de type $Ni - Mn - X$ ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$). Dans un premier temps, les différentes propriétés qu'arborent ces matériaux sont présentées et nous situons ces matériaux au sein de la thématique de matériaux caloriques.

Nous décrivons les propriétés induites par la transformation austénite-martensite comme l'effet mémoire de forme simple, double ou encore l'effet superélastique. Nous abordons également la cinétique de la transformation qui est un point crucial et qui interroge encore la communauté sur sa nature.

Par la suite nous discutons des influences de paramètres extérieurs comme la contrainte uniaxiale et le champ magnétique sur la transformation de phase. Plus particulièrement, nous faisons un historique des différentes découvertes sur l'effet élastocalorique et sur les matériaux existants dans la littérature. Les principes des effets magnétocaloriques et élastocaloriques sont ensuite rappelés avant de présenter les principaux résultats en magnéto-résistance et piézo-résistance.

Dans un second temps, les structures des phases austénite et martensite sont décrites. Les principales structures cristallographiques de la phase martensite fournies dans la littérature sont présentées.

Finalement, nous abordons une description thermodynamique générale des effets caloriques via l'énergie interne. Les lois de la thermodynamique sont présentées en mettant l'accent sur celles de l'effet élastocalorique.

Sommaire

Remerciements	4
Introduction générale	7
Chapitre I : État de l'art sur les matériaux Heusler de type $Ni - Mn - X$ ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)	10
Introduction	10
1. Historique et contexte des matériaux Heusler	12
2. Propriétés induites par la transformation Austénite/Martensite	13
2.1. Transformation Austénite/Martensite	13
2.2. Effet mémoire de forme	14
2.3. Effet de la cinétique	16
3. Propriétés induites par l'application de paramètres extérieurs	19
3.1. Réarrangement induit magnétiquement des variants martensitiques	20
3.2. Effet élastocalorique	21
3.3. Effet magnétocalorique	24
3.4. Lien entre les différentes propriétés caloriques	24
3.5. Magnétorésistance	26
3.6. Piézorésistance	26
4. Approche cristallographique pour la description de la structure de matériaux de type Ni-Mn-X	29
4.1. Généralités sur la structure cristallographique dans les systèmes Ni-Mn-X ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)	29
4.2. Description de la modulation de la structure cristallographique martensitique dans les systèmes Ni-Mn-X ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)	34
5. Approche thermodynamique pour la description de matériaux de type Ni-Mn-X	36
5.1. Description générale des effets caloriques	36
5.2. Thermodynamique de l'effet élastocalorique	37
Conclusion	41
Références	42

1. Historique et contexte des matériaux Heusler

En 1903, en étudiant l'alliage de composition Cu_2MnAl , Friedrich Heusler développe un nouveau groupe de matériaux nommés alliages de Heusler. De façon surprenante dans ces composés, chaque constituant est a-magnétique, mais le composé final, lui, présente un comportement ferromagnétique. C'est ce qui donna, par la suite, la définition de ces matériaux connus sous le nom de matériaux Heusler. Ces composés semi-conducteurs ou métalliques peuvent présenter deux stœchiométries différentes : nous appelons "*half Heusler*" les composés de formule générale XYZ et "*full Heusler*" ceux de formule générale X_2YZ .

Cette catégorie de matériaux est constituée d'alliages intermétalliques possédant, pour certaines compositions "*full Heusler*", une transition de phase structurale d'une phase haute température appelée austénite, parfaitement ordonnée de type $L2_1$, vers une phase basse température de symétrie moindre appelée martensite. Cette transition de phase engendre des changements dans les propriétés mécaniques, magnétiques et électriques du matériau.

Plusieurs centaines de ces alliages ont été identifiés. Cela a permis de mettre en évidence un large spectre d'applications dans de nombreux domaines tels que la supraconductivité, la thermoélectricité, les isolants topologiques et les aspects multicaloriques (magnéto-, électro-, élasto, baro- caloriques...).

Parmi ces matériaux Heusler, certains sont dits "à mémoire de forme". Ce sont ces derniers qui vont particulièrement nous intéresser par la suite. Lorsqu'un alliage métallique ordinaire est soumis à une force extérieure supérieure à sa limite élastique, il se déforme plastiquement, c'est-à-dire que la déformation persiste après son retour à l'état non chargé. Les alliages à mémoire de forme ne suivent pas ce comportement. À basse température, un échantillon à mémoire de forme peut subir une déformation de quelques pourcents, puis récupérer complètement sa forme initiale, par simple chauffage au-dessus d'une température seuil. Leur capacité à retrouver leur forme thermiquement rend cette classe de matériaux unique. Les découvertes chronologiques de diverses familles à comportement à mémoire de forme sont montrées en Figure 1.1. On trouve dans cette frise les composés Heusler $Ni - Mn - Ga$, $Ni - Ti - Ta$, $Ni - Ti - Cu...$

Historiquement, le premier alliage présentant un effet mémoire de forme a été découvert par A. Ölander en 1932 dans le $Au - Cd$. Mais c'est en 1961 que Buehler et al. [Bue1963] découvrent les propriétés de cet effet dans un matériau de $Ni - Ti$, couramment appelé "Nitinol". À l'heure actuelle, il existe trois types d'alliages à mémoire de forme industriels : les alliages à base de $Ni - Ti$, les alliages à base de $Cu - Al - Ni$ et ceux à base de $Cu - Zn - Al$. L'effet mémoire de forme, décrit dans la suite, repose sur l'existence de la transformation de phase austénite-martensite thermoélastique. Dans [Pat2006] et [Lag2006], les différents modèles explicitant le comportement des alliages à mémoire de forme sont présentés.

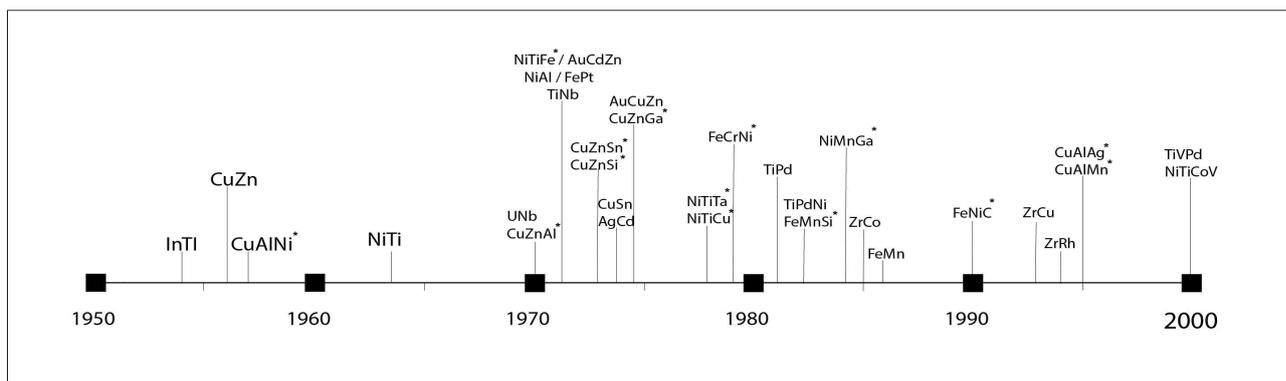


Figure 1.1 - Classification des alliages à mémoire de forme en fonction de leur découverte chronologique. Les alliages Heusler sont repérés par les symboles (*). Adapté de [Obm2017].

2. Propriétés induites par la transformation Austénite/Martensite

2.1. Transformation Austénite/Martensite

À l'origine le terme de transformation martensitique est associé à la transition qui se produit lors d'une trempe dans les aciers. L'austénite formée à haute température se transforme en martensite par refroidissement rapide de manière non diffusive.

Par extension, le terme transformation martensitique désigne des transitions se produisant dans un certain nombre d'alliages et présentant des caractéristiques analogues décrites par la définition suivante.

La transformation martensitique est une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallographique, constituée essentiellement par un cisaillement.

Le terme displacif signifie que la transformation se produit en mettant en jeu de faibles déplacements atomiques finis (de l'ordre du dixième de la distance interatomique) et de façon parfaitement corrélés pour un grand nombre d'atomes. Il n'existe donc pas de diffusion lors de la transformation pouvant altérer l'ordre atomique ou l'ordre chimique. La déformation de la maille cristalline est homogène et se produit par de petites variations de volume via les composantes de cisaillement.

Lors du refroidissement, la transformation s'amorce à la température M_s ("Martensite start" : température à laquelle l'austénite commence à se transformer en martensite) par nucléation et croissance de la martensite dans la phase mère pour se terminer à la température M_f ("Martensite finish"). Entre ces deux températures, un mélange de phase est donc présent. À l'inverse lors du réchauffement, la transformation débute à la température A_s ("Austenite start") et se termine à la température A_f ("Austenite finish"). La transformation possède donc une hystérèse et une largeur entre ces quatre températures différentes (Figure 1.2).

L'enthalpie générée lors de la transformation peut varier de quelques joules par gramme à quelques centaines de joules par gramme selon les matériaux.

Des conséquences thermomécaniques peuvent être engendrées en fonction de l'ampleur de l'hystérèse. Par exemple, une forte hystérèse $> 100K$ peut générer une déformation

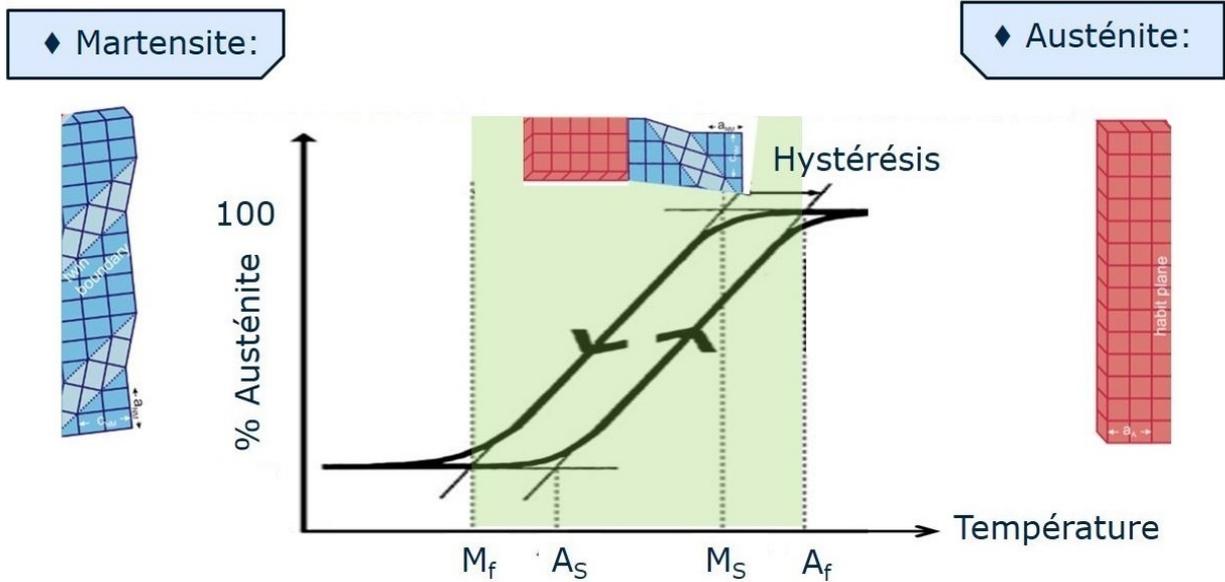


Figure 1.2 - Évolution de la fraction volumique de la martensite lors du refroidissement et du chauffage. Transformation du premier ordre, displacive, non diffusive.

plastique importante de la phase austénitique et de la martensite. Cela provoque une irréversibilité microstructurale et macroscopique. Lorsque l'hystérésis est faible (typiquement 10 à 40K), la croissance de la martensite au refroidissement est progressive. À température constante comprise entre M_s et M_f , les interfaces martensite/phase mère sont immobiles ; une modification de la température dans un sens ou dans l'autre fait se déplacer les interfaces dans un sens ou dans l'autre de façon réversible : c'est le comportement thermoélastique qui ne met en jeu que des déformations élastiques de chacune des phases. C'est dans le cas de ces dernières transformations martensitiques dites thermoélastiques que se produit l'effet mémoire de forme et les autres propriétés thermomécaniques.

2.2. Effet mémoire de forme

Lors de la transformation d'un monocristal de phase mère (l'austénite), différents domaines de phase fille (la martensite) apparaissent avec différentes orientations. Ces domaines sont appelés variants. Ils s'orientent de manière à minimiser l'énergie élastique interne créée par la déformation de la phase mère. Les variants, correspondant au plan d'accolement entre domaines, sont équiprobables d'un point de vue cristallographique. L'angle de rotation entre deux variants partenaires découle des paramètres de la maille de la martensite.

Lors du refroidissement d'un monocristal au-dessous de la température M_f , celui-ci se transforme en tous les variants possibles. Si l'échantillon est alors soumis à une contrainte mécanique, il subit une déformation ϵ essentiellement due aux mouvements des variants. Les variants donnant une déformation dans le même sens que la contrainte seront, dans ce cas, privilégiés et vont croître de manière favorisée. Une partie de la déformation est réversible lorsque la contrainte appliquée est supprimée et correspond à un retour partiel des interfaces entre variants.

À partir de cet état déformé, le réchauffement de l'échantillon au-dessus de A_f engendre la transformation inverse. Les variants et les interfaces reviennent à leur état initial. C'est l'**effet mémoire de forme simple** (Figure 1.3 - en haut à gauche).

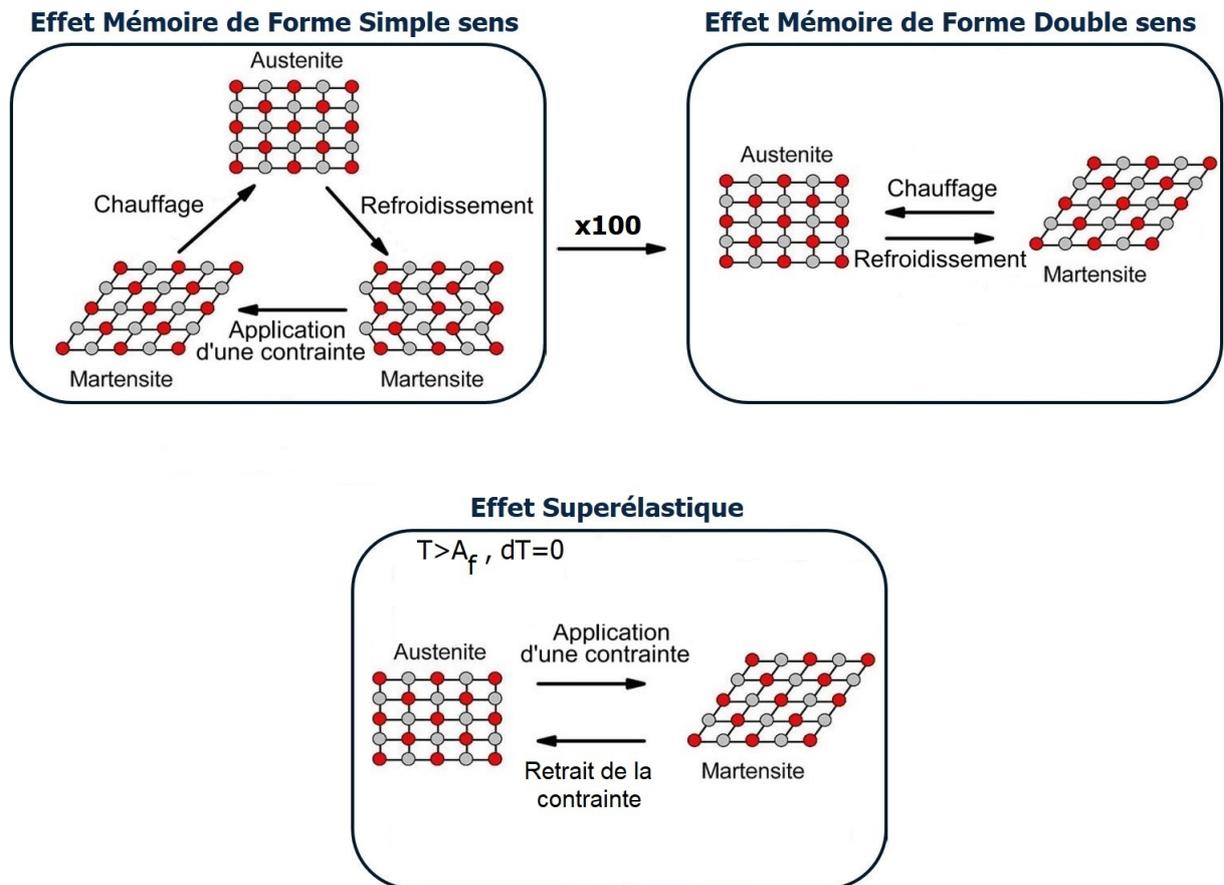


Figure 1.3 - **En haut à gauche** : représentation schématique de l'effet mémoire de forme simple sens.

En haut à droite : représentation schématique de l'effet mémoire de forme double sens.

En bas : représentation schématique de l'effet superélastique.

C'est en répétant des cycles thermomécaniques que le matériau s'éduque c'est-à-dire qu'il obtient la propriété de se déformer sans application de la contrainte. Un échantillon éduqué se déforme spontanément en le refroidissant et retrouve sa forme initiale lors du chauffage au-dessus de A_f . Ce phénomène est identique à l'effet mémoire de forme simple et est appelé l'**effet mémoire de forme double sens** (Figure 1.3 - en haut à droite). L'éducation permet d'introduire un certain nombre de dislocations induisant des contraintes internes orientées dans la phase mère. Lors du refroidissement de l'alliage, ces contraintes provoquent la croissance préférentielle d'un variant de la martensite maclée. L'éducation du matériau introduit des dislocations (défauts de structure) conduisant à des contraintes internes orientées qui provoquent une orientation préférentielle des variants et donc une déformation lors du refroidissement.

L'effet **superélastique**, présenté schématiquement en Figure 1.3 - en bas, se produit à une température T supérieure à la température A_f lorsqu'une contrainte croissante est appliquée au matériau et que celle-ci atteint une valeur critique permettant d'induire le variant le plus favorable et ainsi de produire une déformation importante dans le sens de la contrainte. Cet effet est réversible : à contrainte décroissante, la déformation disparaît.

2.3. Effet de la cinétique

La cinétique thermodynamique des transformations martensitiques du premier ordre est généralement caractérisée comme étant athermique ou isothermique. Ces deux qualificatifs renvoient aux fluctuations thermiques nécessaires pour l'activation de la transformation austénite-martensite.

On dit d'une transformation martensitique qu'elle est **isothermique**, si la transformation nécessite des fluctuations thermiques pour s'enclencher. Ainsi cette transformation évolue dans le temps.

Le caractère **athermique** d'une transformation martensitique est applicable si la transformation peut s'effectuer sans apport énergétique (de fluctuations thermiques) et ainsi ce type de transformation est indépendant du temps mais fortement dépendant du changement de température.

En 1993, sur un alliage de $Fe - Ni - Mn$, T. Kakeshita et al. [Kak1993] ont étudié les effets athermiques et isothermiques des transformations martensitiques. Ils ont développé un modèle phénoménologique afin de caractériser chacune des deux caractéristiques et les possibles relations entre elles. La thermodynamique de la transformation étant régie par l'énergie libre de Gibbs, les auteurs considèrent que pour passer d'une phase à l'autre, il existe un gap énergétique Δ tel que $\Delta = \delta - \Delta G(T)$ où δ est la force principale pour engendrer la transformation austénite-martensite, ΔG l'énergie libre de Gibbs entre la phase austénite et la phase martensite. Ce gap existe au-dessus de la température M_s pour une transformation athermique, et existe pour toute température dans le cas d'une transformation isothermique. Sachant que l'énergie de Gibbs peut fortement évoluer sous l'influence de paramètres extérieurs tels que le champ magnétique, ou la pression/contrainte uniaxiale, il est prédit :

- qu'il est possible de passer d'une transformation athermique à une transformation isothermique par application d'une pression (contrainte uniaxiale),
- qu'il est possible de passer d'une transformation isothermique à une transformation athermique par application d'un champ magnétique.

Ce modèle permet de remettre en question, le caractère jusqu'alors considéré comme athermique de la transformation martensitique.

C'est un autre phénomène, appelé **austenite arrest**, qui va confirmer que les doutes sont pertinents et subsistent encore. Dans certains matériaux de type $Ni - Mn - X$ ($X = In, Sn$ et Sb), lors du refroidissement, l'application d'un champ magnétique modifie drastiquement l'aimantation globale du matériau. Cette large variation de l'aimantation est attribuée à ce que l'on appelle un "blocage" de la phase haute température qui dépend de la cinétique thermodynamique. Ce blocage est appelé "*austenite arrest*". L'influence du champ magnétique sur la transformation magnétostructurale est montré dans le **paragraphe 3**. Celui-ci déplace les températures de transformation de telle sorte que la phase la plus magnétique soit favorisée. La cinétique est alors modifiée. Ainsi à basse température, les fluctuations thermiques ne sont plus suffisantes pour engendrer la transformation martensitique [Che2010]. Le gap énergétique à franchir est devenu plus important car le

champ magnétique a diminué l'énergie de Gibbs ΔG ainsi que la variation d'entropie ΔS .

Dans [Por2017], l'influence de fortes contraintes sur la transformation a également pu être observée par des mesures de résistivité sur un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. En effet un phénomène de "blocage" est observé lors de la remontée en température sous contrainte conduisant à un phénomène d'avalanche en fin de transformation qui engendre 70% de la transformation sur un temps très court.

Ces deux comportements sont représentés en Figure 1.4.

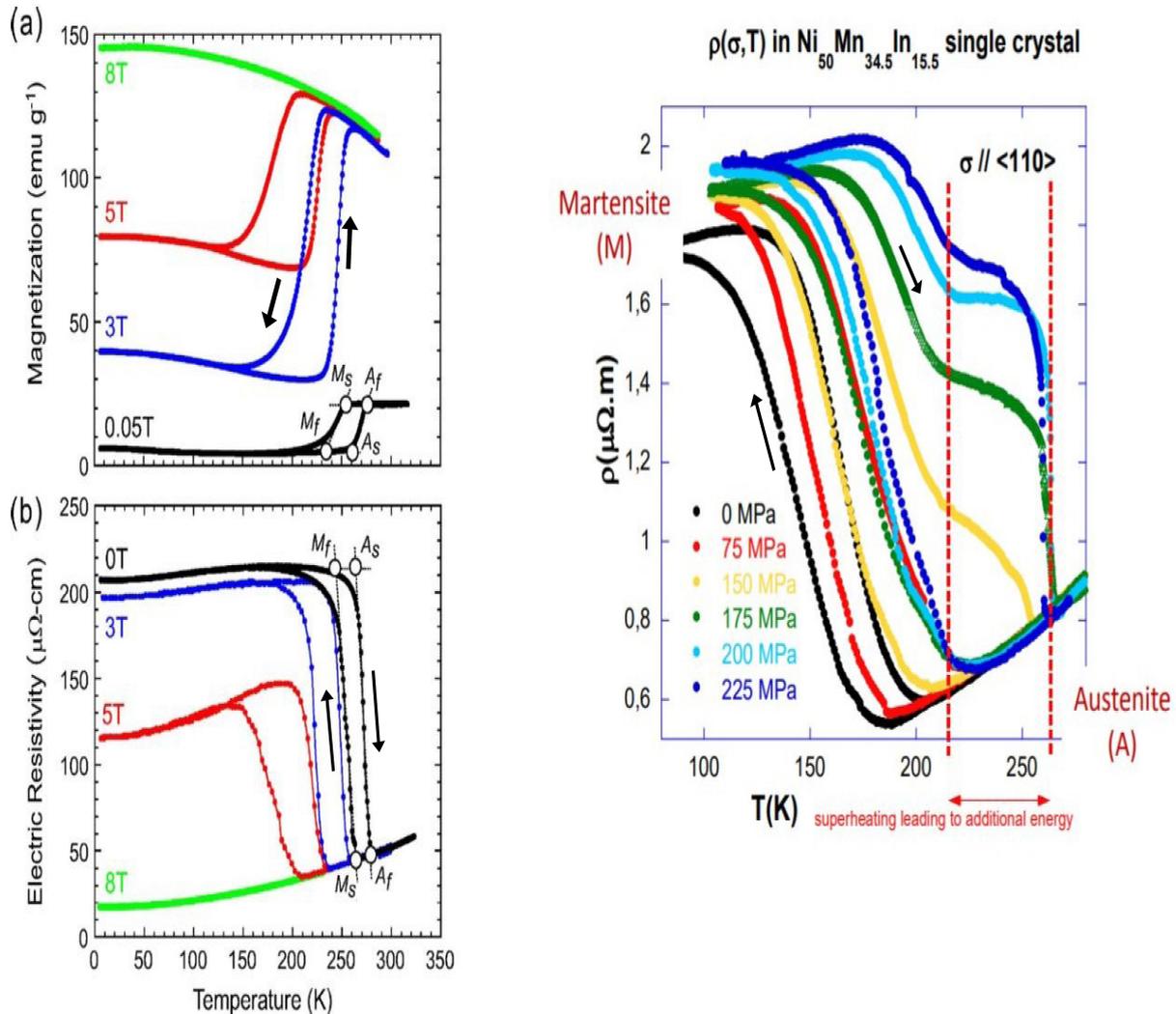


Figure 1.4 - À gauche : influence du champ magnétique sur le blocage de l'austénite dans la martensite déterminée par mesures magnétique (a) et électrique (b) d'un échantillon polycristallin de $Ni - Co - Mn - In$ [Ito2008].

Disparition de l'hystérésis et apparition d'un comportement métallique lors de l'application de champ magnétique.

À droite : influence de la contrainte uniaxiale sur le blocage de la martensite dans l'austénite déterminée par des mesures de résistivité d'un échantillon de type $Ni - Mn - In$ monocristallin [Por2017].

Sous contrainte uniaxiale, apparition d'un palier de résistivité accompagné d'une forte augmentation de température, se finalisant par une "avalanche" de la résistivité engendrant la majorité de la transformation martensite-austénite.

3. Propriétés induites par l'application de paramètres extérieurs

Après un bref rappel des propriétés de réarrangement de variants induits par le champ magnétiques, qui ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le passé, les principes des effets élastocaloriques et magnéto-caloriques sont présentés. L'influence du champ magnétique et de la contrainte sur les propriétés de transformation conduisent également à des propriétés de magnétorésistance et de piézorésistance intéressantes. Elles sont présentées à la fin de ce paragraphe.

Les matériaux de type Heusler que nous avons étudiés présentent une hystérèse thermique du fait du phénomène de nucléation et croissance ou propagation d'interfaces au sein d'une phase. L'énergie ainsi demandée se retrouve à la descente et à la montée en température. Le domaine intérieur de l'hystérésis lors de la transformation représente le domaine de métastabilité des phases austénite et martensite. Le domaine extérieur à l'hystérésis, c'est-à-dire le domaine atteignable suite à un déplacement des interfaces, est uniquement accessible par l'application d'un paramètre extérieur de façon permanente, par exemple une pression mécanique ou un champ magnétique extérieur.

Ainsi comme montré sur la Figure 1.5, dans le cas d'un composé de $Ni-Co-Mn-In$, par l'application d'une contrainte uniaxiale, les températures de transformation se déplacent vers les hautes températures car la contrainte favorise la phase de moindre volume qui est la martensite. *A contrario*, le champ magnétique décale le cycle hystérétique vers les basses températures car la phase de plus forte aimantation est favorisée lors de l'application du champ magnétique H .

Ceci peut se décrire avec l'énergie de Gibbs telle que : $dG = dH - TdS - MdB - \epsilon d\sigma$

Sans application d'une contrainte uniaxiale, par intégration nous obtenons la variation de la température sous champ magnétique :

$$T_{Mart-Aust}^{B \neq 0} = T_{Mart-Aust}^{B=0} + \beta \int_0^B (M^{Mart} - M^{Aust}) dB$$

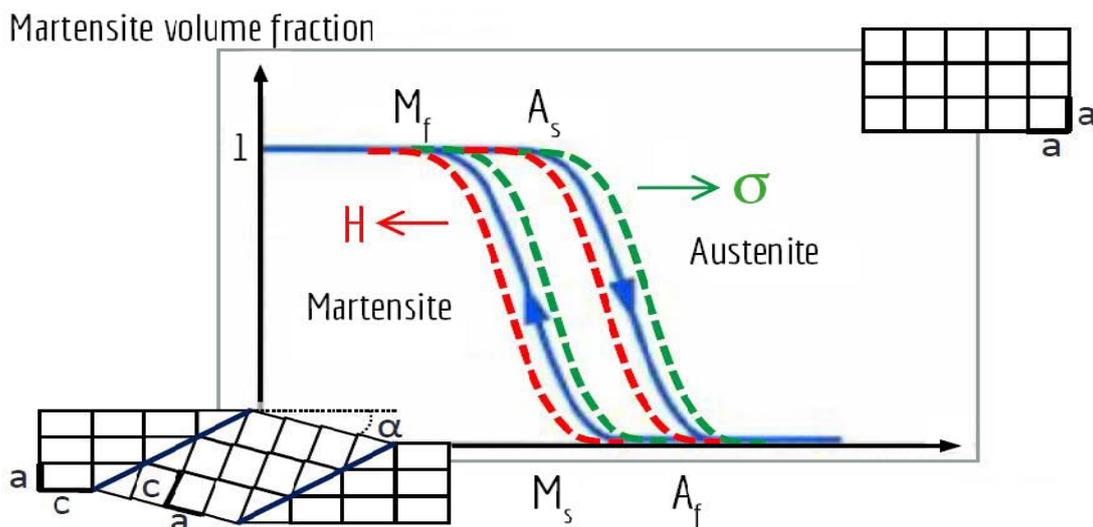


Figure 1.5 - Influence des paramètres extérieurs tels que la contrainte uniaxiale σ ou le champ magnétique H sur la transformation martensitique d'un composé de $Ni-Co-Mn-In$. Déplacement des températures de transformation A_s , A_f , M_s et M_f .

3.1. Réarrangement induit magnétiquement des variants martensitiques

Pour les alliages magnétiques à mémoire de forme de composition $Ni - Mn - Ga$, le champ magnétique peut induire des réarrangements de variants. Les domaines martensitiques possédant un axe de facile aimantation, l'application d'un champ magnétique engendre un alignement des moments magnétiques dans la direction du champ magnétique appliqué. Ce matériau possédant une énergie d'anisotropie magnétocristalline, le champ magnétique va l'influencer, et elle va être motrice dans le réarrangement des variants structuraux.

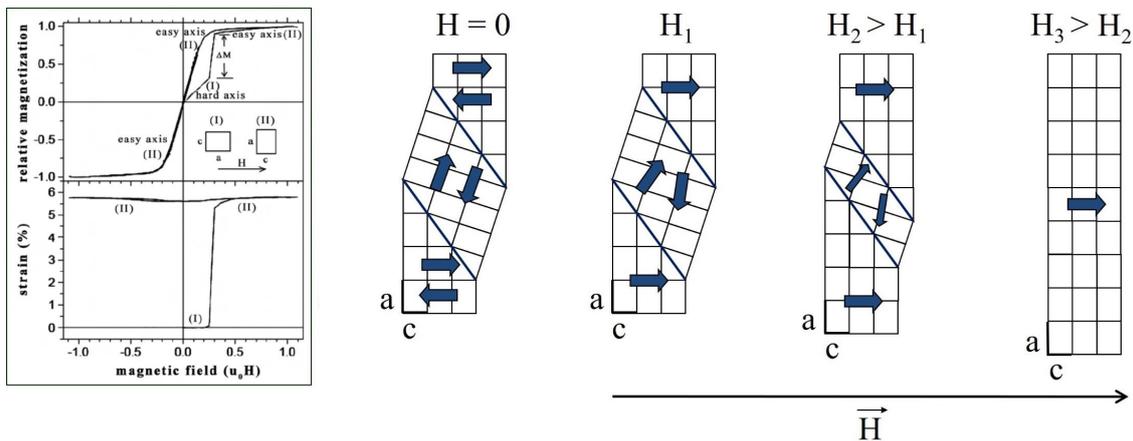


Figure 1.6 - À gauche : courbes d'aimantation (en haut) et de déformation (en bas) en fonction du champ magnétique appliqué sur un échantillon de $Ni - Mn - Ga$ issu de [Hec2002].

À droite : schématisation du réarrangement des variants martensitiques sous l'influence de l'augmentation du champ magnétique. La martensite est présentée dans une structure pseudo-orthorhombique et l'axe de facile aimantation correspond au petit axe c.

Le phénomène appelé, **Réarrangement Induit Magnétiquement (RIM)**, peut se produire en respectant deux conditions. Premièrement, il faut qu'une forte anisotropie magnétocristalline existe afin d'assurer un blocage des moments magnétiques de chaque variant selon leur axe de facile aimantation. Deuxièmement, il faut qu'il n'existe qu'une faible contrainte de réarrangement afin que le mouvement des plans de macle se fasse lentement par l'action d'un champ faible (sinon les moments vont s'aligner par une simple rotation dans la direction du champ).

Dans [Lai2007], il est montré que, dans ces conditions, le mouvement des plans de macle n'est pas concomitant au mouvement des parois des domaines magnétiques. L'augmentation de l'aimantation dans les variants dont l'axe de facile aimantation est quasiment perpendiculaire au champ, se réalise uniquement par rotation des moments magnétiques pendant le mouvement des plans de macle.

Des déformations de l'ordre de 10% sont mises en évidence dans un système de $Ni - Mn - Ga$ accompagnées d'une augmentation abrupte de l'aimantation (de manière similaire à la Figure 1.6) pour un champ magnétique qui peut être inférieur au tesla.

Dans $Ni - Mn - In$, les plans de macle sont moins mobiles et la phase martensite présente des corrélations antiferromagnétiques. Cet effet n'est donc pas présent.

3.2. Effet élastocalorique

L'**effet élastocalorique** est lié au phénomène de superélasticité présent dans les matériaux à mémoire de forme. Ce phénomène se produit lors de la transformation martensitique. Sur de nombreux points de vue, l'effet élastocalorique est comparable au cycle de compression de vapeur car ces deux phénomènes utilisent la contrainte pour induire la transformation de phase et utilisent la chaleur latente pour accomplir le refroidissement. La différence vient de l'état du fluide frigorigère. Pour la compression de vapeur, il est sous forme liquide-vapeur, tandis que pour l'effet élastocalorique il est sous forme solide-solide [Cui2012].

Un historique des différentes avancées des effets élastocaloriques réalisées dans le temps est présenté dans le Tableau 1.1.

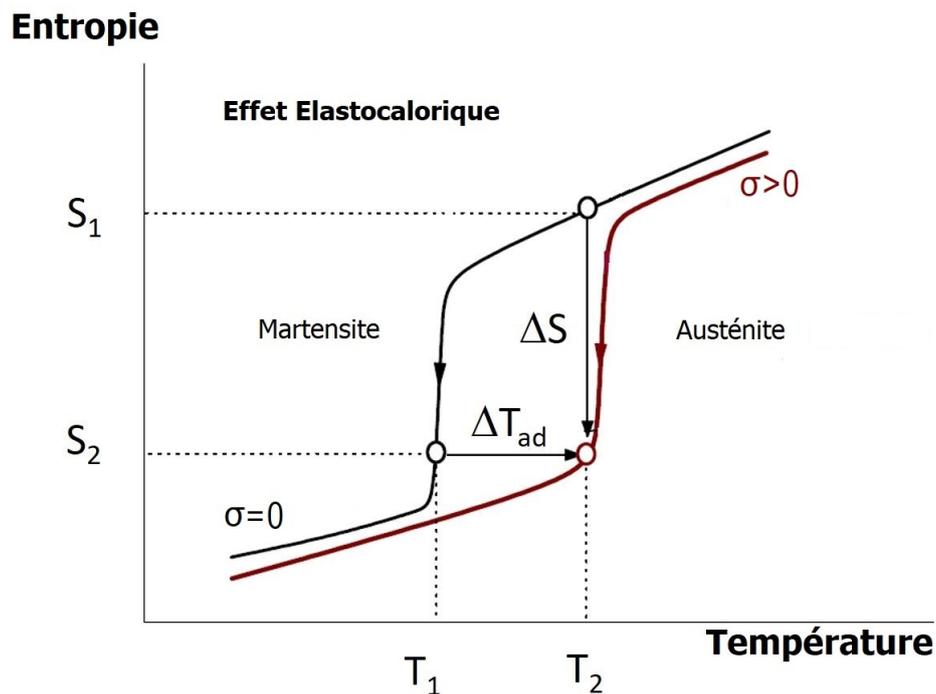


Figure 1.7 - Illustration de l'effet élastocalorique par variation d'entropie en fonction de la température avec ou sans contrainte σ .

Quand un matériau à mémoire de forme est soumis à des déformations/contraintes extérieures dans sa phase austénitique, une transformation exothermique austénite-martensite s'amorce causant un dégagement de chaleur du système vers le milieu extérieur (sur un chemin isotherme) ou une diminution de la température (sur un chemin adiabatique) (Figure 1.7).

Le procédé inverse consiste à relâcher la contrainte appliquée à l'échantillon. Ainsi un processus endothermique se produit lors de la transformation martensite-austénite. Si elle est relâchée de manière isotherme alors la chaleur est absorbée par le milieu extérieur. En revanche si elle l'est de manière adiabatique, la température du matériau diminue.

La quantité de chaleur maximale pouvant être dégagée/absorbée s'obtient grâce à un cycle combiné adiabatique-isothermique. Pour réduire le travail nécessaire, les cycles adiabatique-isothermique ou non-adiabatique-adiabatique sont possibles, voir Figure 1.8.

Tableau 1.1 - Tableau récapitulatif des avancées majeures concernant l'effet élastocalorique (EC) dans différents types de matériaux.

Années	Événements et références
1805	Première découverte de l'EC dans des rubans de caoutchouc [Gou1805]
1855	Interprétation thermodynamique des propriétés thermoélastiques [Tom1855]
1859	Observation de l'EC dans des métaux et bois [Jou1859]
1957	Lien entre effet piézocalorique et l'EC [Nye1957]
1963	Prédiction du matériau à mémoire de forme le plus prometteur le Nitinol [Bue1963]
1980	Observation de l'EC dans des polycristaux à base de Cu [Rod1980] [Bro1981]
1985	Observation de l'EC dans des polycristaux à base de $Ni - Ti$ [Muk1985] [McC1993]
1992	Première application de réfrigération grâce à l'EC dans $Fe - Rh$ [Nik1992]
2004	Concept de réfrigération grâce à l'EC dans des polycristaux de $Ni - Ti$ [Qua2004]
2008	Effet élastocalorique dans des matériaux à mémoire de forme à base de Cu [Bon2008]
2012	Démonstration de l'efficacité de refroidissement dans des fils de $Ni - Ti$ [Cui2012]
2012	Prédiction d'un EC géant dans des ferroélectriques de $Ba - Sr - Ti - O_3$ [Lis2012]
2013	Fort EC détecté dans des monocristaux de Fe-Pd [Xia2013]
2014	Prédiction d'un EC géant dans des films ultrafins ferroélectriques [Liu2014]
2015	Prédiction d'un EC géant dans des monocristaux de $Ba - Ti - O_3$ [Liu2015]
2015	Démonstration de l'EC dans des céramiques ferroélectriques [Cha2015] [Mul2015]
2015	Exemple de prototype basé sur l'EC et limitations actuelles [Tus2015a] [Tus2015b]
2019	Composition de $Ni - Mn - Ti$ démontrant des capacités d'EC colossaux [Con2019]

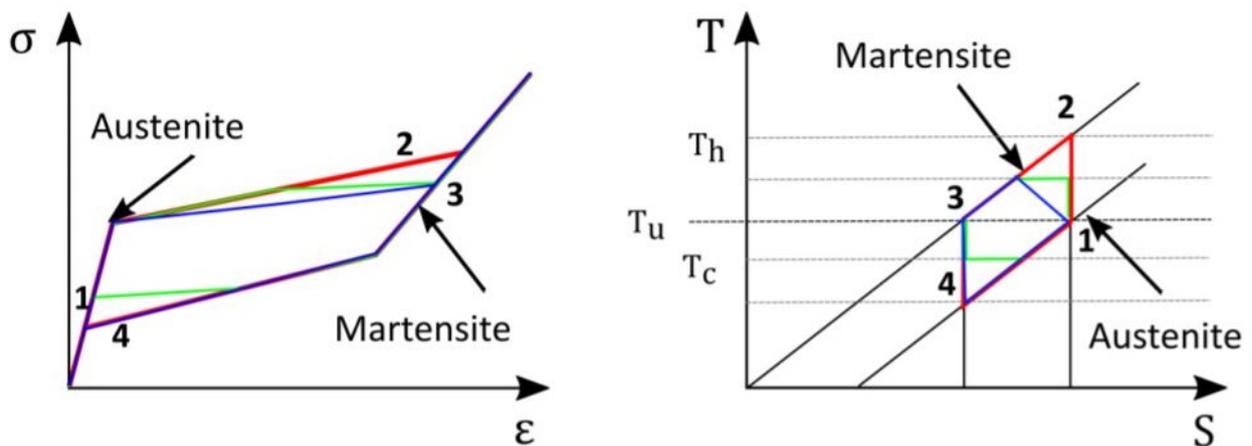


Figure 1.8 - À gauche : cycle thermodynamique représenté sur un graphique en déformation-contraainte.

À droite : cycle thermodynamique représenté sur un graphique en entropie-température. Comparaison de différentes conditions de cycles thermodynamiques : cycle adiabatique (rouge), cycle adiabatique et isothermique (vert), cycle non-adiabatique-adiabatique (bleu) [Sch2016].

Ces effets thermiques liés à la transformation martensitique sont mis en évidence dans les années 1980, dans des monocristaux de $Cu - Al - Ni$ [Rod1980] ainsi que $Cu - Zn - Sn$ [Bro1981] puis dans les années 1990 dans des polycristaux de $Ni - Ti$ [Muc1985] [McC1993].

Cependant ce n'est que récemment que l'effet élastocalorique trouve sa potentialité de réfrigération à température ambiante [Bon2008]. Les différentes valeurs des effets élastocaloriques trouvées sur de nombreux matériaux dans la littérature sont résumées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 - **Effet élastocalorique dans différents matériaux répertoriés.**

Légende : PC = polycristal, MC = monocristal, Dim = dimension ou diamètre, $\Delta T_{comp}/\Delta T_{det}$ = variation de la température lors d'une compression ou d'une détente, $\Delta\sigma$ = contrainte appliquée, $\Delta\epsilon$ = déformation enregistrée.

Matériau	Forme	Dim (mm)	ΔT_{comp} (K)	ΔT_{det} (K)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\Delta\epsilon$ (%)
$Ni_{50.1}Ti_{49.9}$ [Sha1995]	PC	\varnothing 1.07	28		900	7
$Ni-Ti$ [Cui2012]	PC	\varnothing 3.0	25.5	-17	550	8
$Ni-Ti$ [Tus2015a]	PC	\varnothing 0.7	25	-21	700	6
$Ni_{55.8}Ti_{45.2}$ [Tus2016]	PC	0.2	14	-12.5	450	4.2
$Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ [Pie2013]	PC	0.38	58	-54	1300	8
$(Ni_{50}Mn_{31.5}Ti_{18.5})_{99.8}B_{0.2}$ [Con2019]	PC		26.9	-31.5	700	
$Ni_{50}Mn_{31.75}Ti_{18.25}$ [Yan2019]	PC	6.5		-20.4	900	10
$Cu_{83}Al_{14}Ni_3$ [Rod1980]	MC	1.0	14	-14	150	7.7
$Cu_{63.1}Zn_{33.8}Sn_{3.1}$ [Bro1981]	MC	1.0	12	-12	150	>5
$Cu_{68.13}Zn_{15.74}Al_{16.13}$ [Viv2011]	MC	\varnothing 3.0		-6.5	110	8
$Cu_{68}Zn_{16}Al_{16}$ [Man2013]	PC	1.4		-7	250	7.1
$Fe_{49}Rh_{51}$ [Nik1992]	PC	0.27	-5.17		529	0.3
$Fe_{68.8}Pd_{31.2}$ [Xia2013]	MC	3.3	1.9	-2.3	-100	-1.5
$Fe_{68.8}Pd_{31.2}$ [Xia2015a]	MC	3.3	3.1	-3.1	-200	-3
$Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ [Xia2015b]	MC	4.0		-10	-300	-4.8
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ [Xu2015]	PC	5.0	5.0	-6.2	-170	-3.5
$Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.3}Co_{5.1}$ [Lu2014]	PC	3.0	3.5	-3.5	-100	-1.25
$Ni_{45}Mn_{44}Sn_{11}$ [Sun2016]	PC	\varnothing 3.0	4	-5.7	-250	-1.3
$Ni_{47}Mn_{38}Sb_{12}Co_3$ [Mil2014]	PC	2.0	15		110	2.3
$Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ [Zha2017]	PC	3.0	9	-6	100	5
$Ni_{44}Mn_{41}Sn_{11}Cu_4$ [Li2016]	PC	4.0		-7	300	1.3
$Ni_{45}Mn_{36.6}In_{13.4}Co_5$ [Kar2008]	MC	4.0			125	5.4
$Ni_{45}Mn_{47.25}Cu_5V_{2.75}$ [Sch2015]	PC	0.5	10	-9	500	4

Afin d'estimer l'effet élastocalorique deux méthodes existent : la **méthode directe** et la **méthode indirecte**. La méthode directe consiste à mesurer le changement de température (adiabatique) sous différentes contraintes uniaxiales appliquées ; tandis que la méthode indirecte réfère aux mesures de propriétés mécaniques (contrainte-déformation et déformation-température).

Grâce aux relations de Maxwell, il est possible de déterminer les variations d'entropie en fonction de la température. Ces relations sont décrites dans la partie "5. Approche thermodynamique pour la description de matériaux de type Ni-Mn-X".

Nous constatons que d'un point de vue du ΔT , les matériaux à mémoire de forme sont plus performants que les magnétiques à mémoire de forme. Cependant, l'intérêt principal de ces derniers réside dans l'effet élastocalorique qui peut être combiné à un effet magnétocalorique pouvant conduire à un très bon rendement. En outre, les valeurs de paramètres extérieurs nécessaires pour accomplir la transformation totale peuvent être nettement diminuées.

3.3. Effet magnétocalorique

En 1881, le physicien allemand E. Warburg a découvert dans un matériau de fer que l'application d'un champ magnétique engendre un changement de température. C'est seulement en 1918 que Weiss et Piccard l'ont expliqué théoriquement et lui ont donné le nom d'effet magnétocalorique. En 1933, W. F. Giaque et D. P. MacDougall [Gia1933] démontrent expérimentalement que des températures de $0.25K$ peuvent être atteintes par ce biais. Par application d'un champ magnétique extérieur sur un matériau paramagnétique ou ferromagnétique, les moments magnétiques s'orientent dans la direction du champ appliqué. Ainsi l'entropie magnétique du matériau diminue et donc l'entropie totale du matériau (lorsque la température de ce dernier est maintenue constante). Le phénomène est exothermique et on l'appelle **effet magnétocalorique direct** (Figure 1.9 - à gauche).

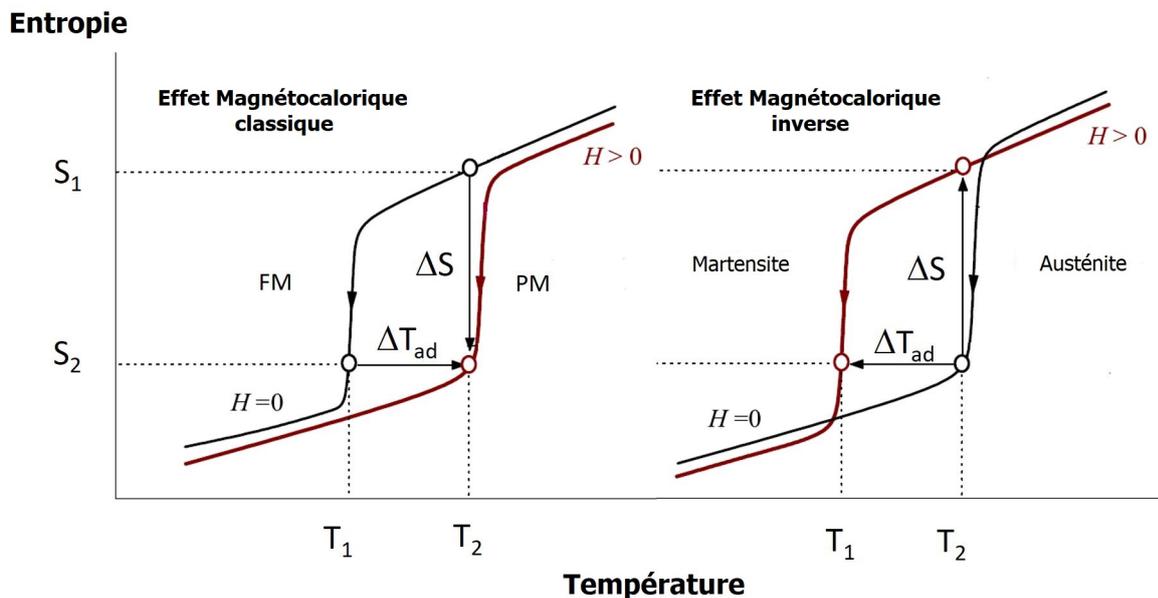


Figure 1.9 - À gauche : illustration de l'effet magnétocalorique classique par variation d'entropie en fonction de la température. FM : ferromagnétique et PM : paramagnétique.
À droite : illustration de l'effet magnétocalorique inverse par variation d'entropie en fonction de la température.

L'effet magnétocalorique dit **inverse**, se produit lorsque le champ magnétique extérieur est appliqué dans la phase martensitique. Ce champ magnétique va favoriser la nucléation de phase austénitique et ainsi l'entropie du système augmente (car l'entropie de l'austénite est supérieure à celle de la phase martensite) (Figure 1.9 - à droite).

Deux articles synthétisent les différents matériaux magnétocaloriques trouvés dans la littérature à des températures proches de l'ambiante [Gsc2005], [Bru2005]. D'autres composés tels que $Y_{1-y}R_yFe_2(H, D)_{4.2}$ et $Gd_{6-x}R_xMn_{23}$ et ses dérivés [Lem2013] possèdent des performances magnétocaloriques intéressantes parfois pour des applications de réfrigération à basse température [Pau2001].

En revanche, dans des conditions adiabatiques, lorsque nous appliquons un champ magnétique, l'entropie magnétique classique (Figure 1.9 - à gauche) diminue et l'entropie du réseau augmente afin de conserver constante l'entropie totale. C'est la raison pour laquelle la température augmente. Nous notons cette variation $\Delta T_{\text{adiabatique}}$.

Pour un effet magnétocalorique inverse, cette variation de température est négative $\Delta T_{\text{adiabatique}} < 0$.

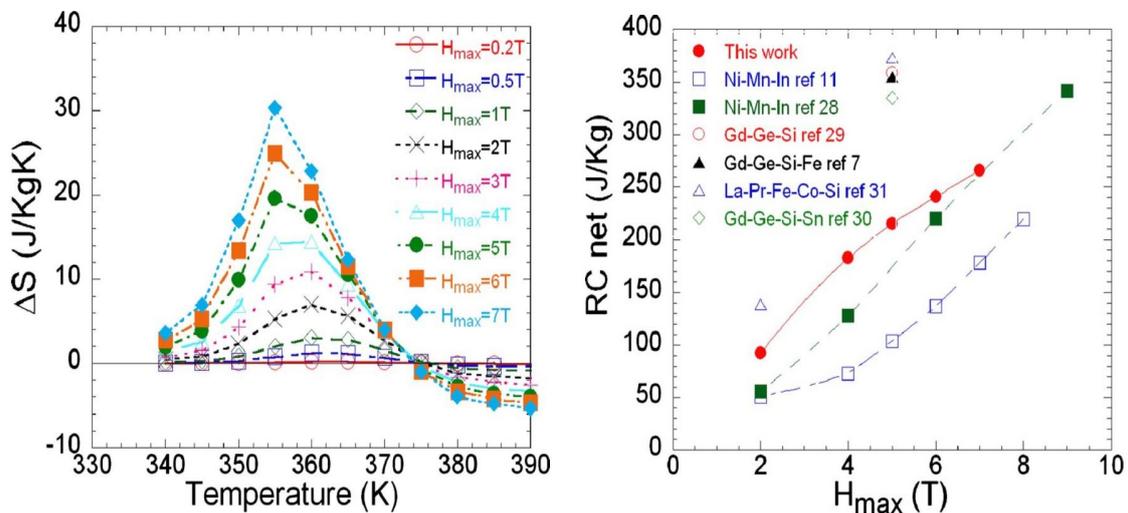


Figure 1.10 - À gauche : variation d'entropie d'un monocristal $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ en fonction de la température.

À droite : pouvoir de refroidissement en fonction du champ magnétique appliqué pour un monocristal $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ (« *this work* » en rouge) [Bou2010].

Une autre grandeur couramment rencontrée pour estimer les potentialités magnétocalorique est le RCP (Relative Cooling Power) (Figure 1.10 [Bou2010]) définie comme : $RCP = \int_{T_1}^{T_2} [\Delta S(T)]_{\Delta H} dT$. À cette valeur doit être retranchée l'énergie associée à l'hystérésis magnétique afin d'obtenir le RC_{net} . Un exemple est donné sur la Figure 1.10 - à droite sur un échantillon de $Ni - Co - Mn - In$ monocristallin.

3.4. Lien entre les différentes propriétés caloriques

Les effets de la contrainte et du champ magnétique sont antagonistes sur le cycle de transformation, mais il peut être très intéressant de combiner les deux pour pouvoir réduire les pertes hystérétiques, et ainsi avoir un meilleur rendement.

Dans $Ni_{49.26}Mn_{36.08}In_{14.66}$, un effet barocalorique conventionnel a été répertorié [Man2010]. Il a été montré dans ce composé que l'application d'une pression hydrostatique de 2.5kbar produit le même effet que le retrait d'un champ magnétique de $2T$ à $0T$. Dans $Ni - Mn - Ga - Co$ [Cas2011], l'application simultanée de champ magnétique de $1T$ et de contrainte uniaxiale a mis en évidence une augmentation du RCP d'environ 20%.

D'autres mesures combinées ont été effectuées sur un polycristal de $Ni_{49}CuMn_{34}In_{16}$ et ont pu mettre en avant une magnétorésistance de l'ordre de 24% sous l'influence de 20kOe et 2kbar alternativement appliqués [Cha2011] (Figure 1.11).

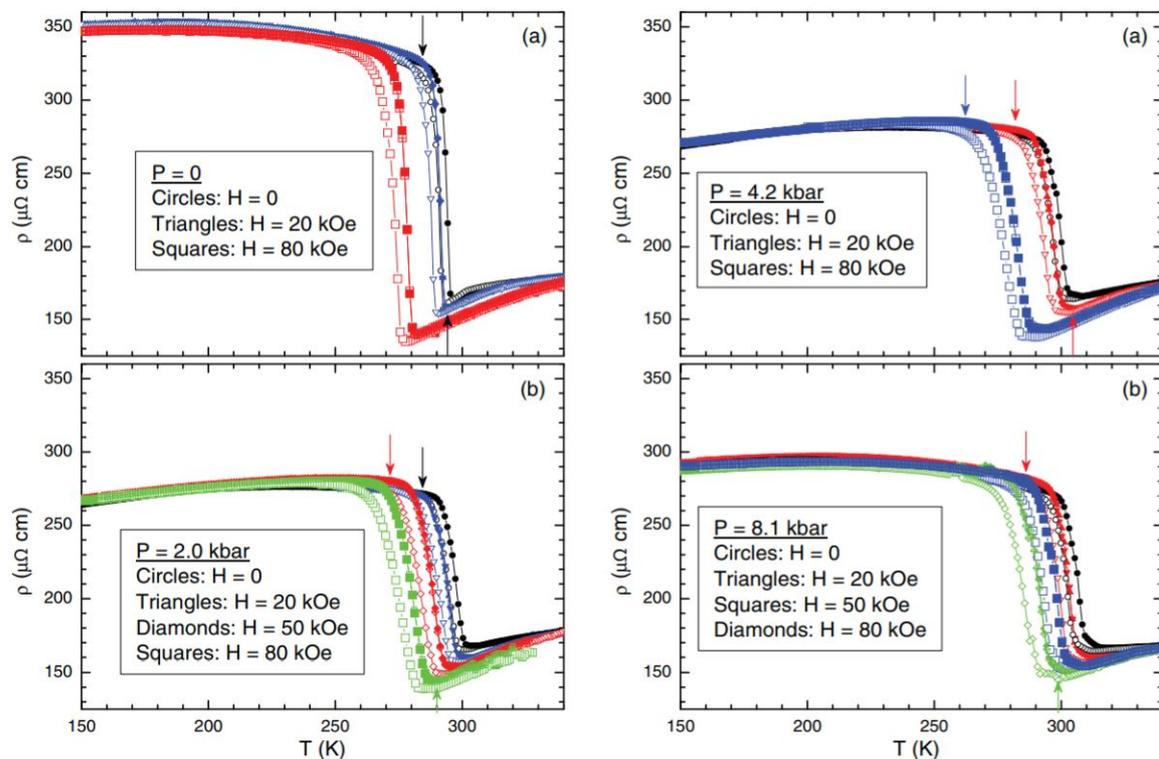


Figure 1.11 - Dépendance en température de la résistivité électrique d'un échantillon de Ni-Cu-Mn-In en fonction de la pression appliquée (pour chaque graphique) et en fonction du champ magnétique (pour chaque courbe). Les résultats sont tirés de [Cha2011].

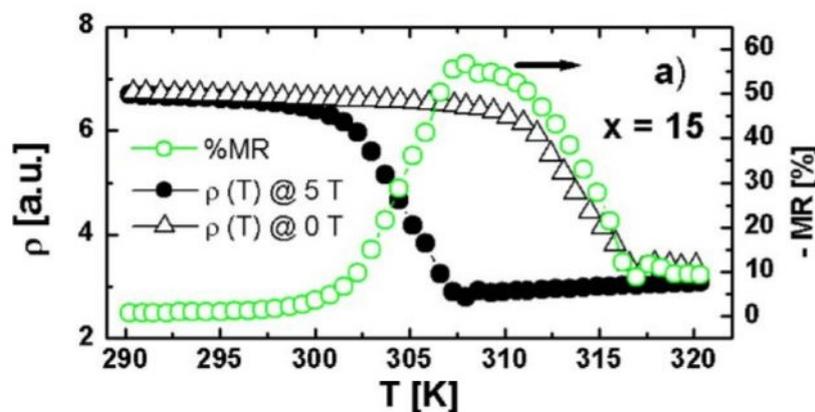
3.5. Magnéto-résistance

La magnéto-résistance correspond à la variation de la résistivité électrique de matériaux sous l'influence de champ magnétique extérieur telle que $MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$. C'est en 1988 que cet effet a été découvert dans des matériaux à base de Fe/Cr, dans lesquelles la résistivité est réduite de moitié pour un champ magnétique de $2T$ à $4.2K$. Dans ces matériaux, de larges variations de la résistance se font par réorientation des spins sous l'influence du champ magnétique.

Contrairement à ceux-là, la magnéto-résistance dans les matériaux à mémoire de forme est liée à la composition et à la concentration de défauts structuraux dans l'échantillon. Les valeurs de magnéto-résistance dépendent de la fraction de transformation de phase martensite-austénite $F(\%phase)$ obtenue par application d'un champ magnétique donné (Figure 1.12) et des résistivités de chacune de ces phases.

Dans le matériau $Ni - Mn - In$, le premier résultat de magnéto-résistance a été démontré en 2006 [Yu2006]. Dans un monocristal de $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, une variation de 70% de la magnéto-résistance a été observée à $180K$ entre 0 et $5T$. En comparaison, des mesures sur des composés monocristallins de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ ont mis en évidence une variation de 30% à 50% à $355K$. Ce large écart a été expliqué dans [Por2012] par l'importance de l'histoire de l'échantillon mesuré.

Dans [Kha2008], des mesures directes dans un composé de Ni-Mn-Sn ont montré une variation de 20% à $174K$. Cependant, des variations plus importantes sont observables en comparant les courbes de $\rho(T)$ sous différentes valeurs de champ magnétique.



3.6. Piézorésistance

L'effet piézorésistif correspond à la variation de résistivité électrique d'un matériau quand il est soumis à une contrainte tel que $PR = \frac{\rho(\sigma) - \rho(0)}{\rho(0)}$. Sous contrainte uniaxiale, l'hystérésis thermique est décalée vers les hautes températures. Dans [Por2012], des valeurs proches de 122% ont été obtenues sur des échantillons monocristallins de compositions $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

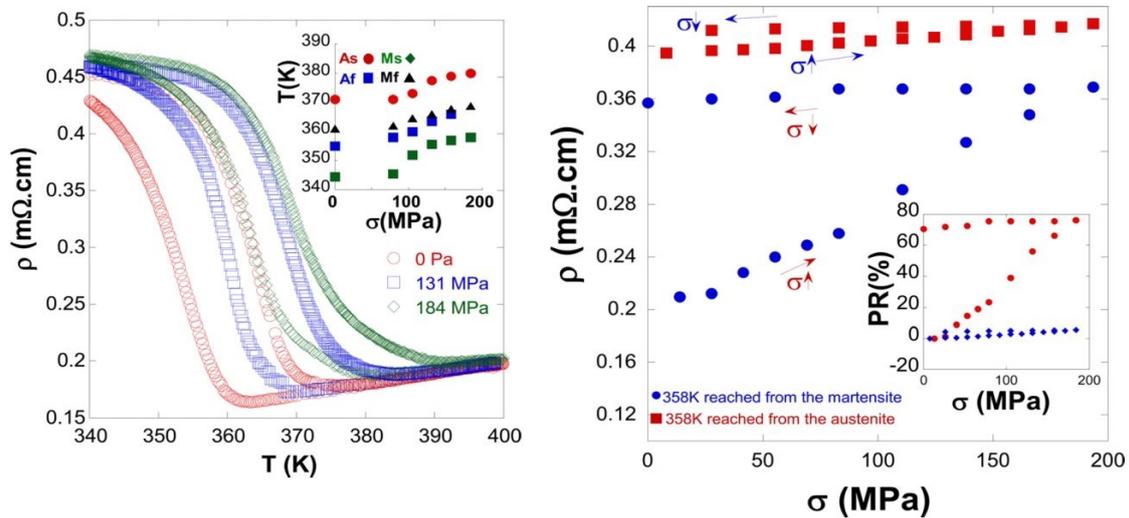


Figure 1.13 - À gauche : courbes thermo-résistives en fonction des contraintes uniaxiales appliquées.

À droite : variation de la résistivité en fonction de la contrainte pour une température fixe à l'intérieur du cycle d'hystérésis atteinte depuis les basses (en bleu) ou les hautes (en rouge) températures [Por2012].

Lorsqu'un matériau dont les variations thermiques et de contraintes vont dans un même sens (augmentation ou diminution), une irréversibilité de la piézorésistance apparaît. Au contraire, si la contrainte est appliquée de manière antagoniste à la température, un changement réversible apparaît sur la piézorésistance (voir Figure 1.13) [Por2012].

4. Approche cristallographique pour la description de la structure de matériaux de type Ni-Mn-X

4.1. Généralités sur la structure cristallographique dans les systèmes $Ni-Mn-X$ ($X=Ga, In, Sn, Sb, \dots$)

La structure cristallographique des matériaux de type Heusler est absolument nécessaire pour étudier leurs propriétés microscopiques mais également macroscopiques.

La phase mère austénite possède une structure cubique $L2_1$ ou $B2$ selon le mode de préparation, facilement identifiable et parfaitement décrite pour les différents matériaux $Ni-Mn-X$ (Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-Sb...) dans la littérature. Elle appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225 dans les tables cristallographiques).

La structure $L2_1$, représentée en Figure 1.14, met en évidence une structure fortement ordonnée et symétrique. Elle est représentée par 4 sous-réseaux cubiques à faces centrées s'interpénétrant (ou un assemblage de 8 mailles cubiques centrées). Les atomes de manganèse sont situés sur le site $(0,0,0)$, les atomes d'indium (pouvant être substitués par des atomes de manganèse) sont situés au site $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ enfin les atomes de nickel (et de cobalt pour des compositions $Ni-Co-Mn-In$) sont placés sur le site $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$.

Le Tableau 1.3 répertorie les paramètres de maille de différentes compositions en phase austénite.

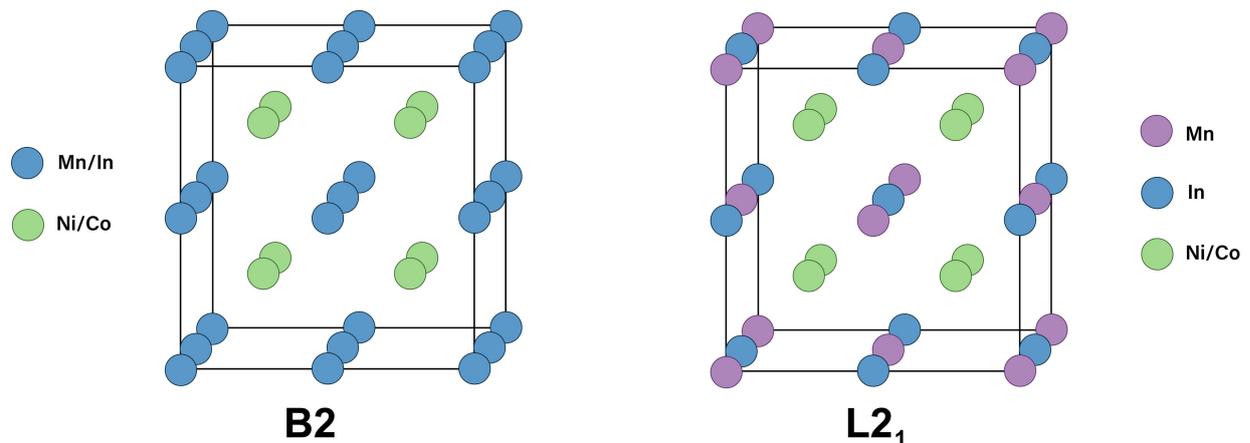


Figure 1.14 - Maille élémentaire de la structure cristallographique cubique B2 à gauche et de la structure cristallographique cubique $L2_1$ à droite.

Tableau 1.3 - Paramètres de maille de la phase austénite de différents matériaux répertoriés.

Composition	$\mathbf{a}=\mathbf{b}=\mathbf{c}$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	Structure
(Ni ₅₀ Mn _{31.5} Ti _{18.5}) _{99.8} B _{0.2} [Con2019]	5.945	90	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn _{31.75} Ti _{18.25} [Yan2019]	2.9671	90	L2 ₁
Ni _{58.3} Mn _{15.9} Ga _{25.8} [Pon2000]	5.826	90	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ [Koy2006]	5.9988	90	L2 ₁
Ni ₄₅ Co ₅ Mn _{36.6} In _{13.4} [Wan2007]	5.975	90	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn ₃₆ In ₁₄ [Yan2015]	6.006	90	L2 ₁

La phase fille basse température martensite est présentée dans la littérature par différentes structures cristallographiques non aisément identifiables. Généralement, il y a deux types de représentations, appelées **martensite non modulée** ou **martensite modulée**. Différents types de modulations sont reportés tels que la 5M (ou 10M), 3M (ou 6M) et 7M (ou 14M) selon la notation donnée par [Ots1993] et où "M" fait appel à la structure "monoclinique".

Les généralités concernant ces matériaux ont été mises en évidence il y a de nombreuses années, cependant des ambiguïtés persistent sur la structure à basse température en particulier sur sa modulation et sa commensurabilité. La structure cristallographique de $Ni_{50}Mn_{50-y}X_y$ ($X = Ga, Sn, In, \dots$) est dépendante de nombreux paramètres comme la concentration atomique en électrons de valence e/a [Kre2005] donnée en (1), les différentes instabilités de maille quand $13 < y < 15$ [Sut2004], ainsi que la morphologie de la microstructure [Lob2005]. Les défauts cristallins (dislocations...) jouent un rôle particulièrement important sur la modulation de la structure dans ces matériaux [Nie2012] [Cak2015].

$$e/a = \frac{10 \times Ni_{\%at} + 9 \times Co_{\%at} + 7 \times Mn_{\%at} + 3 \times In_{\%at}}{100} \quad (1)$$

Selon la Figure 1.15, on constate que la température M_s est fortement liée à la valeur de e/a , tandis que la température de Curie en est presque indépendante pour les systèmes de Ni-Mn-In et Ni-Co-Mn-In. Ainsi M_s peut être contrôlée en faisant varier e/a . On constate également que la fraction martensitique dépend fortement de la concentration en porteurs de charge e/a .

Le problème de la nomenclature de la martensite provient du fait que la martensite a un ordre atomique à longue période et pour décrire précisément la structure cristalline, l'ordre d'empilement doit être spécifié. La diversité dans la numérotation des plans est due au fait que l'ordre atomique à longue portée double le nombre de plans atomiques.

Ainsi, les principales représentations de la structure martensitique sont les suivantes :

- Des empilements atomiques afin de représenter les ordres à longue période ont d'abord été utilisés en utilisant en particulier la notation de Zhdanov (où une structure $(\bar{5}\bar{2})$ représente une martensite modulée 7 fois par exemple). Cette méthode est basée sur les cisaillements présents dans chaque plan basal (cisaillements calculables si l'angle β est connu).

- La deuxième représentation de la structure cristallographique consiste à considérer la martensite comme modulée dans une direction particulière de la structure moyenne.

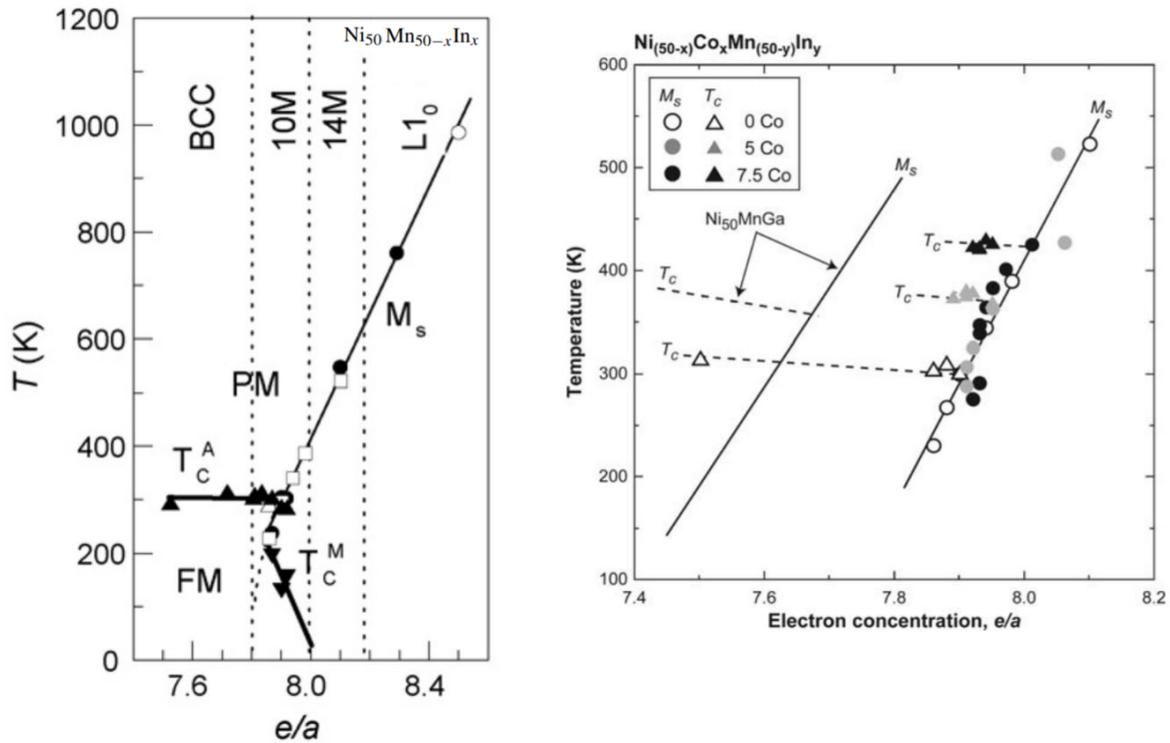


Figure 1.15 - Influence de la concentration électronique sur les températures de transformation, la température de Curie et sur la structure cristallographique de composés de $Ni - Mn - In$ (à gauche) [Moy2006] et de $Ni - Co - Mn - In$ (à droite) [Ito2007]. Les variations de la température "Martensite start" M_s et de la température de Curie sont représentées sur chaque graphique. Le symbole \square du premier graphique représente la température de transition pré-martensitiques.

La distinction entre ces deux méthodes est que le modèle d'empilement suppose un cisaillement uniforme entre deux plans atomiques voisins, ce qui n'est le cas que si l'on considère la fonction de modulation avec les coefficients harmoniques de l'ordre zéro pour la deuxième méthode. Ainsi la méthode d'empilement n'est finalement qu'un modèle de modulation commensurable.

Comme expliqué lors du **paragraphe 2.2**, lors de la transformation, différents variants vont apparaître au sein du matériau dans la phase martensitique. Ces variants apparaissent par l'action du maillage s'effectuant lors du passage de la phase cubique vers la phase monoclinique (Figure 1.17). Énergétiquement, et en l'absence de paramètre extérieur, aucun variant de martensite ne sera favorisé, c'est-à-dire qu'il sera possible d'avoir différents domaines monocliniques avec le paramètre c pouvant être selon l'axe x , y ou z comme représenté sur la Figure 1.16.

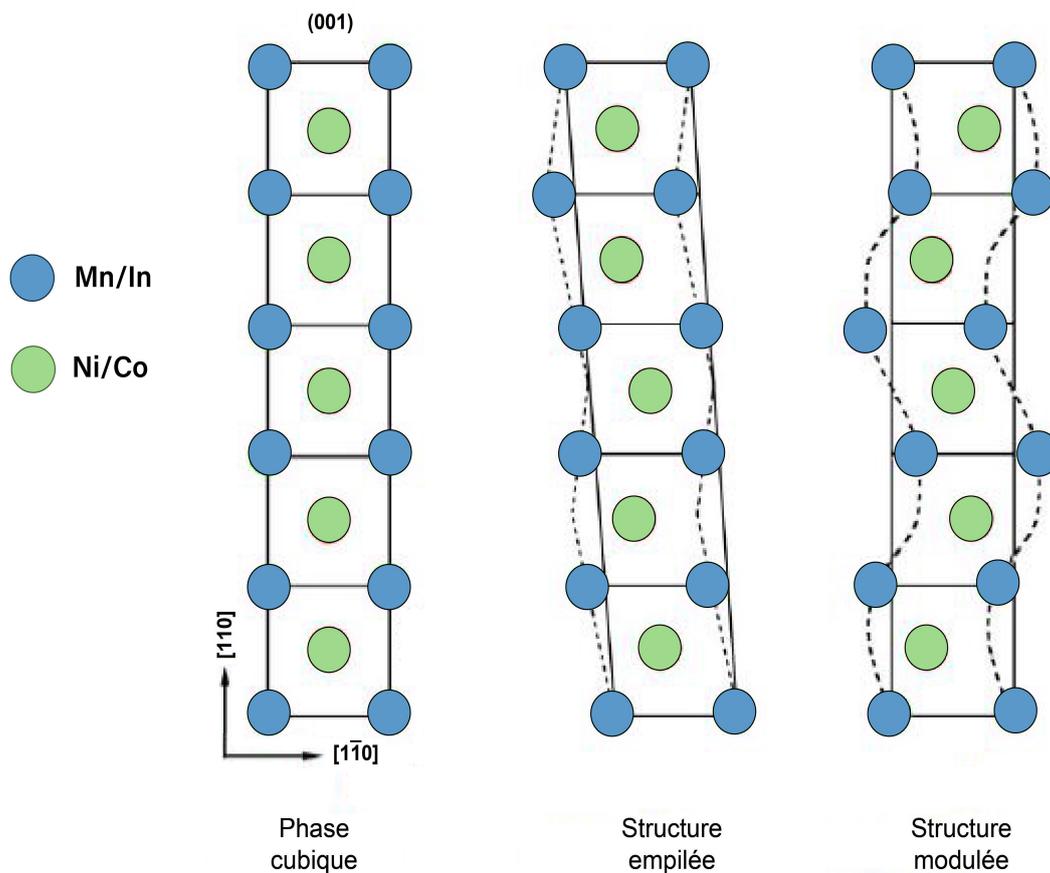


Figure 1.16 - Exemple de représentation 2D d'une structure empilée, et d'une structure modulée.

Tableau 1.4 - Paramètres de maille de la phase martensite de différents matériaux répertoriés.

Légende : O = orthorombique, Mono = monoclinique, 7M = monoclinique modulée 7 fois.

Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Structure
(Ni ₅₀ Mn _{31.5} Ti _{18.5}) _{99.8} B _{0.2} [Con2019]	8.553	5.505	1.378	90	90	90	O
Ni ₅₀ Mn _{31.75} Ti _{18.25} [Yan2019]	8.5452	5.5236	4.3763	90	90	90	O
Ni _{58.3} Mn _{15.9} Ga _{25.8} [Pon2000]	4.26	5.43	4.22	90	94.3	90	7M
Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄ [Koy2006]	8.617	5.702	4.359	90	90	90	O
Ni ₄₅ Co ₅ Mn _{36.6} In _{13.4} [Wan2007]	3.90	2.28	5.47	90	90	90	O
Ni ₅₀ Mn ₃₆ In ₁₄ [Yan2015]	4.3919	5.6202	4.3315	90	93.044	90	Mono

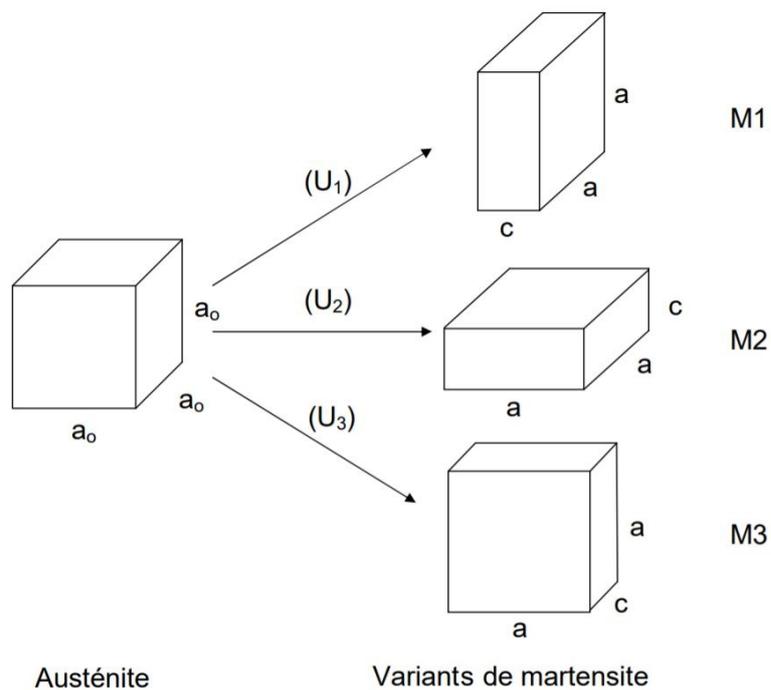


Figure 1.17 - Schéma représentant les différents variants de martensite possibles lors de la transformation de phase austénite-martensite (représentée comme un passage d'une structure cubique vers tétragonale ici). Les matrices de passage sont notées U_n et les différents variants de martensite possibles sont notés Mn .

4.2. Description de la modulation de la structure cristallographique martensitique dans les systèmes $Ni - Mn - X$ ($X = Ga, In, Sn, Sb, \dots$)

Pour le système Ni-Mn-Ga, différents types de structure basse température modulée sont décrits par L. Righi et al. [Rig2006]-[Rig2011]. Il a été montré que le nombre de pics satellites observables est directement lié à la structure modulée et donc à la représentation de la superstructure généralement référencée comme 5M, 6M, 7M, 10M ou 12M [Rig2006]-[Rig2011]. Par exemple, V.V. Martynov [Mar1992][Mar1995] a montré qu'un cliché de diffraction comportant des pics fondamentaux accompagnés de 4 pics satellites correspond en fait à une structure de type 7M, c'est-à-dire avec une valeur du vecteur de modulation de $\vec{q} = 3/7\vec{c}^*$. Dans ce cas, ce type de représentation correspond à la structure trouvée par P.J. Brown [Bro2002] (une modulation imagée comme deux ondes en oppositions de phase l'une par rapport à l'autre conduisant à des interactions atomiques plus courtes.) Souvent la valeur de ce vecteur \vec{q} n'est pas exactement 3/7 et chacun interprète cette différence par de légères variations inter-atomiques. Dans la phase modulée 7M du Ni-Mn-Ga, la structure martensite est communément associée à l'apparition de 6 satellites entre les réflexions principales de la structure basique déformée [Mar1992][Pon2000]. Dans la référence [Nod1990], une structure monoclinique avec un angle $\beta > 93^\circ$ a été reportée dans des monocristaux de $Ni_2 - Mn - Ga$ soumis à des compressions/détentes extérieures le long de l'axe cristallographique (100) ou (110) à température ambiante.

En particulier dans des matériaux de Ni-Mn-In, de nombreuses investigations ont été mises en œuvre par des mesures de diffraction aux rayons X [Kaz2011][Pat2007], de diffraction électronique [Sut2004] [Oik2006] ou encore de diffraction neutronique [Kre2007]. En se basant sur [Rig2008], H. Yan [Yan2015] aborde une procédure différente consistant à décrire la structure martensitique dans le Ni-Mn-In comme une superstructure.

Dans [Yan2015], un tableau récapitulatif des différentes structures observables dans la littérature est reporté pour différents cristaux et différentes compositions stœchiométriques (adapté en Tableau 1.5).

La pléthore de possibilités engendre des difficultés certaines, l'idée est donc de mieux appréhender la structure martensitique afin de corréliser celle-ci aux propriétés physiques. Dans un second temps, il serait possible de lier le type de structure obtenue à la composition de cristaux. L'objectif étant de considérer des simulations numériques à partir d'un modèle cristallographique théorique solide.

En utilisant les techniques et instruments décrits dans le **Chapitre II**, nous avons étudié cette structure cristallographique martensitique qui au cours de nombreuses années n'a encore pas trouvé un modèle concret du fait de la forte influence des conditions de préparation des échantillons (comme nous le verrons au **Chapitre IV**).

Tableau 1.5 - Structures cristallographiques de la martensite trouvables dans la littérature. Issu de [Yan2015].

Légende : RT = température ambiante, O = orthorombique, M = monoclinique, DRX = diffraction rayons X, DN = diffraction neutrons, DE = diffraction électronique.

Composition	Température	Méthode	Échantillon	Structure cristalline
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$	RT	DRX	Poudres	$L1_0$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$	RT	DRX	Poudres	$14M$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$	150K	DRX	Rubans	$10M$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	RT	DRX	Poudres	$10M$
	RT	DRX	Poudres	Orthorombique
	RT	DE	Massif	$4O$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	RT	DRX	Poudres	$10M$
$\text{Ni}_{49.7}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{16}$	5K	DN	Poudres	$10M$
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_1\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$	RT	DRX	Rubans	$5M$
$\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$	83K	DE	Massif	$10M$ et $14M$
$\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$	RT	DRX	Poudres	$6M$
$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$	RT	DRX	Rubans	$7M$
	RT	DE	Rubans	$7M$
$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$	RT	DE	Massif	$10M$ et $14M$
	200K	DE	Massif	$L1_0$ ou $6M$
$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$	180K	DRX haute énergie	Monocristal	$6M$
$\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{50}\text{In}_{10}$	150K	DRX	Rubans	$14M$

5. Approche thermodynamique pour la description de matériaux de type Ni-Mn-X

Dans cette partie, il est question d'utiliser une approche thermodynamique afin de décrire la transformation de phase se produisant dans ces matériaux. En particulier, la thermodynamique de l'effet élastocalorique sera décrite. Un parallèle pouvant être fait sur les autres effets, il ne sera pas question de les décrire en détails mais plutôt d'en donner les relations finales. Pour plus de détails, des références comme [Tis1999] et [Bru2019] peuvent être consultées.

5.1. Description générale des effets caloriques

Selon la première loi de la thermodynamique, la variation de l'énergie interne dU dans un cristal est égale à l'énergie qu'il a reçu sous forme de travail ou de chaleur :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2)$$

Le terme δW représente une quantité infinitésimale de travail par unité de volume lors d'un changement de contrainte par un petit élément du (matrice 3×3 donc 9 termes). Ce terme est donné par :

$$\delta W = \mu_0 H dM + E dD + \sigma du \quad (3)$$

où σ représente la contrainte, D la polarisation, E le champ électrique, H le champ magnétique et M l'aimantation.

La seconde loi de la thermodynamique quant à elle permet de montrer qu'il existe une quantité S appelée entropie, extensive et non conservative, telle que sa variation peut s'écrire pour un système quelconque, isolé ou pas, entre deux temps t_1 et t_2 :

$$\Delta S \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (4)$$

où T est la température et δQ une quantité infinitésimale de chaleur. Il y a égalité si la transformation est réversible.

Ainsi l'équation précédente (2) devient

$$dU = \mu_0 H dM + E dD + \sigma du + T dS \quad (5)$$

La suite est usuellement descriptible avec la fonction Φ (transformation de Legendre) telle que :

$$\Phi = U - \mu_0 M dH - D dE - u d\sigma - S dT \quad (6)$$

Puisque la fonction Φ est une fonction d'état définie par des variables indépendantes (H , E , σ et T), il est possible d'écrire :

$$\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial H} \right)_{T,E,\sigma} = -M \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_{T,H,\sigma} = -D \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} \right)_{T,H,E} = -u \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{H,E,\sigma} = -S \quad (10)$$

Par un jeu de dérivée entre les équations précédentes, nous pouvons écrire :

$$-\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial H\partial T}\right)_{E,\sigma} = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \quad (11)$$

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial E\partial T}\right)_{H,\sigma} = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \quad (12)$$

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\sigma\partial T}\right)_{H,E} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial\sigma}\right)_T \quad (13)$$

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\sigma\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial D}{\partial\sigma}\right)_T \quad (14)$$

$$-\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial M\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_H = \frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\partial D}{\partial H}\right)_E \quad (15)$$

On peut alors écrire sous forme infinitésimale les variations d'entropie :

$$dS = \frac{C_p}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial\sigma}\right)_T \quad (16)$$

Finalement, nous pouvons définir les différentes variations d'entropie pour les différents effets caloriques (magnétocalorique, électrocalorique, élastocalorique), ainsi que les différentes variations de températures adiabatiques ($dQ = 0$) telles que :

$$\Delta S_H = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad \text{et} \quad \Delta T_H = -\mu_0 \int_0^H \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (17)$$

$$\Delta S_E = \int_0^E \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E dE \quad \text{et} \quad \Delta T_E = -\int_0^E \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E dE \quad (18)$$

$$\Delta S_\sigma = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\sigma d\sigma \quad \text{et} \quad \Delta T_\sigma = -\int_0^\sigma \frac{T}{C_\sigma} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\sigma d\sigma \quad (19)$$

5.2. Thermodynamique de l'effet élastocalorique

Le modèle thermodynamique utilisé afin de décrire la transformation est le modèle de C. Ying [Yin2017]. Le modèle s'attache à décrire la thermodynamique de la transformation de phase martensite – austénite à partir des énergies libres de la martensite et de l'austénite.

Considérons les énergies de Gibbs définies par :

$$G_A^{ch} = H_A - TS_A \quad ; \quad G_M^{ch} = H_M - TS_M \quad ; \quad \Delta G^{ch} = G_M^{ch} - G_A^{ch} \quad (20)$$

On appelle T_0 la température d'équilibre ou $G_{A,0}^{ch} = G_{M,0}^{ch}$. On peut écrire les différentes enthalpies :

$$\Delta H_0 = H_{M,0} - H_{A,0} = T_0(S_{M,0} - S_{A,0}) = T_0\Delta S_0 \quad (21)$$

$$\begin{cases} H_A = H_{A,0} + \rho C_p^A (T - T_0) \\ H_M = H_{M,0} + \rho C_p^M (T - T_0) \\ \Delta H = H_M - H_A = \Delta H_0 + \rho \Delta C_p (T - T_0) \end{cases} \implies \begin{cases} S_A = H_{A,0} + \rho C_p^A \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \\ S_M = H_{M,0} + \rho C_p^M \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \\ \Delta S = S_M - S_A = \Delta S_0 + \rho \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \end{cases}$$

La différence entre les énergies libres de chaque phase constitue la force motrice de la transition (dite chimique). Lorsqu'on refroidit un monocristal de phase mère, il se transforme en tous les variants équiprobables. Au-dessus de T_0 , l'austénite est favorable et en dessous de T_0 , la martensite l'est. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire que la variation d'entropie libre atteigne une valeur négative plutôt que nulle pour faire croître un variant.

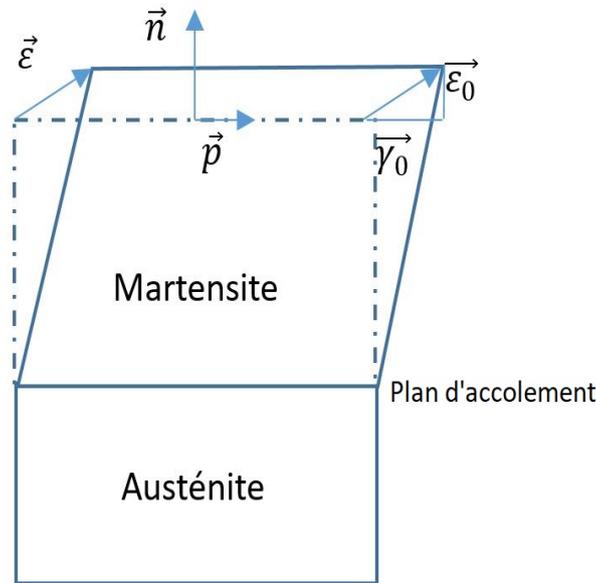


Figure 1.18 - Schéma représentant la déformation macroscopique d'un plan d'austénite en plan de martensite constituée d'une déformation uniforme ϵ_0 et d'un cisaillement γ_0 .

La déformation macroscopique associée à la formation d'une plaquette de martensite peut être décrite comme le résultat d'une déformation uniforme ϵ_0 normale au plan d'accolement martensite/austénite et une déformation de cisaillement γ_0 parallèle au plan d'accolement (Figure 1.18).

$$\vec{\epsilon} = \epsilon_0 \vec{n} + \gamma_0 \vec{p}$$

Lorsqu'on néglige la différence de chaleur spécifique entre les deux phases, on peut montrer que la différence d'énergie libre entre les deux phases est :

$$\Delta G^{ch} = -\Delta S_0 (T - T_0)$$

$\Delta S_0 = S_{M,0} - S_{A,0}$ est la variation d'entropie et l'indice 0 réfère à la situation d'équilibre où les variables d'état sont égales.

Lorsqu'on applique une contrainte, G_M change fortement à cause de la déformation de cisaillement γ_0 et on peut écrire :

$$\Delta G = \Delta G^{ch} - \tau\gamma_0$$

$$\Delta G^{ch} = -\Delta S_0 (T - T'_0(\tau)) \quad \text{où} \quad T'_0(\tau) = T_0 - \frac{\gamma_0}{\Delta S_0} \tau$$

T'_0 correspond à la nouvelle température d'équilibre en présence d'une contrainte et en dessous de laquelle la phase martensitique est favorable mais non garantie à cause du coût énergétique pour bouger les interfaces (Figure 1.19).

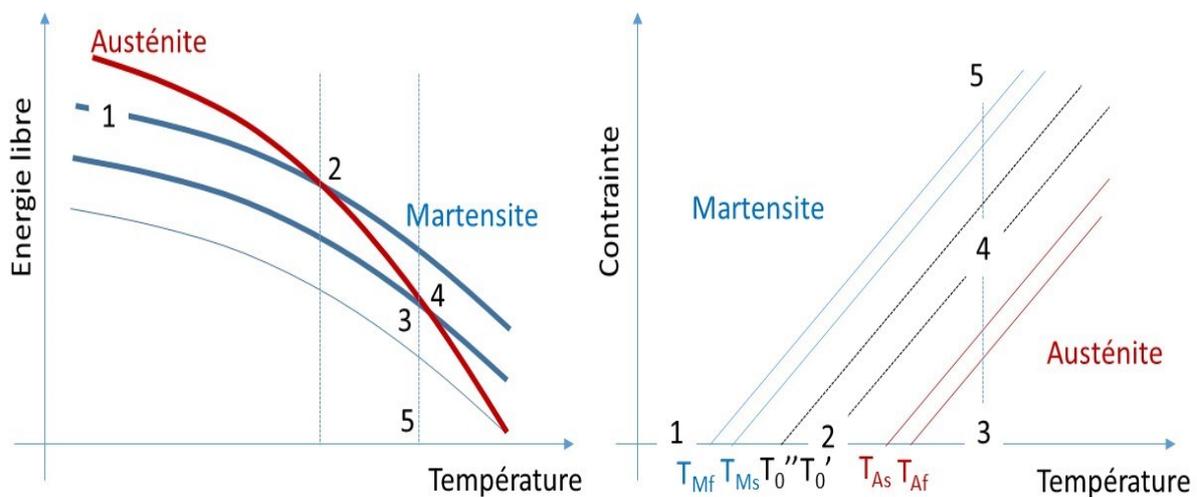


Figure 1.19 - Paysage thermodynamique et différence d'énergie libre entre la martensite et l'austénite.

Lors de la transformation, la variation d'énergie libre par unité de volume met en jeu la différence d'énergie libre chimique que nous avons décrite précédemment, la différence d'énergie d'interface et de surface ainsi que l'énergie élastique de déformation stockée. Les énergies d'interface, de surface et des stockages sont réversibles contrairement au travail de friction traduisant la résistance à la nucléation et à la croissance qui est irréversible et toujours perdu. On peut alors écrire cette variation sous la forme :

$$\Delta G_{A \leftrightarrow M} = [\Delta G^{ch} - \sigma\epsilon]\delta + E_{ise}\delta + E_{fr} = \Delta S_0[T - T'_0(\tau)]\delta + E_{ise}\delta + E_{fr} \quad (22)$$

σ est la contrainte uniaxiale externe et ϵ la déformation conséquente à la transformation, $\delta = 1$ lors de la descente en température et $\delta = -1$ lors du réchauffement, E_{ise} représente l'énergie réversible autre que chimique et dépend de l'énergie d'interface, de surface et de l'énergie élastique stockée. E_{fr} correspond au travail de friction irréversible responsable de l'hystérésis, S_A et S_M correspondent à l'entropie de l'austénite et de la martensite.

Ainsi une force supplémentaire est requise pour dépasser la barrière énergétique ce qui éloigne la température de transformation de la température d'équilibre et donne une nouvelle température apparente d'équilibre T_0'' (Figure 1.19) :

$$\Delta G_{A \leftrightarrow M} = (-\Delta S_0)[T - T_0'']\delta + E_{fr}$$

$$T_0'' = T_0' + \frac{E_{ise}}{\Delta S_0}$$

Cette nouvelle température d'équilibre dépend également de paramètres non intrinsèques comme la géométrie, la texture. Elle correspond donc à la réalité d'une mesure sur un échantillon.

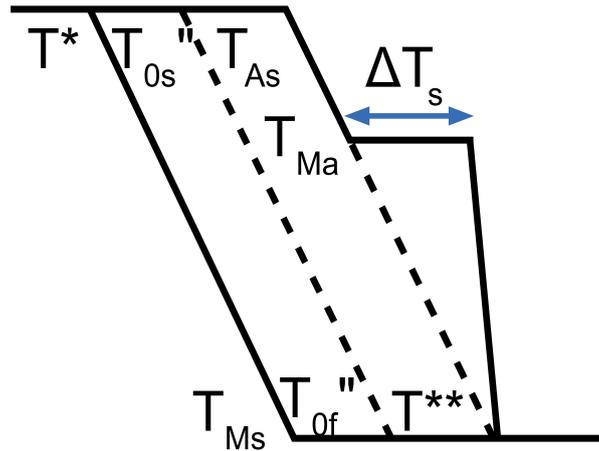


Figure 1.20 - Définition des températures mises en place pour le modèle sur une représentation d'un cycle d'hystérésis de la transformation austénite-martensite.

Nous avons défini $T_{0s}'' = \frac{T_{Ms} + T^{**}}{2}$ et $T_{0f}'' = \frac{T_{As} + T^*}{2}$ qui peuvent être directement obtenues à partir des courbes expérimentales.

Pendant la transformation, l'interaction entre les volumes de phase mère et fille dépend de la contrainte uniaxiale d'une manière complexe. Si cette interaction dépend du sens de la transformation, il est possible alors de distordre les courbes d'hystérésis de la manière suivante :

$$T_0''' = T_0'' + \frac{E_s}{\Delta S_0}$$

$\Delta T_s = T_0''' - T_0''$ représente la surchauffe nécessaire pendant le réchauffement et E_s correspond à l'énergie supplémentaire à fournir (représenté sur la Figure 1.20).

Ainsi, une contrainte uniaxiale de 225 MPa induit un ΔT_s de 53 K et une énergie supplémentaire de 300 J.kg^{-1} est nécessaire à la transition. Cette énergie supplémentaire est dépendante de l'orientation du matériau.

Conclusion

Ce premier chapitre a tout d'abord permis d'effectuer un état de l'art sur les matériaux Heusler à mémoire de forme. En effet les matériaux sujets de ce travail sont des matériaux magnétiques à mémoire de forme de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

La transformation de phase du premier ordre austénite-martensite au sein de ces matériaux est présentée. La réponse de ce système soumis à une température variable consiste à changer de phase sous la forme d'un cycle hystérétique caractérisé par quatre températures de transformation. L'effet mémoire de forme présent lors de la transformation de phase a été décliné selon trois principes : l'effet mémoire de simple, double ainsi que la superélasticité.

L'effet de la cinétique sur le cycle thermodynamique de la transformation martensitique, effet qui est encore sujet à débat, est exposé ici. En particulier, le caractère de la cinétique est dépendant de la température et est caractérisé soit d'athermique soit d'isothermique selon les interprétations. Du fait de l'existence de phénomènes pouvant perturber le cycle hystérétique de la transformation, le caractère n'est, à ce jour, pas encore fixé.

Dans un second temps, les propriétés fonctionnelles liées à la transformation de phase martensitique sont présentées. Le champ magnétique, en plus de décaler les températures de transformation vers les basses températures, va influencer les moments magnétiques présents dans le matériau afin de réarranger les domaines structuraux appelés variants. De plus, nous exposons l'effet appelé magnétocalorique pouvant faire varier l'entropie du système et ainsi pouvant dégager une chaleur. L'influence d'une pression ou contrainte uniaxiale quant à elle va décaler les températures de transformation vers les hautes températures. L'effet élastocalorique est ici décrit et situé historiquement au travers des différents matériaux étudiés. De manière similaire cet effet permet au système d'évacuer une chaleur apparaissant par l'application d'une contrainte uniaxiale. Les déformations ainsi que les variations de températures sont répertoriées au travers de la littérature. Nous discutons également des phénomènes de magnétorésistance et de piézorésistance, qui sont des propriétés fonctionnelles intéressantes de ces matériaux.

Afin d'initier nos mesures de diffraction effectuées aux grands instruments, nous présentons dans ce chapitre les structures cristallographiques des phases austénite et martensite du matériaux. L'accent est mis sur les différentes représentations existantes dans la littérature de la phase martensite de symétrie moindre.

Finalement, nous abordons une description thermodynamique de la transformation de phase des matériaux de type Heusler qui permet d'obtenir les variations d'entropie magnétocalorique et élastocalorique.

Références

- [Bon2008] **E. Bonnot et al.** *Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys*, (2008), *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125901.
- [Bou2010] **D. Bourgault et al.** *Large inverse magnetocaloric effect in $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ single crystal above 300K*, (2010), *Applied Physics Letters*, **96**(13), 132501.
- [Bro1981] **L.C. Brown** *The thermal effect in pseudoelastic single crystals of β -CuZnSn*, (1981), *Metall. and Mat. Trans. A*, August 1981, Volume 12, Issue 8, pp 1491–1494.
- [Bro2002] **P. J. Brown et al.** *The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa* , (2002), *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**(43), 10159–10171.
- [Bru2019] **E. Brunet et al.** *Lecture Notes on Thermodynamics*, (2019), *Université de Sorbonne Faculté des sciences*.
- [Bru2005] **E. Brück** *Developments in magnetocaloric Refrigeration*, (2005), *Appl. Phys.* **38** (2005) R381–R391.
- [Bue1963] **W. Buehler** *Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi*, (1963), *Journal of Applied Physics*, Volume 34, Issue 5, p.1475-1477.
- [Cak2015] **A. Çakır et al.** *Characteristics of 5M modulated martensite in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys*, (2015), *AIP Advances* **5**, 097222
- [Cas2011] **P. O. Castillo-Villa et al.** *Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a $Ni_{50}Mn_{25-x}Ga_{25}Co_x$ magnetic shape memory alloy*, (2011), *Phys. Rev. B* **83**, 174109.
- [Cha2011] **M. K. Chattopadhyay et al.** *Combined effect of hydrostatic pressure and magnetic field on the martensitic transition in the $Ni_{49}CuMn_{34}In_{16}$ alloy*, (2011), *Phys. Rev. B* **84**, 064417.
- [Cha2015] **A. Chauhan et al.** *Multicaloric effect in $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 32PbTiO_3$ single crystals*, (2015), *Applied Physics Letters*, Volume 73, Issue 8, August 24, 1998, pp.1056-1058.
- [Che2010] **F. Chen et al.** *Time effect of martensitic transformation in $Ni_{43}Co_7Mn_{41}Sn_9$* , (2010), *Intermetallics* **2010**, **18**, 188–192.
- [Con2019] **D. Cong et al.** *Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni – Mn – Ti Alloys*, (2019), *Physical Review Letters* **122**, 255703.
- [Cui2012] **J. Cui et al.** *Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires*, (2012), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 7, p. 073 904, 2012.
- [Gia1933] **W.F. Giauque & D.P. MacDougall** *Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$* , (1933), *Phys. Rev.* **43**, 768.
- [Gou1805] **J. Gough** *A description of a property of Caoutchouc or India Rubber*, (1805), *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester*, **1** (2nd Series) :288 295, (1805).
- [Gsc2005] **K. A. Gschneider Jr. et al.** *Recent developments in magnetocaloric materials*, (2005), *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1479–1539.

- [Hec2002] O. Heczko et al. Temperature dependence of magnetic anisotropy in Ni – Mn – Ga alloys exhibiting giant field-induced strain, (2002), *Journal of Applied Physics* 91, 8228.
- [Ito2007] W. Ito et al. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys, (2007), *Metall and Mat Trans A (2007)* 38: 759.
- [Ito2008] W. Ito et al. Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy, (2008), *Appl. Phys. Lett.* 92, 021908.
- [Jou1859] J. P. Joule On some thermodynamic properties of solids, (1859), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 149, 91-131.
- [Kak1993] T. Kakeshita et al. A New Model Explainable for both the Athermal and Isothermal Natures of Martensitic Transformations in Fe – Ni – Mn Alloys, (1993), *Materials Transactions, JIM, Vol. 34, No. 5 (1993)*, pp 423 to 428.
- [Kar2008] H. E. Karaca et al. Shape memory and pseudoelasticity response of NiMnCoIn magnetic shape memory alloy single crystals, (2016), *Scripta Materialia Volume 58, Issue 10, May 2008, Pages 815-818*.
- [Kaz2011] A. P. Kazakov et al. Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound phase transitions in Ni – Mn – In based Heusler alloys, (2011), *Appl. Phys. Lett.* 98, 131911.
- [Kha2008] M. Khan et al. Magnetoresistance and field-induced structural transitions in Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x Heusler alloys, (2008), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 320, Issues 3-4, February 2008, Pages L21-L25*.
- [Koy2006] K. Koyama & K. Watanabe Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄, (2006), *Appl. Phys. Lett.* 88, 132505.
- [Kre2005] T. Krenke et al. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni – Mn – Sn alloys, (2005), *Phys. Rev. B* 72, 014412
- [Kre2007] T. Krenke et al. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni – Mn – In, (2007), *Phys. Rev. B* 75, 104414.
- [Lag2006] D. C. Lagoudas et al. Shape memory alloys, Part II : Modeling of polycrystals, (2006), *Mechanics of Materials* 38 (2006) 430-462.
- [Lai2007] Y. W. Lai et al. Absence of magnetic domain wall motion during magnetic field induced twin boundary motion in bulk magnetic shape memory alloys, (2007), *Appl. Phys. Lett.* 90, 192504.
- [Lem2013] P. Lemoine et al. Magnetic and magnetocaloric properties of Gd_{6-x}R_xMn₂₃ (R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho and Er) compounds, (2013), *Journal of Alloys and Compounds Volume 578, 25 November 2013, Pages 413-418*.
- [Li2016] Y. Li et al. An 8 K elastocaloric temperature change induced by 1.3% transformation strain in Ni₄₄Mn_{45-x}Sn₁₁Cu_x alloys, (2016), *Scripta Materialia Volume 130, 15 March 2017, Pages 278-282*.
- [Lis2012] S. Lisenkov & I. Ponomareva Giant elastocaloric effect in ferroelectric Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ alloys from first-principles, (2012), *Phys. Rev. B* 86, 104103.
- [Liu2014] Y. Liu et al. Influence of epitaxial strain on elastocaloric effect in ferroelectric thin films, (2014), *Appl. Phys. Lett.* 106, 032901.

- [Liu2015] **Y. Liu et al.** Prediction of giant elastocaloric strength and stress-mediated electrocaloric effect in BaTiO_3 single crystals, (2015), *Phys. Rev. B* **90**, 104107.
- [Lob2005] **V. A. Lobodyuk** Size effect upon martensitic transformations, (2005), *The Physics of Metals and Metallography* **99(2):143-1539**
- [Lu2014] **B. Lu et al.** Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy, (2014), *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 16, p. 161 905, 2014.
- [Man2010] **L. Mañosa et al.** Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy, (2010), *Nature Materials*, **9(6)**, 478-481.
- [Man2013] **L. Mañosa et al.** Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys, (2013), *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 21, p. 211 904, 2013.
- [Mar1992] **V. V. Martynov & V. V. Kokorin** The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni_2MnGa single crystals , (1992), *J. Phys. III France* **2 (1992)** 739-749
- [Mar1995] **V. V. Martynov** X-Ray Diffraction Study of Thermally and Stress-Induced Phase Transformations in Single Crystalline Ni-Mn-Ga Alloys, (1995), *J. Phys. IV France* **05 (1995)** C8-91-C8-99
- [McC1993] **P. G. McCormick et al.** Intrinsic thermal-mechanical behaviour associated with the stress-induced martensitic transformation in NiTi , (1993), *Materials Science and Engineering: A Volume 167, Issues 1-2, 15 August 1993, Pages 51-56.*
- [Mil2014] **R. Millán-Solsona et al.** Large entropy change associated with the elastocaloric effect in polycrystalline Ni-Mn-Sb-Co magnetic shape memory alloys, (2014), *Appl. Phys. Lett.* **105**, 241901.
- [Moy2006] **X. Moya et al.** Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys, (2006), *Materials Science and Engineering: A Volumes 438-440, 25 November 2006, Pages 911-915.*
- [Muk1985] **K. Mukherjee et al.** Thermal effects associated with stress-induced martensitic transformation in a Ti-Ni alloy, (1980), *Materials Science and Engineering Volume 74, Issue 1, September 1985, Pages 75-84.*
- [Mul2015] **K. A. Müller et al.** Cooling by adiabatic pressure application in $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$, (2015), *Acta Materialia Volume 89, 1 May 2015, Pages 384-395.*
- [Nie2012] **R. Niemann et al.** The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys, (2012), *Advanced Engineering Materials* **14 (8)**.
- [Nik1992] **S. A. Nikitin et al.** Giant elastocaloric effect in FeRh alloy, (1992), *Physics Letters A, Volume 171, Issue 3-4, p. 234-236.*
- [Nod1990] **Y. Noda et al.** Martensitic transformation of a Ni-Al alloy. I. Experimental results and approximate structure of the seven-layered phase , (1990), *Phys. Rev. B* **42**, 10397f
- [Nye1957] **J. F. Nye** *Physical Properties of Crystals*, (1957), *Clarendon Press, Oxford, Chap X.*
- [Obm2017] **H. Oßmer et al.** Elastocaloric Microcooling, (2017), *Hochschulschrift, Institut für Mikrostrukturtechnik .*

- [Oik2006] **K. Oikawa et al.** *Effect of magnetic field on martensitic transition of $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ Heusler alloy*, (2006), *Appl. Phys. Lett.* **88**, 12250.
- [Ots1993] **K. Otsuka et al.** *New description of long period stacking order structures of martensites in β -phase alloys*, (1993), *Scripta Metallurgica et Materialia Volume 29, Issue 10, 15 November 1993, Pages 1359-1364 Scripta*.
- [Pat2006] **E. Patoor et al.** *Shape memory alloys, Part I : General properties and modeling of single crystals*, (2006), *Mechanics of Materials* **38** (2006) 391–429.
- [Pat2007] **A. K. Pathak et al.** *Large magnetic entropy change in $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ Heusler alloys*, (2007), *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262504.
- [Pat2008] **A. K. Pathak et al.** *Phase transitions and magnetoresistance in $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ Heusler alloys*, (2008), *Journal of Applied Physics* **103**, 07F315.
- [Pau2001] **V. Paul-Boncour et al.** *Structural and magnetic properties of RFe_2H_5 hydrides ($R= Y, Er$)*, (2001), *Journal of Alloys and Compounds*, 317:83-87.
- [Pie2013] **E. A. Pieczyska et al.** *Development of transformation bands in $TiNi$ SMA for various stress and strain rates studied by a fast and sensitive infrared camera*, (2013), *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 3, p. 035 007, 2013.
- [Pon2000] **J. Pons et al.** *Crystal structure of martensitic phases in $Ni-Mn-Ga$ shape memory alloys*, (2000), *Acta Materialia Volume 48, Issue 12, 17 July 2000, Pages 3027-3038*
- [Por2012] **L. Porcar et al.** *Large piezoresistance and magnetoresistance effects on $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ single crystal*, (2012), *Applied Physics Letters*, **100**(15), 152405.
- [Por2017] **L. Porcar et al.** *Austenite avalanche evidenced by uniaxial stress in $Ni-Mn-In$ Heusler single crystal*, (2017), *Acta Materialia Volume 141, December 2017, Pages 83-91*.
- [Qua2004] **J. Quarini & A. Prince** *Solid state refrigeration : Cooling and refrigeration using crystalline phase changes in metal alloys*, (2004), *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, **218**(10), 1175–1179.
- [Rig2006] **L. Righi et al.** *Incommensurate modulated structure of the ferromagnetic shape-memory Ni_2MnGa martensite*, (2006), *Journal of Solid State Chemistry Volume 179, Issue 11, November 2006, Pages 3525-3533*
- [Rig2007] **L. Righi et al.** *Commensurate and incommensurate "5M" modulated crystal structures in $Ni-Mn-Ga$ martensitic phases*, (2007), *Acta Materialia* **55** (15), 5237-5245
- [Rig2008] **L. Righi et al.** *Crystal structure of 7M modulated $Ni\tilde{Mn}\tilde{Ga}$ martensitic phase*, (2008), *Acta Materialia* **56** (16), 4529-4535
- [Rig2009] **L. Righi et al.** *Incommensurate and Commensurate Structural Modulation in Martensitic Phases of FSMA*, (2009), *Materials Science Forum* **882** (635), 33
- [Rig2011] **L. Righi et al.** *Crystal structures of modulated martensitic phases of FSM Heusler alloys*, (2011), *Materials Science Forum* **684**, 105-116
- [Rod1980] **C. Rodriguez & L.C. Brown** *The thermal effect due to stress-induced martensite formation in $\beta-CuAlNi$ single crystals*, (1980), *Metall. and Mat. Trans. A* (1980) **11**: 147.

- [Sch2015] M. Schmidt et al. *Thermal stabilization of NiTiCuV shape memory alloys : Observations during elastocaloric training*, (2015), *Shap. Mem. Superelasticity*, vol. 1, no. 2, pp. 132–141, 2015.
- [Sch2016] M. Schmidt et al. *Elastocaloric cooling : From fundamental thermodynamics to solid state air conditioning*, (2016), *Science and Technology for the Built Environment*, 22(5), 475–488.
- [Sha1995] J. Shaw & S. Kyriakides *Thermomechanical aspects of NiTi*, (1995), *Physics of Solids*, vol. 43, no. 8, pp. 1243–1281.
- [Sun2016] W. Sun et al. *Large elastocaloric effect at small transformation strain in Ni₄₅Mn₄₄Sn₁₁ metamagnetic shape memory alloys*, (2016), *Scripta Materialia*, vol. 114, pp. 1–4, 2016.
- [Sut2004] Y. Sutou et al. *Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys*, (2004), *Applied Physics Letters*, 85(19), 4358–4360.
- [Tis1999] A. M. Tishin *Chapter 4 : Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions*, (1999), *Handbook of Magnetic Materials Volume 12, 1999, Pages 395-524*.
- [Tom1855] W. Thomson *On the thermoelastic and thermomagnetic properties of Matter*, (1855), *Quarterly Journal of Mathematics. Mathematics and Physical Papers*, Art. XLVIII. Part VII.
- [Tus2015a] J. Tušek et al. *Elastocaloric effect of Ni – Ti wire for application in a cooling device*, (2015), *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 12, p. 124 901, 2015.
- [Tus2015b] J. Tušek et al. *The Elastocaloric Effect : A Way to Cool Efficiently*. *Advanced Energy Materials*, (2015), *Advanced Energy Materials*, 5(13), 1500361.
- [Tus2016] J. Tušek et al. *Elastocaloric effect of a Ni – Ti plate to be applied in a regenerator-based cooling device*, (2016), *Science and Technology for the Built Environment*, vol. 22, no. 5, pp. 489–499, 2016.
- [Viv2011] E. Vives et al. *Temperature contour maps at the strain-induced martensitic transition of a Cu – Zn – Al shape-memory single crystal*, (2011), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 1, p. 011 902, 2011.
- [Wan2007] Y. D. Wang *Direct evidence on magnetic-field-induced phase transition in a NiCoMnIn ferromagnetic shape memory alloy under a stress field*, (2007), *Appl. Phys. Lett.* 90, 101917.
- [Xia2013] F. Xiao et al. *Significant elastocaloric effect in a Fe – 31.2Pd (at. %) single crystal*, (2013), *Appl. Phys. Lett.* 102, 161914.
- [Xia2015a] F. Xiao et al. *Elastocaloric effect by a weak first-order transformation associated with lattice softening in an Fe – 31.2Pd (at.%) alloy*, (2015), *Acta Materialia Volume 87, 1 April 2015, Pages 8-14*.
- [Xia2015b] F. Xiao et al. *Elastocaloric effect in Ni₅₀Fe₁₉Ga₂₇Co₄ single crystals*, (2015), *Acta Materialia*, vol. 96, pp. 292–300, 2015.
- [Xu2015] Y. Xu et al. *Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ superelastic alloys*, (2015), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 20, p. 201 903, 2015.
- [Yan2015] H. Yan et al. *Crystal structure determination of incommensurate modulated martensite in Ni – Mn – In Heusler alloys*, (2015), *Acta Materialia Volume 88, 15 April 2015, Pages 375-388*

- [Yan2019] **H. Yan et al.** *Giant elastocaloric effect and exceptional mechanical properties in an all-d-metal Ni – Mn – Ti alloy : Experimental and ab-initio studies*, (2019), *Materials and Design* 184, 108180.
- [Yin2017] **C. Ying et al.** *A Coupled Kinetic Monte Carlo–finite Element Mesoscale Model for Thermoelastic Martensitic Phase Transformations in Shape Memory Alloys*, (2017), *Acta Materialia* 83 (January 2015): 431-447.
- [Yu2006] **S. Y. Yu et al.** *Large magnetoresistance in single-crystalline $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ alloys ($x=14-16$) upon martensitic transformation*, (2006), *Applied Physics Letters*, 89(16), 1-4.
- [Zha2017] **D. Zhao et al.** *Giant elastocaloric effect and its irreversibility in [001]-oriented $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ meta-magnetic shape memory alloys*, (2017), *Appl. Phys. Lett.* 110, 021906.

Chapitre II : Procédé d'élaboration et techniques expérimentales

Introduction

Avant de présenter et discuter des résultats obtenus sur les matériaux Heusler, nous allons au préalable décrire les procédés de synthèse et les techniques expérimentales utilisés.

Dans un premier temps, le principe de croissance de Bridgman est présenté. Cette méthode, utilisée à l'Institut Laue Langevin, nous a permis d'obtenir de gros volume (plusieurs mm^3) de monocristaux de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Dans cette partie sont également exposées les techniques de mise en forme et d'orientation cristallographique des échantillons monocristallins.

Le principe de diffraction des rayons X et des neutrons ainsi que leurs productions sont ensuite décrits. Chaque instrument utilisé lors de nos travaux sera décrit. La stratégie d'affinement des diffractogrammes obtenus, en particulier la méthode de Rietveld, qui est à ce jour la méthode encore la plus utilisée et qui permet d'obtenir de nombreuses informations microscopiques, est présentée.

Enfin, les différentes techniques expérimentales mises en œuvre ou existantes afin de caractériser les échantillons sont passées en revue. Outre les appareils expérimentaux classiques tels que PPMS ("*Physical Property Measurement System*"), DSC ("*Differential Scanning Calorimetry*"), magnétomètre, et granulomètre, un nouveau dispositif de mesure de déformation et de résistivité sous champ magnétique et/ou contrainte uniaxiale est présenté. Ce dispositif conçu et développé au sein de l'Institut Néel a été perfectionné lors de ces travaux de thèse. Ainsi, cette optimisation permet maintenant de contrôler parfaitement la contrainte appliquée ainsi que les variations thermiques de l'échantillon et ceci de façon homogène sur tout le volume du monocristal. Nous mettons en perspective cet instrument sur les différentes potentialités qu'il apporte et sur les différentes propriétés fondamentales et fonctionnelles qu'il permet de mesurer.

Chapitre II : Procédé d'élaboration et techniques expérimentales	48
Introduction	48
1. Synthèse et préparation de matériaux de type Ni-(Co)-Mn-In	50
1.1. Croissance d'échantillons monocristallins	50
1.2. Analyse en composition et microstructure	50
1.3. Orientation d'échantillons monocristallins	52
2. Analyses par diffraction	54
2.1. Diffraction rayons X/matière	55
2.2. Production de rayons X de laboratoire	56
2.3. Diffraction neutrons/matière	57
2.4. Production de neutrons	58
2.5. Descriptions des instruments	62
2.6. Stratégie générale d'affinement	67
3. Description des différents instruments de caractérisation des propriétés physiques	70
3.1. Dispositif de mesures de déformation et résistivité couplées sous champ magnétiques et contrainte uniaxiale en fonction de la température .	70
3.2. Magnétomètres de l'Institut Néel pour procéder à des mesures d'ai- mantations sous excursion thermique	77
3.3. La calorimétrie différentielle à balayage	78
3.4. PPMS	79
3.5. Mesures de transport électrique. Méthode 4-fils	80
3.6. Granulométrie	81
Conclusion	82
Références	83

1. 1. Synthèse et préparation de matériaux de type Ni-(Co)-Mn-In

1.1. Croissance d'échantillons monocristallins

Les différents monocristaux de type $Ni - Mn - In$ et $Ni - Co - Mn - In$ utilisés lors de nos travaux, de composition nominale $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$, ont été élaborés à l'ILL en utilisant la technique de Bridgman en partant des alliages élaborés par fusion par induction [Cou2004]. Cette technique de Bridgman consiste à faire croître les éléments placés dans un creuset sur lequel on applique un gradient de température tel que le haut du creuset soit sous forme liquide et le bas sous forme solide. Puis on descend lentement le creuset de la zone chaude vers la zone froide pour amorcer la cristallisation (à une vitesse de l'ordre de 1 cm/h). Afin d'assurer un bon gradient de température ($5\text{ à }10^\circ/cm$) et d'assurer une interface solide-liquide la plus homogène possible, un écran thermique peut être utilisé pour bien délimiter les deux zones. Le creuset, à base conique, permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément.

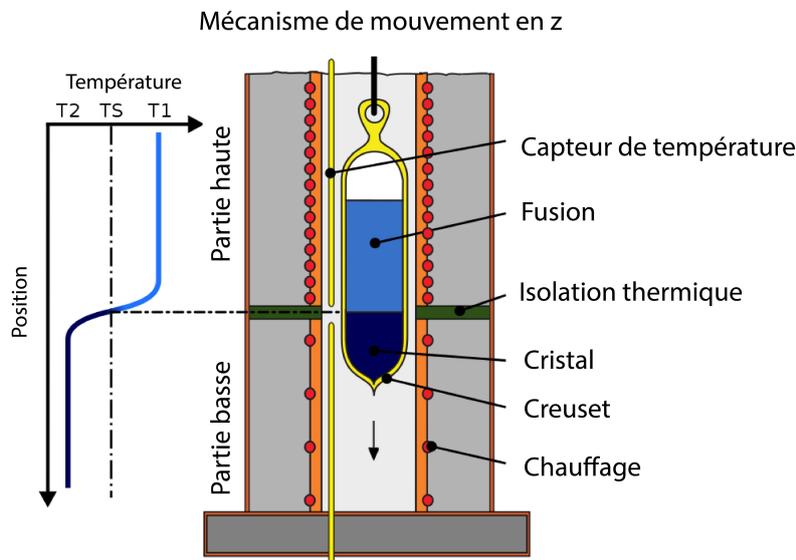


Figure 2.2 - Cristaux obtenus après croissance ($\sim 2\text{kg}$).

Figure 2.1 - Principe de la méthode de Bridgman. Méthode de solidification dirigée. Refroidissement progressif de la phase liquide en dessous de son point de fusion contenu dans le creuset jusqu'à solidification suite au déplacement du creuset dans un gradient thermique.

1.2. Analyse en composition et microstructure

La composition des alliages et des monocristaux a été déterminée par EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) grâce à un microscope à balayage électronique (MEB) du pôle Optique et Microscopies de l'Institut Néel. Sous l'influence des électrons émis par le MEB, le matériau émet des photons. Une analyse en énergie permet ensuite d'identifier et de quantifier les espèces en présence. Il est possible de faire une analyse globale mais également une analyse locale pour connaître quelle stœchiométrie présente l'échantillon sur une zone précise.

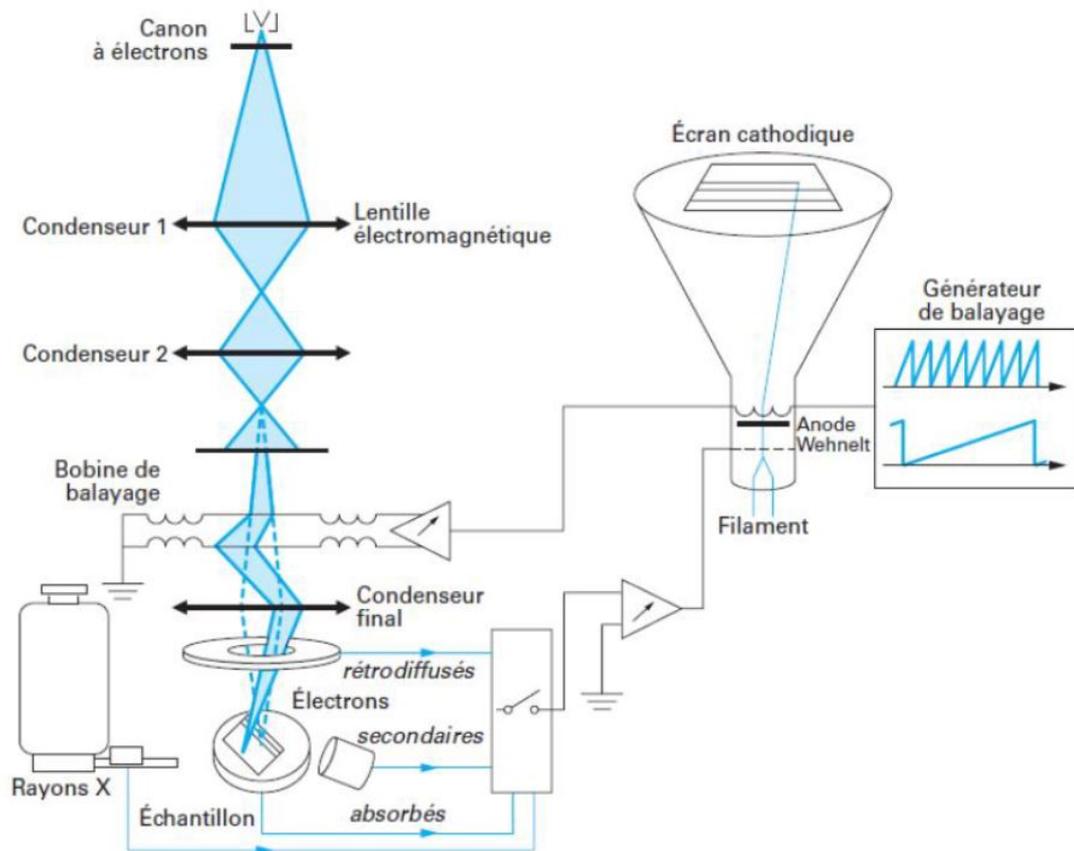


Figure 2.3 - Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage. Extrait de [Rus2013].

Le MEB est un instrument constitué en général des composants suivants, indiqués sur la Figure 2.3 :

- Une colonne (longue d'environ $1m$ sur le MEB utilisé maintenant sous un vide au moins secondaire et parfois ionique au niveau du canon
- Une source d'électrons
- Un dispositif haute tension permettant d'accélérer les électrons
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques, destinées à affiner le faisceau d'électrons
- Un condensateur final et un diaphragme permettant de focaliser le faisceau d'électrons sur la surface sondée
- Un dispositif de déflexion couplé à un générateur de balayage du faisceau
- Un porte-échantillon mobile, avec un sas d'introduction
- Un système de visualisation à infrarouge permettant de déplacer l'échantillon
- Un détecteur d'électrons secondaires avec son dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X pour analyser la chimie de l'échantillon
- Une source d'électrons : ici le microscope est un FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) dont la source, un FEG (*Field Electron Gun*), est une pointe de tungstène d'une centaine de nanomètres de rayon à son extrémité et sur laquelle est appliquée une différence de potentiel de 1 à $20kV$. Ce canon à émission de champ permet d'obtenir les meilleures résolutions. Les échantillons ont été étudiés en les col-

lant sur un plot métallique avec du scotch carbone pour obtenir une bonne conductivité électrique. Les échantillons ont été analysés après un polissage manuel.

1.3. Orientation d'échantillons monocristallins

L'étude des effets élastocaloriques dans des monocristaux nécessite une préparation de telle sorte que la contrainte uniaxiale σ s'applique suivant des directions cristallographiques connues. Pour cela, les monocristaux doivent être taillés sous forme de barreaux ($\sim 3 \times 3 \times 8 \text{ mm}^3$) orientés le long d'axes cristallographiques choisis. Au pôle Cristaux Massifs de l'Institut Néel, des systèmes de découpe et de polissage sont subtilement associés à un diffractomètre de Laue générant un faisceau de rayons X à l'aide d'un tube de tungstène (polychromatique couvrant la gamme de longueur d'onde $0.2 < \lambda < 2\text{Å}$). Les deux géométries, réflexion ou transmission, sont possibles, c'est-à-dire que l'écran peut être placé devant ou derrière l'échantillon respectivement. La détection du signal se fait par un détecteur plan dit à photoluminescence stimulée ("*image plate*"), placé perpendiculairement aux rayons X incidents.

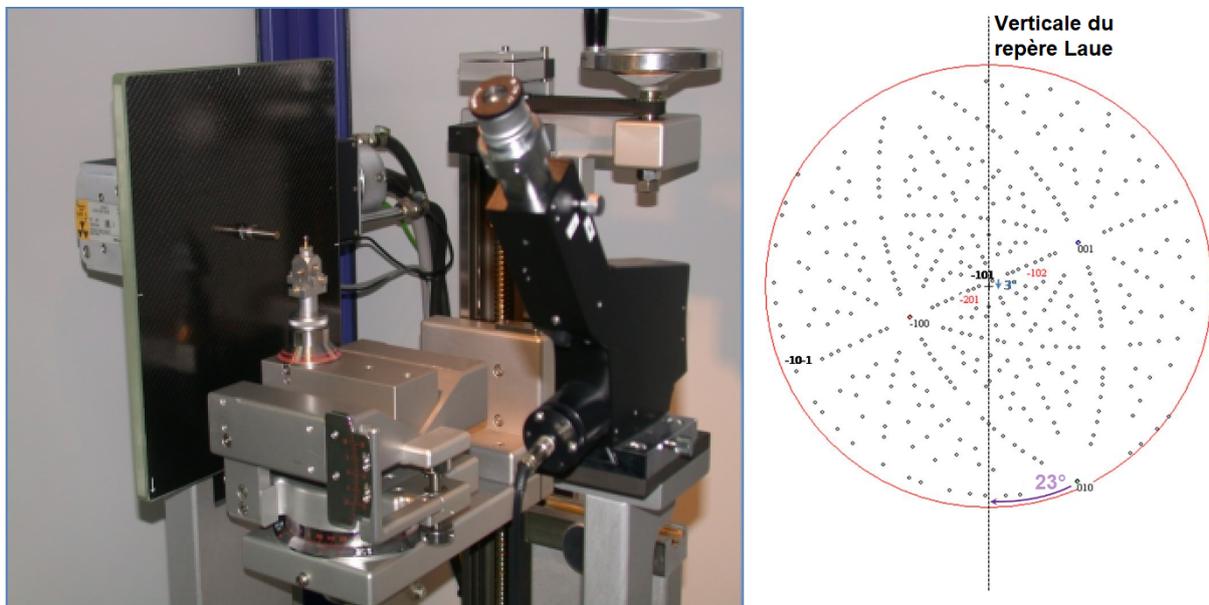


Figure 2.4 - À gauche : diffractomètre Laue de rayons X placé en géométrie de réflexion.

À droite : représentation stéréographique d'un cliché Laue obtenu sur un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

La procédure pour orienter et mettre en forme un échantillon commence tout d'abord par l'acquisition d'un cliché Laue. Ce que l'on appelle cliché Laue est une image deux dimensions composée de tâches disposées à des positions discrètes, c'est en quelque sorte une image déformée de l'espace réciproque du cristal sondé. Ainsi il est possible de repérer dans le réseau direct (par transformée de Fourier) les positions des plans atomiques $n - (h, k, l)$. Le cliché est ensuite numérisé et, à l'aide du programme *OrientExpress*, ces tâches sont indexées par simulation pour accéder à la position complète de la maille cristalline.

L'orientation de l'échantillon est effectuée par corrections angulaires sur les goniomètres du support du monocristal. La direction (h, k, l) désirée est le plus souvent amenée vers le centre du diagramme (l'origine), une position spatiale bien définie et transposable. En sortie de ces corrections, nous avons pu couper ou roder le cristal afin de créer une face parallèle aux plans atomiques considérés avec une erreur inférieure au degré. Afin de fixer le réseau du cristal dans son intégralité, il convient de réaliser une seconde face (en suivant le même principe) selon une direction là aussi adaptée.

L'opération doit être minutieusement réalisée car dans certaines expériences ces cristaux sous forme de barreaux seront soumis à de fortes contraintes uniaxiales. Durant le rodage, il est nécessaire de respecter une diminution du grain de rodage afin de parfaire au mieux les faces et ne pas créer de crevasses dont l'existence peut se révéler dramatique lors d'une expérience sous contrainte (Figure 2.5 - à gauche). Ainsi il faut une certaine patience afin d'être certain d'avoir roder une face au grain choisi et que la face ne présente pas de concavité ou convexité.

D'un échantillon qui comporte deux faces perpendiculaires orientées, il est possible de générer un parallélépipède orienté à six faces. On réalise par rodage une mise aux dimensions en créant les deux faces parallèles aux deux premières. Puis on crée les deux faces restantes par report des perpendiculaires des deux faces orientées par Laue (Figure 2.5 - à droite).

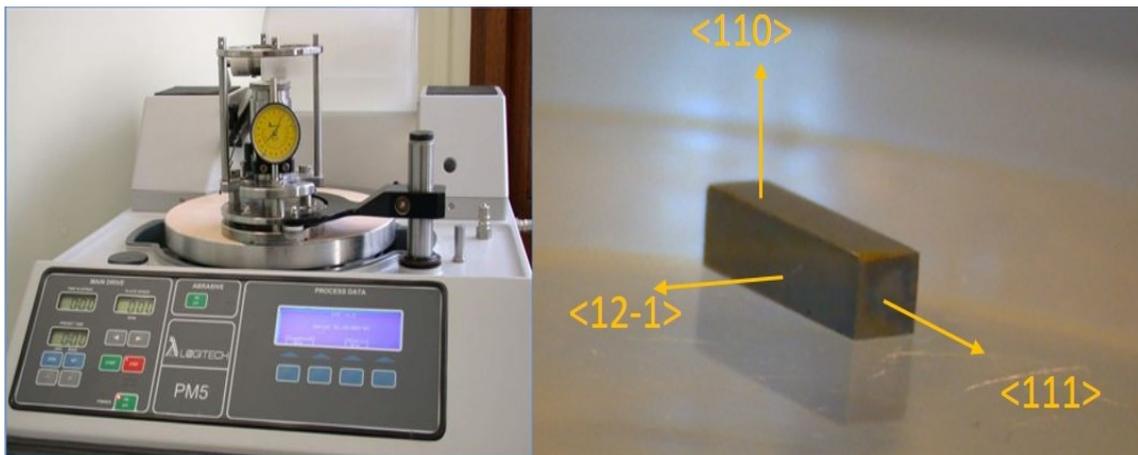


Figure 2.5 - À gauche : polisseuse de précision Logitech.

À droite : échantillon généré suite à l'orientation et au façonnage du monocristal.

2. Analyses par diffraction

L'objectif de cette partie consiste à expliciter les principes de la diffraction et en particulier les potentialités que nous offre la diffraction de neutrons ou de rayons X (RX). En particulier, il sera question de détailler les différents diffractomètres utilisés lors de ces travaux. La diffraction permet de déterminer la ou les structures d'un matériau étudié, par exemple lors d'une transformation de phase, et d'en extraire, les fractions volumiques des différentes phases en présence. Il est également possible, d'obtenir les déformations moyennes volumiques pouvant être obtenues dans certains matériaux. L'analyse des contraintes présentes dans les matériaux peut permettre des études profondes sur l'influence de la microstructure sur les propriétés physiques.

- Le principe d'une expérience de diffraction neutronique est le suivant : elle consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur un échantillon. Pour cela, les neutrons, transportés dans un guide, passent par un collimateur (la collimation du faisceau est assurée par un jeu de fentes horizontales et/ou verticales). Ils traversent alors un monochromateur qui sélectionne, par diffraction, une énergie. Le faisceau monochromatique et collimaté heurte/traverse finalement l'échantillon. Les particules diffusées et diffractées dans l'espace seront ensuite détectées puis analysées. Cette méthode est non-destructive.

- La diffraction des rayons X est également une méthode non destructive permettant des analyses fines de la structure cristallographique sur des échelles allant du micromètre à l'angström. Afin d'obtenir des informations structurales, il faut que la longueur d'onde soit de l'ordre de grandeur de l'espace inter-atomique (0.5 à 2Å pour les RX et 0.5 à 10Å pour les neutrons). L'analyse par diffraction des rayons X est une analyse surfacique contrairement aux analyses neutroniques.

Chaque échantillon étudié sur les différents instruments est décrit dans les sections correspondantes. Un tableau récapitulatif est fourni en **Annexe 1** résumant les différents échantillons utilisés.

2.1. Diffraction rayons X/matière

Lorsque des rayons X (photons) sont envoyés sur de la matière, il y a interaction entre les rayons X et les charges du matériau (nuage électronique). La diffusion d'une particule chargée est inversement proportionnelle à la masse de celle-ci, les rayons X n'interagissent pas avec les noyaux (ils interagissent selon le numéro atomique Z de l'élément). Ainsi les rayons X ne diffusent que par la présence des électrons.

Le phénomène de diffraction est un cas particulier de diffusion dans des directions particulières, en effet le faisceau de photons se divise en des directions bien précises et interfère de manière constructive lorsque la longueur d'onde est proche des dimensions de l'objet.

C'est en 1915, soit une année après le prix Nobel de M. V. Laue, que L.W. Bragg mit en forme la relation fondamentale dans un cristal entre l'angle de diffraction θ et la distance interréticulaire des plans cristallographiques $d_{h,k,l}$ (Figure 2.6). C'est ainsi que la diffraction prit de plus en plus de place dans les sciences des matériaux.

$$n\lambda = 2d_{h,k,l}\sin\theta \quad (23)$$

n est l'ordre de diffraction $n \in \mathbb{N}$ et λ est la longueur d'onde des rayons X.

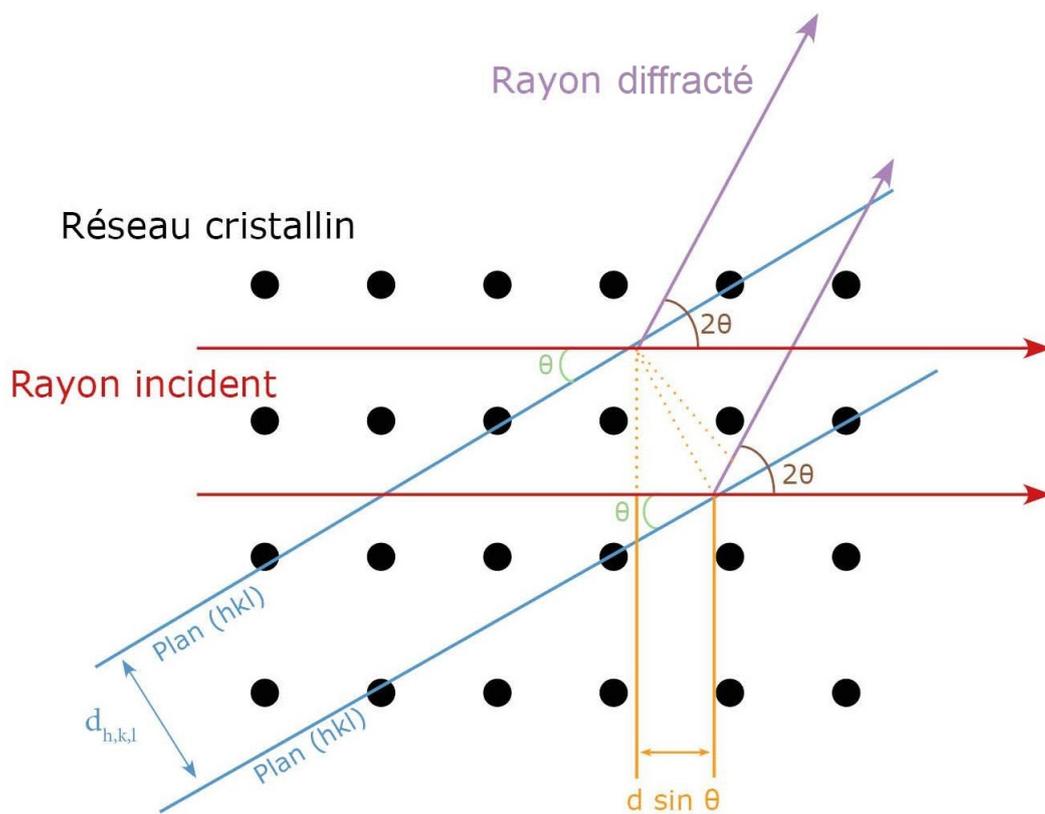


Figure 2.6 - Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

À partir de l'enregistrement d'un diagramme de diffraction, la position des pics de Bragg, c'est-à-dire les valeurs de $\theta_{h,k,l}$, donnent accès aux paramètres de la maille (a , b , c , α , β , γ). L'intensité des pics donne accès à la position et à la nature des atomes dans la maille.

Cela permet de voir dans quelle structure cristallisent les composés, mais également de voir la présence d'éventuelles phases supplémentaires pouvant correspondre à des impuretés. L'amplitude des pics quant à elle donne des informations supplémentaires, notamment l'occupation des sites cristallographiques.

L'intensité intégrée $I_{h,k,l}$ d'un cliché de rayons X est liée à ce que l'on appelle le facteur de structure $F_{h,k,l}$ par :

$$I_{h,k,l} = s J_{h,k,l} L_{h,k,l} A |F_{h,k,l}|^2 \quad (24)$$

où l'on a s le facteur d'échelle indépendant des indices de Miller (h,k,l) , $J_{h,k,l}$ la multiplicité du site, $L_{h,k,l}$ le facteur de Lorentz $L_{h,k,l} = \frac{1}{\sin 2\theta}$, A le facteur d'absorption et $F_{h,k,l}$ défini par

$$F_{h,k,l} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \exp \left(\frac{-B_j \sin \theta}{\lambda^2} \right) \quad (25)$$

Dans cette expression du facteur de structure, j décrit la somme de tous les atomes présents dans la cellule unité, f_j est la longueur de diffusion d'un atome j situé à la position (x_j, y_j, z_j) , B_j est le facteur d'agitation thermique isotrope d'un atome j et le terme $\exp \left(\frac{-B_j \sin \theta}{\lambda^2} \right)$ correspond au facteur de Debye-Waller décrivant l'atténuation de la diffusion des rayons X par le mouvement thermique dans le matériau [Deb1913] [Wal1923].

C'est en ajustant les intensités observées par les intensités calculées qu'il est possible d'affiner la structure cristallographique des matériaux étudiés.

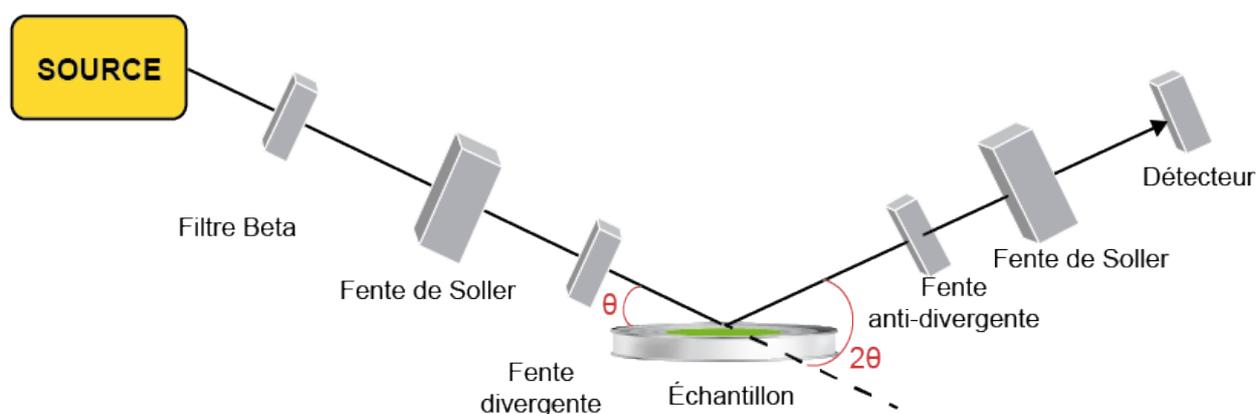


Figure 2.7 - Représentation schématique d'un diffractomètre en symétrie $\theta - 2\theta$.
Extrait de [Alj2011].

2.2. Production de rayons X de laboratoire

Lorsqu'il découvrit les rayons X, W. Röntgen [Ron1898] utilisait un système complexe pour les produire. C'est en 1912 qu'au sein des laboratoires de recherche de *General Electric*, que W.D. Coolidge [Coo1913] développa un tube dans lequel les électrons sont produits par un filament chauffé, avant d'être accélérés vers une anode refroidie à l'eau.

À ce jour, c'est ce type de source de rayons X qui est utilisé dans les laboratoires et qui fonctionne à des tensions typiques de 40kV et des courants électriques de 30mA, ce qui en fait une "ampoule" d'une puissance d'environ 1kW, dont la puissance n'est limitée que par l'efficacité du refroidissement.

Pour information, les rayons X générés par des sources synchrotrons (ESRF) n'ont pas ces inconvénients.

Les mesures de diffraction ont été réalisées en mode d'analyse Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$ où une source rayonnante monochromatique irradie l'échantillon à caractériser [Gra2011]. La structure cristalline crée alors des interférences aux angles où la condition de Bragg est respectée (Figure 2.6).

2.3. Diffraction neutrons/matière

Le neutron, découvert en 1931 par J. Chadwick, est une particule électriquement neutre de spin 1/2 et dont la masse vaut $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Sa durée de vie étant de 888s, le neutron doit être utilisé lors de sa production.

La diffusion des neutrons fait référence à celle des neutrons libres par la matière. C'est une technique puissante utilisée pour étudier les matériaux dans de nombreux domaines tels que la matière condensée, la matière molle, la chimie ou la biologie. Les neutrons sont puissants car ils permettent de fournir des informations microscopiques dans les matériaux.

Quels sont donc les avantages des neutrons ?

- De part sa charge électrique nulle, le neutron n'interagit pas avec le nuage électronique contrairement aux rayons X.
- Son spin $S=1/2$, rend le neutron sensible au champ magnétique. C'est pour cela qu'il est l'élément de choix pour étudier les structures magnétiques de matériaux via l'interaction dipolaire.
- La longueur d'onde du neutron est de l'ordre de l'Å ce qui est comparable aux distances inter atomiques et est donc adaptée aux études de la physique de la matière condensée (comme les rayons X, ce qui rend ces deux techniques complémentaires). Il possède une énergie de l'ordre de 100meV (contrairement aux rayons X produits par synchrotron qui ont des énergies de keV) et permet donc d'étudier les excitations basse énergie telles que les phonons ou les excitations magnétiques. Le neutron est une particule soumise à la dualité onde-corpuscule et possède donc une longueur d'onde et un vecteur d'onde permettant d'écrire son énergie par $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}$.
- Les neutrons sont sensibles aux isotopes et aux éléments légers comme l'hydrogène, l'oxygène, ...

Comment formaliser la diffusion neutrons-matière ?

Lors d'une expérience de diffusion, nous regardons l'état initial et l'état final des neutrons qui interagissent avec le matériau. Ainsi on définit l'état initial par une énergie E_i , un spin σ_i et un vecteur d'onde \vec{k}_i et l'état final par E_f , σ_f , \vec{k}_f . On compte alors les neutrons diffusés par le matériau dans un angle solide $d\Omega$ dans l'état final.

On peut également définir l'état initial et l'état final par e_i et e_f respectivement ; tous deux caractérisés par une énergie E_{e_i} et E_{e_f} .

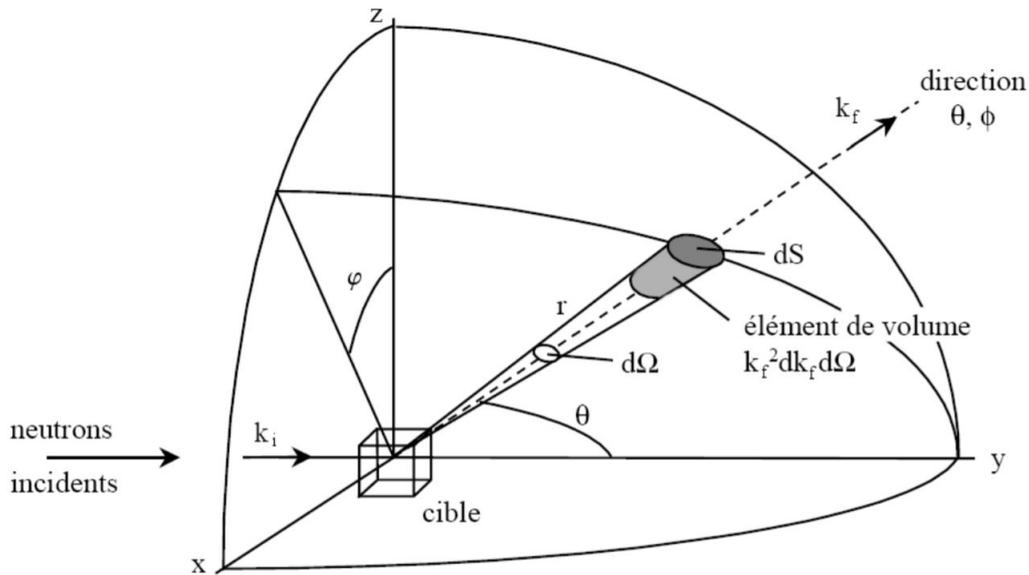


Figure 2.8 - Schéma d'un processus de diffusion par une "cible" (échantillon). k_i et k_f désignent respectivement les vecteurs d'onde initial(incident) et final(diffusé). La direction du faisceau diffusé est repérée par les angles θ et ϕ . Image extraite de [Loi2011].

Lors d'un processus de diffusion inélastique, un échange énergétique se fait, c'est-à-dire une quantité $\hbar\omega$. On peut écrire donc $\hbar\omega = E_i - E_f$. Il y a conservation de l'énergie lors de l'échange de diffusion c'est-à-dire que l'on a $E_i - E_f \neq 0$.

On définit le vecteur de diffusion \vec{Q} par $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$. La quantité de mouvement apportée par la cible lors du processus correspond à $\hbar\vec{Q}$.

Tandis que lors d'un processus de diffusion élastique, comme la diffraction, on a $E_i - E_f = 0$.

Les mesures de diffraction neutronique sont, dans la pratique, similaires aux mesures de diffraction des rayons X et permettent de sonder les propriétés structurales ainsi que magnétiques des matériaux sondés.

2.4. Production de neutrons

Afin de produire des neutrons, il existe deux sources différentes : les sources à spallation et les réacteurs nucléaires. Les sources à spallation produisent des neutrons grâce à un accélérateur de particules permettant de collisionner des particules incidents comme le proton, le neutron ... avec des noyaux lourds. Grâce à ces sources, il est possible d'envoyer des faisceaux pulsés à différentes fréquences.

Les réacteurs nucléaires produisent des neutrons via la fission d'uranium enrichi ${}_{92}^{235}\text{U}$. Ainsi via la réaction en chaîne induite ${}_{92}^{235}\text{U} + {}_0^1n \rightarrow X + Y + k {}_0^1n$ où X et Y sont les produits de la fission et k est le nombre de neutrons émis par la fission, la source est auto-alimentée à la condition que les neutrons soient modérés par le bain d'eau lourde à température ambiante.

Deux exemples de réacteurs sont l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble - France (Figure 2.9) et le Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay - France. L'avantage d'utiliser ce type de réacteur nucléaire consiste à avoir des faisceaux continus et stables.

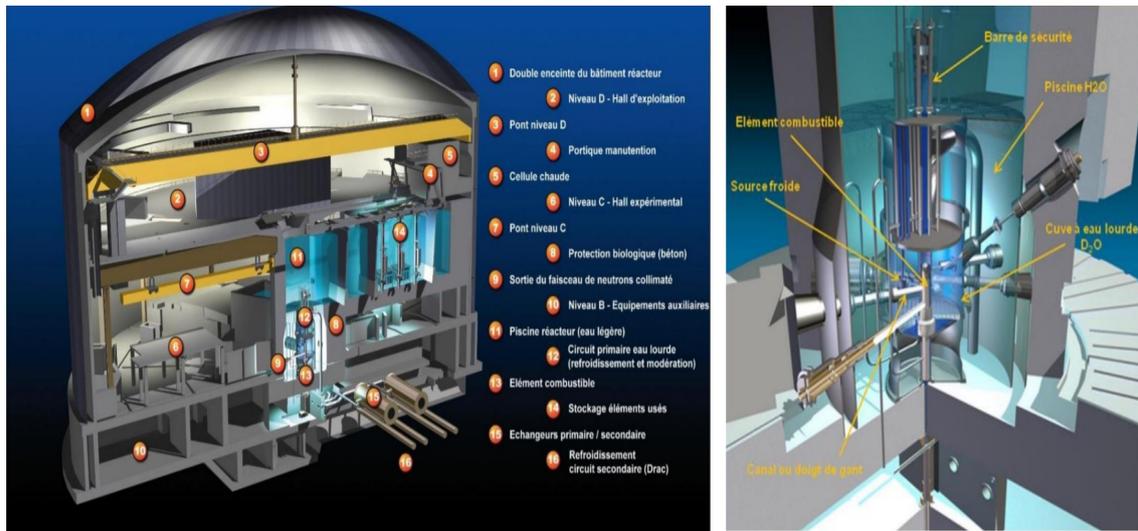


Figure 2.9 - À gauche : coupe du bâtiment de l'Institut Laue Langevin décrivant les divers agencements du réacteur. À droite : cœur du réacteur. Extrait de [ILL2018].

Modération : L'énergie des neutrons générés est de plusieurs de MeV , cependant il faut que pendant la réaction leur énergie soit de l'ordre du meV afin d'auto-alimenter la source. Pour cela, des modérateurs sont utilisés c'est-à-dire des noyaux légers comme le deutérium, le graphite ou le béryllium chauffé. Plus les noyaux sont légers, plus l'énergie est réduite. Grâce à ces modérateurs, on différencie les types de neutrons qui seront choisis.

- Les neutrons froids, c'est-à-dire $< 10 meV$, sont générés avec un modérateur en deutérium à $20K$ à l'ILL.

- Si $10 < E < 100 meV$, les neutrons sont dits thermiques. Le modérateur en D_2O à $300K$ est utilisé.

- Les neutrons "chauds", ont une énergie de 100 à $500 meV$ et sont modérés par un modérateur en graphite chauffé à $2000K$ à l'ILL.

Ensuite le faisceau de neutrons non polarisés est guidé, monochromaté et polarisé si besoin.

Monochromatisation : La sélection énergétique du faisceau polychromatique de neutrons se fait grâce à des monochromateurs. Il existe différents types de monochromateurs. Certains utilisent des réflexions de Bragg tandis que d'autres sélectionnent la vitesse des neutrons. Ici nous allons décrire les deux monochromateurs les plus communément utilisés par la communauté neutronique :

- Le premier type est constitué de plusieurs monocristaux pouvant être fait de silicium, de graphite, de cuivre ou de germanium en fonction de la plage énergétique désirée. Ces monochromateurs sélectionnent une longueur d'onde incidente (et donc une énergie) via les réflexions de Bragg et respectent donc la loi de Bragg : $\lambda = 2d_m \sin \theta_m$ où d_m est la distance entre deux plans cristallographiques, et $2\theta_m$ est l'angle de Bragg. En tournant le monochromateur, θ_m tourne également et donc il est possible de choisir la longueur d'onde voulue. Citons deux monochromateurs typiques : le graphite pyrolytique PG (002) où $d_m = 3.35 \text{ \AA}$, principalement utilisé pour la production de neutrons thermiques ou froids, pouvant sélectionner une plage de longueur d'onde de $1.5 \text{ \AA} (\approx 36 meV) < \lambda < 6 \text{ \AA} (\approx 2 meV)$ et le mo-

nochromateur en cuivre (220), utilisé pour les neutrons thermiques qui sélectionne une longueur comprise entre $0.8 \text{ \AA} (\approx 128 \text{ meV}) < \lambda < 1.5 \text{ \AA} (\approx 36 \text{ meV})$.

Ainsi, il est possible d'obtenir un faisceau continu d'une longueur d'onde propre λ (et donc une énergie) mais également les harmoniques de cette longueur d'onde $\lambda/2$, $\lambda/3$, $\lambda/n...$ provenant des plans virtuels. Afin d'éviter ces harmoniques, des filtres majoritairement constitués de béryllium (pour les neutrons froids) ou de graphite (pour les neutrons thermiques) sont utilisés.

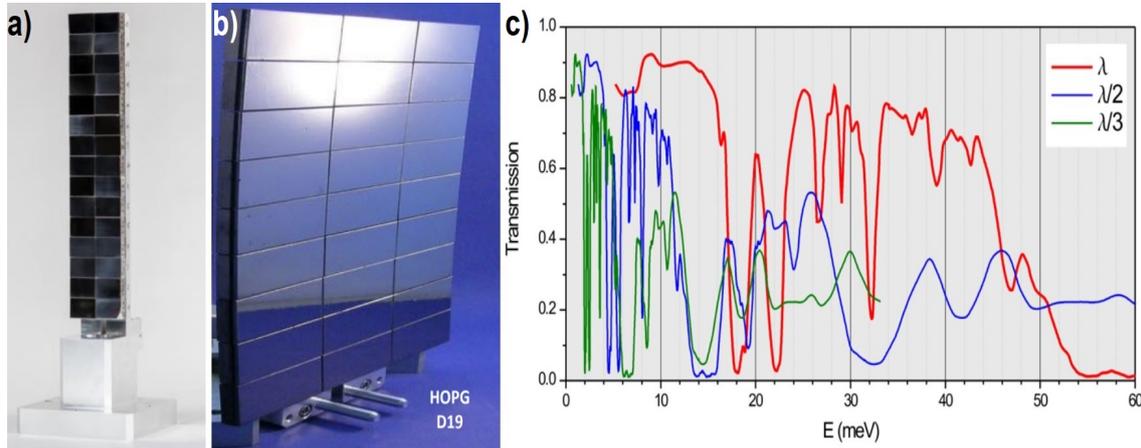


Figure 2.10 - **Exemples de monochromateurs.** a) en germanium et b) en graphite (HOPG). c) Graphique montrant la transmission de la longueur d'onde fondamentale λ ainsi que deux de ses harmoniques $\lambda/2$ et $\lambda/3$ par un filtre en graphite pyrolytique. Pour $E=13.5 \text{ meV} (\approx 2.46 \text{ \AA})$, les deux harmoniques sont supprimées. Figure extraite de [NeuTHZ]

- Le second dispositif consiste en (au moins) deux disques perforés, constitués de matériaux absorbants appelés "*choppers*" ("hacheurs") pouvant effectuer des rotations avec une certaine fréquence autour de leurs axes qui ne coïncident pas avec le faisceau de neutrons. Le premier disque "hache" le faisceau pour ne laisser passer qu'une certaine quantité de neutrons à travers le trou du disque. Ainsi nous avons un faisceau polychromatique pulsé. Le second disque quant à lui ne va laisser passer les neutrons qu'avec la bonne vitesse engendrant un faisceau monochromatique pulsé. Afin d'éviter les différentes harmoniques, d'autres *choppers* sont utilisés. Cette technique est particulièrement utilisée pour les diffractomètres en temps de vol.

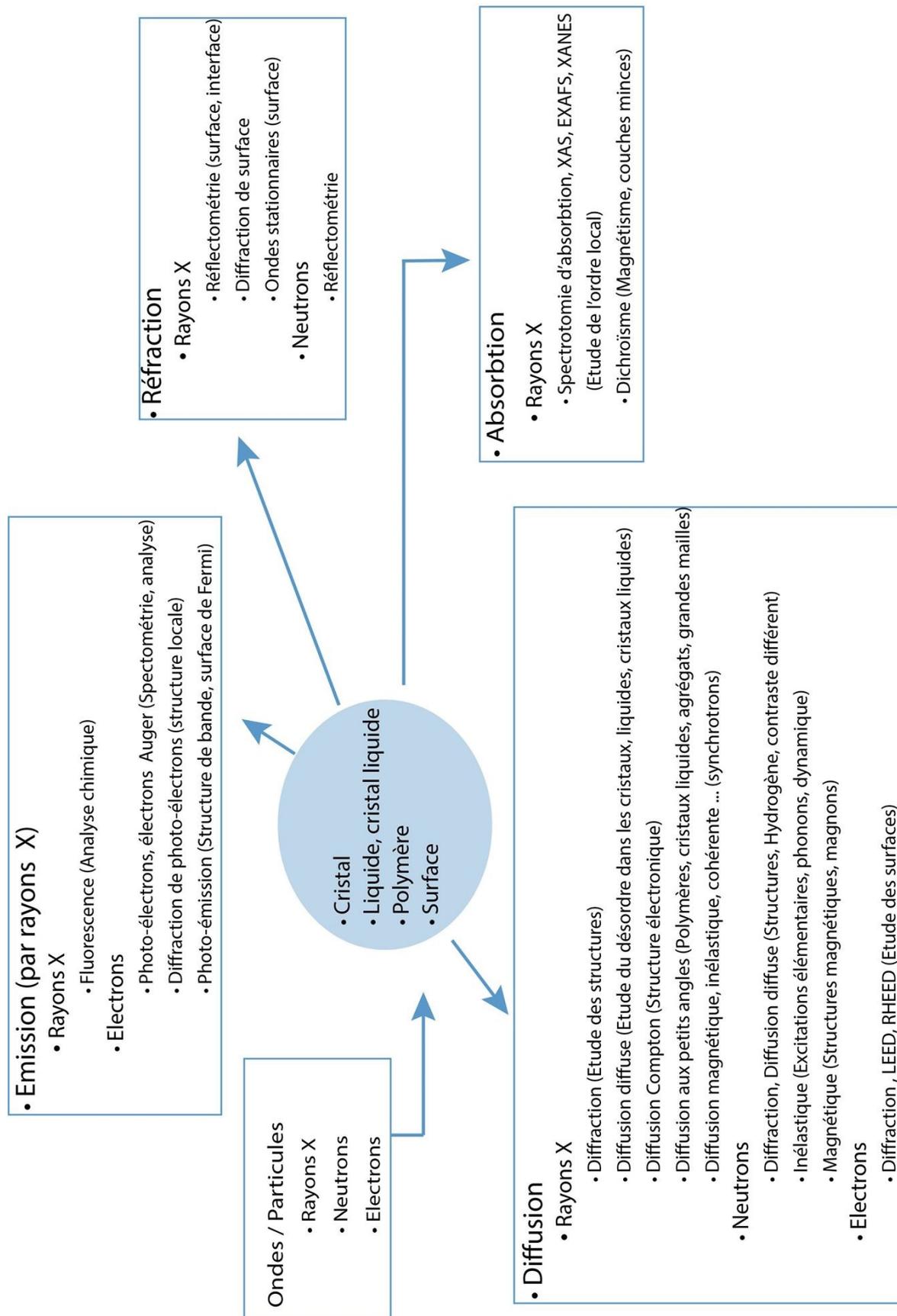


Figure 2.11 - **Interaction particules-matière.** Techniques expérimentales les plus utilisées pour étudier la structure de la matière condensée.

2.5. Descriptions des instruments

De nombreux instruments ont été utilisés lors de ce travail. Les diffractomètres neutroniques *D1B*, *D10*, *OrientExpress* ainsi que *CYCLOPS* à l'Institut Laue Langevin (ILL - Grenoble), les diffractomètres neutroniques *3T2* et *5C2* du Laboratoire Léon Brillouin (LLB - CEA - Saclay).

Ce paragraphe nous permet de détailler chaque instrument utilisé afin de mieux appréhender les résultats qui en suivront. L'ambition, ici, est de donner les informations nécessaires à la compréhension des expériences de diffraction réalisées durant cette thèse. Des références comme les ouvrages de S.W. Lovesey [Lov1984] ou encore le Neutron Data Booklet [Bor2003] pourront donner de plus amples détails sur chaque instrument et technique utilisés lors d'expériences neutroniques.

Diffractomètres : Les diffractomètres sont utilisés afin de sonder les structures cristallographiques et magnétiques d'un matériau. La longueur d'onde λ du faisceau incident est choisie par un monochromateur. Lors d'une expérience, certains neutrons vont être absorbés par l'échantillon tandis que d'autres seront transmis puis absorbés par un "beamstop" ou piège à faisceau. Les autres neutrons eux, sont diffusés par l'échantillon de manière élastique ou inélastique. Le faisceau diffusé lui intercepte un détecteur souvent constitué d'un gaz de ${}^3\text{He}$ qui absorbe les neutrons puis crée des particules chargées. Ces particules vont créer un courant électrique pouvant être mesuré. Dans le cas de la diffraction, le bruit de fond, le signal élastique ainsi qu'inélastique (bien plus faible que l'élastique) sont mesurés. Le signal de diffraction résulte de l'intégration en énergie du signal entre $-k_B T$ et E_i . Dans le cas de poudres, $I(|\vec{Q}|)$ est mesuré tandis que pour un monocristal l'intensité mesurée est $I(\vec{Q})$, c'est pourquoi de nombreux diffractomètres existent pour répondre aux différentes natures des échantillons.

D1B@ILL : Le diffractomètre D1B [D1B@ILL], installé par Paul Burlet en octobre 1997 sur un guide de neutrons thermiques, est un diffractomètre (en "*Collaboration Research Group*" CRG-CNRS) 2-axes de poudre haut flux couvrant une gamme de $0.8^\circ < 2\theta < 128.8^\circ$ (Figure 2.12). La longueur d'onde du faisceau incident est de $\lambda = 1.28\text{\AA}$ et est choisie grâce à un monochromateur en germanium. Les neutrons sont ensuite diffusés par l'échantillon puis envoyés vers un détecteur de position de grande précision (PSD pour "*Positive Sensitive Detector*") de 1280 cellules permettant cette gamme angulaire, ainsi qu'un collimateur radial oscillant (ROC pour "*Radial Oscillating Collimator*").

La température peut varier de 1.5K jusqu'à 300K grâce à son cryostat mais D1B@ILL peut également être équipé d'un four afin d'atteindre des températures jusqu'à 1200K .

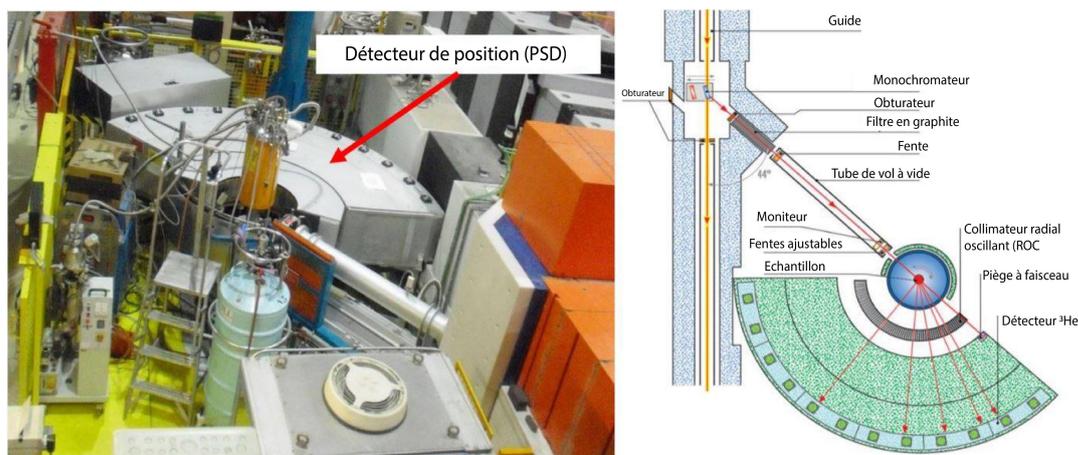


Figure 2.12 - **Spectromètre D1B de l'ILL**. À gauche : photo de l'instrument (le détecteur de position couvrant la large gamme angulaire ciblée). À droite : schéma de l'instrument.

Deux expériences ont été effectuées sur le diffractomètre D1B@ILL, pour la première expérience le but était d'étudier en température l'échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ réduit en poudre de taille de $20\mu\text{m}$. Par cette analyse, il a été possible d'estimer la structure moyenne des phases haute et basse température.

Lors d'une seconde expérience, l'échantillon était un polycristal massif de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ préparé par fusion par induction lors d'un refroidissement rapide pour réduire au maximum la texture. Ensuite cet échantillon a été soumis à des cycles thermiques sous champ magnétique vertical. Le choix d'utiliser un polycristal massif a été fait en raison de la difficulté de mesurer les poudres ferromagnétiques qui ont tendance à se mouvoir sous champ magnétique.

Dans les deux cas, les échantillons étaient placés dans un porte-échantillon de 6 mm de diamètre en vanadium puis confinés à l'aide de B_4C .

D10@ILL : [D10@ILL] est un diffractomètre versatile fonctionnant comme un diffractomètre à quatre cercles classique permettant des analyses en énergie. Il est installé sur un guide de neutrons thermiques et a été construit par Armin Teppe (Figure 2.13).

Les différents échantillons étudiés sur le diffractomètre *D10* étaient des monocristaux de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ de forme parallélépipédique de 4 à 6 mm³ orientés au préalable selon les axes cristallographiques principaux (comme $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ de la phase cubique). Les axes cristallographiques des cristaux ont été identifiés par diffraction Laue pour finalement façonner les échantillons pour que la surface de l'échantillon corresponde à un plan atomique particulier dans la phase cubique.

La température peut varier de 0.1K jusqu'à 300K grâce à son cryostat à dilution et peut également être équipé d'un four à double écrans thermiques afin d'atteindre des températures jusqu'à 1800K.

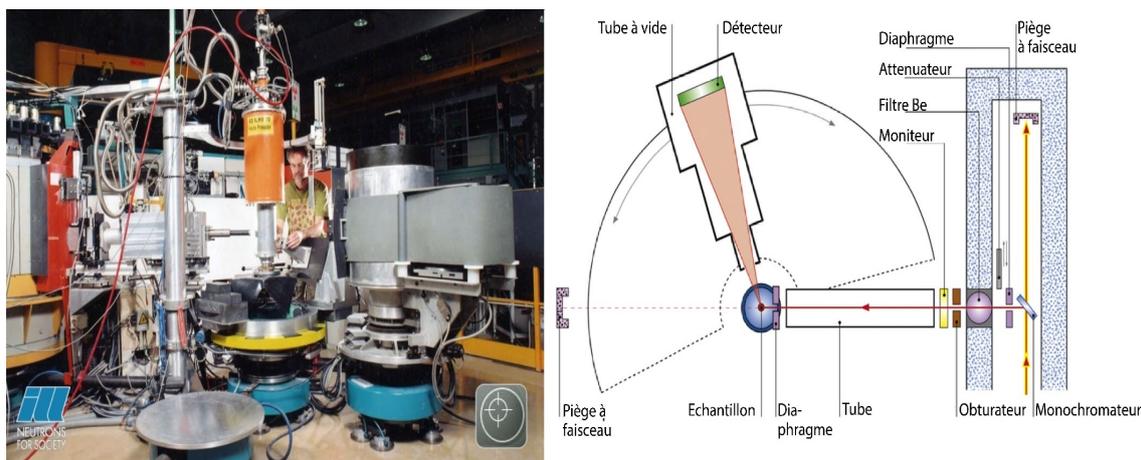


Figure 2.13 - **Spectromètre D10 de l'ILL**. À gauche : photo de l'instrument. À droite : schéma de l'instrument.

Deux expériences distinctes ont pu être menées sur cet instrument. Ces deux mesures visaient à étudier l'influence de paramètres extérieurs sur la température de transformation et sur la modulation de la structure à basse température. Ainsi lors d'une première campagne, un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ a été soumis à différentes contraintes uniaxiales lors de cycles thermiques où deux pics de Bragg (101) et (10 $\bar{1}$) (dans une description tétragonale) furent sondés.

Tandis que la seconde campagne visait à étudier l'influence du champ magnétique lors de cycles thermiques sur les deux mêmes raies de Bragg.

OrientExpress@ILL : Cet instrument [OrEx@ILL] a été principalement utilisé pour l'orientation des monocristaux en fonction des expériences envisagées. C'est un diffractomètre Laue utilisant un faisceau polychromatique de neutrons thermiques de longueurs d'onde comprises entre $0.8\text{\AA} < \lambda < 3.2\text{\AA}$. Il est équipé d'une caméra CCD (*Charge Coupled Device*) haute résolution, ce qui permet d'acquérir un cliché Laue de l'échantillon entier en très peu de temps et donc de visualiser une partie de l'espace réciproque en une unique image. En mettant le faisceau parallèle à un axe de symétrie ou un plan de symétrie, toutes les symétries du cristal peuvent être accessibles. En indexant ces images, il est possible d'orienter rapidement l'échantillon dans une direction définie. L'échantillon étant placé sur un goniomètre afin de procéder aux corrections angulaires.

CYCLOPS@ILL : CYCLOPS [CYCLOPS@ILL] (*CYlindrical Ccd Laue Octagonal Photo Scintillator*) est un diffractomètre Laue pour monocristaux qui possède un ensemble ultra-large de détecteurs de zone permettant des explorations en temps réel de l'intégralité de l'espace réciproque. Il utilise un réseau de détecteurs CCD à grande efficacité et lecture en temps réel [Oul2011] (Figure 2.13).

Les échantillons étudiés lors des cycles thermiques sur le diffractomètre CYCLOPS@ILL étaient des monocristaux façonnés, orientés et de taille de 6 mm^3 . Ces échantillons sont ensuite montés sur une pointe en vanadium insérée dans un cryostat (orange standard). La température peut ainsi varier de 1.5K jusqu'à 1000K si l'on équipe l'instrument d'un four. Les échantillons étaient centrés avec le faisceau incident de neutrons afin de maximiser les différentes intensités des pics de Bragg principaux. La contrainte uniaxiale a été appliquée sur les monocristaux par une cellule de contrainte évidée en son centre afin de pouvoir effectuer l'alignement avec le faisceau incident (voir **Annexe 2**).

Il est également possible d'équiper l'instrument d'une bobine supraconductrice afin d'appliquer des champs magnétiques jusqu'à 10T (non utilisée dans notre cas).

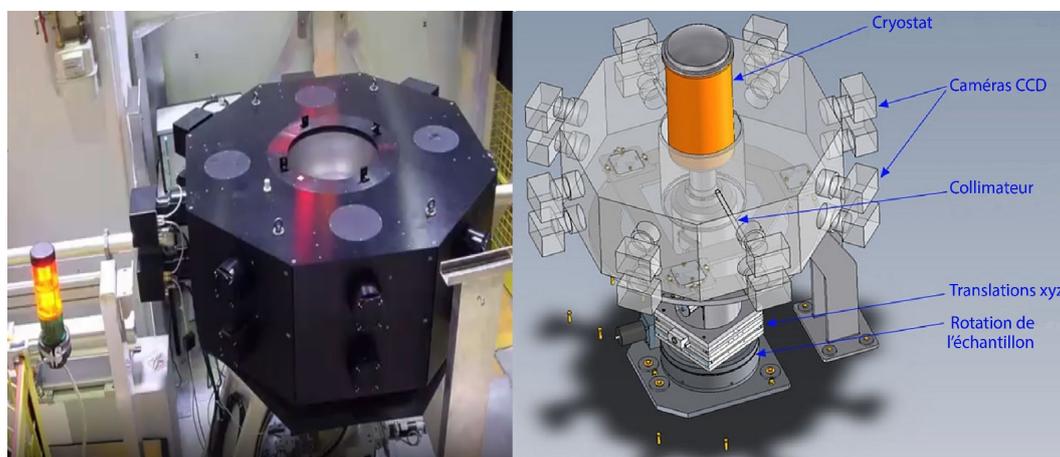


Figure 2.14 - Spectromètre CYCLOPS de l'ILL. À gauche : photo de l'instrument. À droite : schéma de l'instrument.

Deux objectifs lors des expériences ont été recherchés sur cet instrument. Le premier consistait à sonder l'intégralité de l'espace réciproque, pour mener une étude sur les pics satellites pouvant apparaître lors d'une transition de phase. En ce sens, cet instrument est un choix particulièrement intéressant.

Dans un second temps, des mesures sous contraintes uniaxiales ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la contrainte uniaxiale sur les températures de transformation et sur la fraction de transformation.

3T2@LLB (CEA-Saclay) : L'analogue du diffractomètre grenoblois *D1B*, *3T2* [3T2@LLB] est également un diffractomètre 2-axes haute résolution de poudres. Des affinements haute résolution sont possibles dans la gamme de $2K < T < 1300K$ ainsi que des localisations précises d'éléments chimiques légers, des distinctions entre différents éléments chimiques voisins dans le tableau périodique ou encore des estimations précises des facteurs de température.

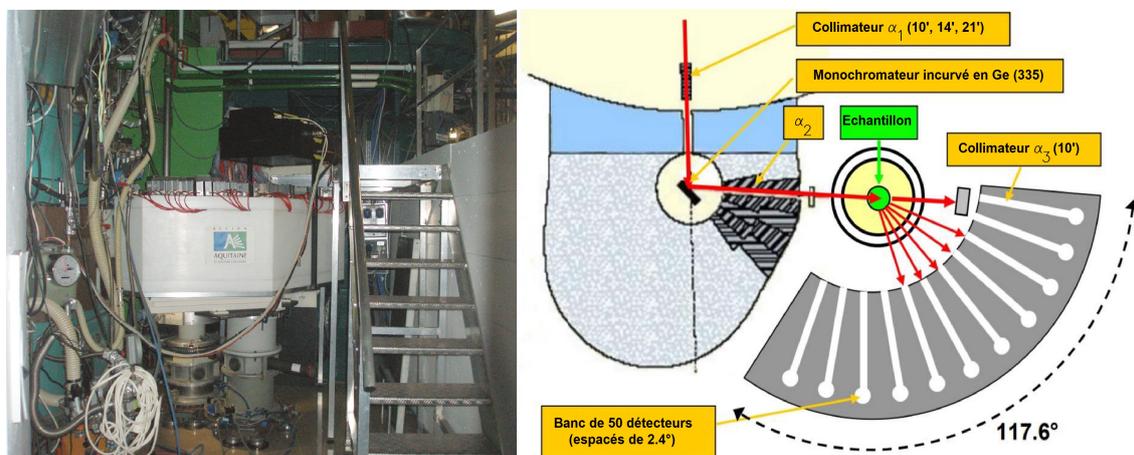


Figure 2.15 - Diffractomètre de poudre 3T2 du LLB. À gauche : photo de l'instrument. À droite : schéma de l'instrument.

Oxford Xcalibur Mova@CDHL (Lyon) : Des analyses de diffraction aux rayons X en mode $\theta - 2\theta$ ont été menées sur des poudres de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

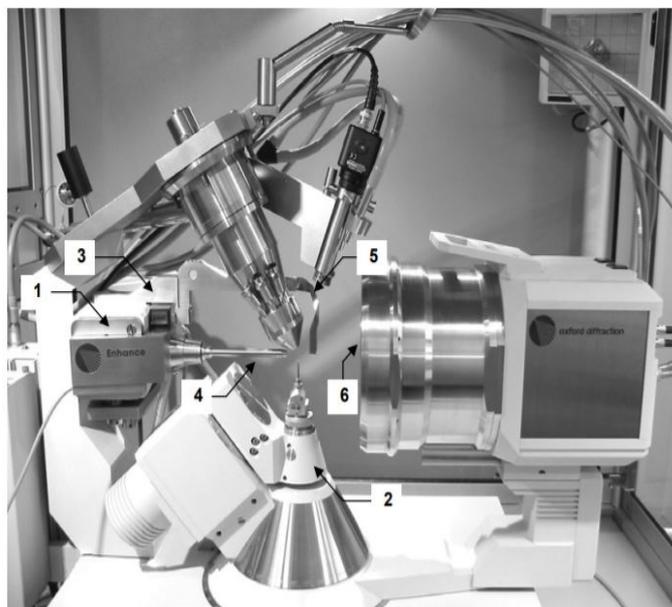


Figure 2.16 - Diffractomètre Oxford Xcalibur Mova. L'échantillon de $100\mu\text{m}$ au centre est aligné avec le faisceau généré vers le détecteur.

1 : Tube rayons X. 2 : Goniomètre 4-cercles Kappa. 3 : Obturateur. 4 : Collimateur.
5 : Butée du faisceau. 6 : Fenêtre en béryllium.

Ce diffractomètre [OxMova@CDHL] est spécialement dédié à l'analyse de monocristaux plus petits, grâce à son faisceau d'à peine $150 \mu\text{m}$ de diamètre. La longueur d'onde du rayonnement X utilisée est exclusivement celle du molybdène (Mo) $\lambda_{Mo} = 0.70930\text{\AA}$. Il est possible de réaliser des mesures sous pression à l'aide d'une enclume diamant pouvant monter à plus de 20 GPa (option non utilisée dans notre cas).

Pour ces mesures, un monocristal de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ de diamètre $100\mu\text{m}$ a été mis en forme puis soumis à des variations thermiques de 300K à 50K .

D5000R@IN : Le diffractomètre utilisé à l'Institut Néel est un Siemens $D5000R$ en symétrie $\theta - 2\theta$ dont la source est une anode en cobalt $\lambda = 1.791\text{\AA}$ et possédant un monochromateur en graphite (002). Des excursions thermiques ont été réalisées de 50K à 300K afin d'estimer les structures haute température et basse température.

2.6. Stratégie générale d'affinement

Lors des affinements de structure avec un logiciel comme FullProf [Rod1993], la stratégie d'affinement utilisée sur les différents matériaux sous forme de poudre est la méthode de Rietveld [Rie1969].

Afin de comprendre la procédure, la notice d'utilisation de FullProf est nécessaire. Un document comme [Gra2011] permet de comprendre chaque paramètre existant dans ce logiciel. À l'aide de ce document, nous pouvons expliquer en quoi consiste cette procédure.

Dans cette méthode, on décrit le profil expérimental d'une raie de diffraction par la convolution d'une fonction instrumentale $f(x)$ par une fonction liée à la microstructure de l'échantillon $g(x)$ par :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x - y)dy \quad (26)$$

La fonction de Caglioti [Cag1958] définie par $H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$ représente l'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument. Pour une raie située à 2θ , cette fonction représente sa largeur à mi-hauteur.

La description des profils expérimentaux peut se faire par une fonction Gaussienne $G(2\theta)$, Lorentzienne $L(2\theta)$ ou par une convolution des deux que l'on appelle fonction de Voigt $V(2\theta)$. Ces fonctions sont définies par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{h,k,l})^2\right], \quad L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{h,k,l})^2}$$

$$V(2\theta) = \frac{1}{\beta} \text{Re} \left[\text{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{h,k,l}| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right]$$

La fonction erf représente la fonction erreur complexe définie comme $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ et les paramètres β_L et β_G correspondent aux largeurs intégrales des composantes Lorentzienne et Gaussienne respectivement. Dans la pratique, on approxime la fonction Voigt par une fonction dite pseudo-Voigt s'écrivant comme une combinaison linéaire de fonction Gaussienne et Lorentzienne :

$$V(2\theta) = \alpha L(2\theta) + (1 - \alpha)G(2\theta) \quad (27)$$

où $0 < \alpha < 1$ et permet de pondérer la Lorentzienne par rapport à la Gaussienne.

C'est en 1969 que H. Rietveld décrit sa procédure d'affinement de structure. De nos jours, c'est une des méthodes les plus communément utilisées pour l'affinement de structures cristallographiques.

Le principe de cette méthode consiste à minimiser la quantité $\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2$ où $w_i = 1/\sigma_i$ permet de pondérer le paramètre y_{obs_i} associé à l'écart type σ_i .

Pour cela, on peut citer deux méthodes, la méthode des moindres carrés et la méthode de maximum de vraisemblance. Le nombre de coups calculés au pas i est défini par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_l S_l + \sum_k m_{lk} L_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 V_{ilk} T$$

l = indice de sommation sur les différentes phases en présence,

k = indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ,

S_l = facteur d'échelle entre les valeurs observées et celles calculées,

m_{lk} = facteur de multiplicité de la k^{ieme} réflexion,

L_{lk} = facteur de polarisation de Lorentz,

O_{lk} = facteur décrivant les effets d'orientations préférentielles,

F_{lk} = facteur de structure,

V_{lk} = fonction de profil expérimental décrivant les pics,

T = facteur d'absorption.

Cette minimisation permet ainsi d'obtenir les positions atomiques et les paramètres de déplacements associés. Les taux d'occupation sont ajustables.

Lors des affinements, différentes quantités sont accessibles pour déterminer la qualité du traitement :

- Le résidu du profil non pondéré	$R_p = 100 \frac{\sum_i y_{obs_i} - y_{calc_i} }{\sum_i y_{obs_i}}$
- Le résidu du profil pondéré	$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$
- Le facteur de structure	$R_F = \frac{\sum_i \sqrt{I_{obs_i}} - \sqrt{I_{calc_i}} }{\sum_i \sqrt{I_{obs_i}}}$
où l'intensité intégrée	$I_{obs_i} = \sum_k I_{calc_i} V_{ik} \frac{y_{obs_k} - y_{b_k}}{y_{calc_k} - y_{b_k}}$
- Le résidu lié aux fluctuations statistiques	$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$

Ainsi nous avons accès aux valeurs χ^2 représentées par $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$ qui, pour un affinement correct, doit tendre vers 1. Généralement, on définit le χ^2 par $\chi^2 = \frac{M}{N-P+C}$ où

- N-P+C correspond au nombre de degré de liberté,
- N est le nombre d'observations indépendantes,
- C est le nombre de contraintes entre ces paramètres,
- M est la fonction à minimiser initialement.

Lors d'un affinement, il faut suivre une procédure afin d'ajuster au mieux les paramètres qui peuvent être dépendants les uns des autres.

Généralement, un affinement Le Bail est nécessaire avant l'affinement Rietveld. Cet affinement propose une méthode d'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme calculé qui ne nécessite pas un calcul de l'intensité via les facteurs de structures. La position et la forme des raies sont les deux seules variables entrant dans cet affinement. Dans un premier temps, les différentes valeurs possibles des intensités aux différents angles sont générées. Pour cela, il est nécessaire de connaître le groupe d'espace et les paramètres de maille "moyens" de l'échantillon étudié.

Ceci permet de : (i) faire une vérification du groupe d'espace utilisé (symétrie, règles d'existence), (ii) obtenir une première optimisation des variables de positions des raies (paramètres de maille) et de formes des raies (facteur de mélange α de la fonction Pseudo-Voigt – coefficients U,V,W de la loi de Caglioti).

Pour l'ajustement de la résolution instrumentale, il faut prendre en compte différents aspects comme la divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source, la mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes, la planéité de l'échantillon, le fond continu expérimental constitué du bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon...

À noter que la principale limitation de cette technique est liée au recouvrement des raies de diffraction. Celui-ci peut empêcher une séparation convenable des contributions de réflexions voisines et donc fausser la détermination des intensités intégrées de chacune d'elles.

3. Description des différents instruments de caractérisation des propriétés physiques

3.1. Dispositif de mesures de déformation et résistivité couplées sous champ magnétique et contrainte uniaxiale en fonction de la température

L'assemblage, l'automatisation et l'optimisation de ce dispositif ont fait l'objet d'une partie non négligeable de ce travail de thèse.

À notre connaissance, peu de systèmes expérimentaux permettent des variations continues de contrainte uniaxiale et de champ magnétique simultanément à des mesures de résistivité électrique et de déformation à différentes températures [Bru2015] [Aru2005] [Jay1967] [Nin1996] [Ech2002]. La plupart des expériences sont basées sur des techniques de "clamping" avec une pression appliquée au préalable à température ambiante. Dans ce cas durant les variations thermiques, la pression change en raison de la contraction thermique ou à une discontinuité de volume existant pour les matériaux possédant des transition de phases. De plus, il est relativement difficile d'obtenir des dispositifs expérimentaux pouvant subir des variations monotones de températures au-dessous et au-dessus de la température ambiante soumis à un champ magnétique jusqu'à $8T$.

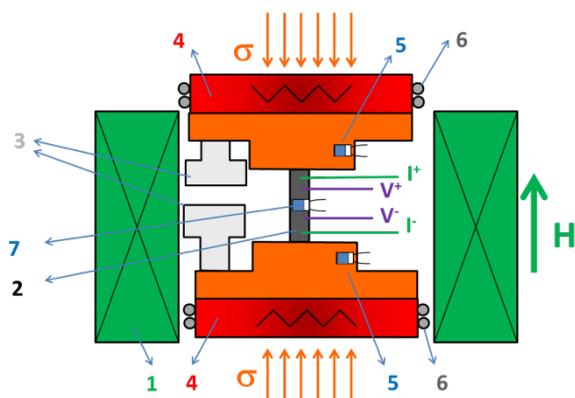


Figure 2.17 - Diagramme schématique des mesures sur l'échantillon thermalisé à des températures comprises entre 80K et 450K sous contrainte uniaxiale σ , et champ magnétique H .

(1) Bobine supraconductrice, (2) Échantillon, (3) Capteur capacitif, (4) Chauffage 50W inséré dans une plaque en Cu-Be, (5) Thermomètre Pt 100Ω de régulation, (6) Échangeur à l'azote : capillaire en acier inoxydable entourant la plaque en Cu-Be, (7) Sonde thermique Pt 100Ω collée sur l'échantillon.



Figure 2.18 - Porte-échantillon démontable.

Un dispositif de caractérisation magnéto-thermo-mécanique réalisé par [Bru2015] est capable d'appliquer des contraintes uniaxiales jusqu'à $5kN$ colinéairement à l'application de champ magnétique jusqu'à $9T$ et ce sur une plage de températures allant de $173K$ à $393K$. Notre dispositif permet à la fois des mesures de résistivité électrique ainsi que de déformations simultanément sous contrainte uniaxiale (jusqu'à $1GPa$) et sous champ magnétique jusqu'à $8T$ sur une large fenêtre de températures entre $80K$ et $450K$. La régulation thermique de l'échantillon sous contrainte a été optimisée en utilisant des éléments chauffants/réfrigérants localisés de part et d'autre de l'échantillon. Dans ces conditions, le gradient thermique le long de l'échantillon est considérablement réduit. Ce n'est pas le cas des systèmes sous charge n'ayant qu'un élément régulant en contact avec l'échantillon.

Le dispositif est représenté schématiquement en Figure 2.17. Le système de contrainte uniaxiale appliquée en continu et couplé aux mesures de déformation et de résistivité électrique sous température est inséré dans le trou d'une bobine supraconductrice.

Le dispositif comprend une chambre de vide insérée dans le trou de champ ambiant de $120mm$ d'une bobine magnétique supraconductrice. Le champ magnétique vertical maximal pouvant être généré est de $8T$. Le dispositif n'est fabriqué qu'avec des pièces amagnétiques afin d'éviter les forces magnétiques sous fort champ magnétique pendant les mesures. La vitesse maximum de montée en champ est de $0.7T/min$.

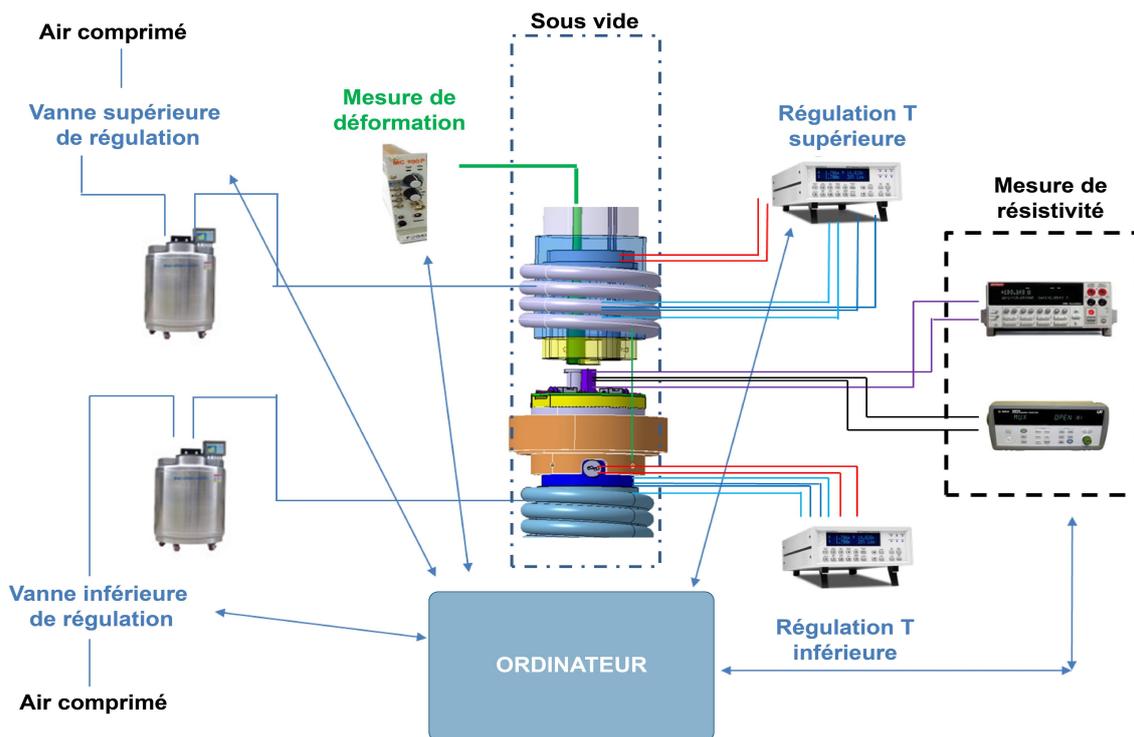


Figure 2.19 - Schéma synoptique décrivant la régulation thermique des deux parties (supérieure et inférieure) du dispositif, et les mesures de déformation ainsi que de résistivité électrique.

Les mesures de résistivité électrique sont effectuées grâce à la méthode 4-fils standards (voir **paragraphe 3.6**). Le contrôle ainsi que l'acquisition des mesures sont effectués avec le logiciel *LabVIEW 7*. La partie supérieure et la partie inférieure sont électriquement isolées afin d'effectuer des mesures de résistivité sous contrainte uniaxiale sans que l'échantillon ne soit court-circuiter. Une attention spéciale a été portée sur la régulation thermique du dispositif.

En effet, les températures de transformation des systèmes Heusler de type $Ni - Mn - X$ sont fortement dépendantes de la composition et s'étalent donc sur une très large gamme [Gej1999] [Por2014].

Par conséquent, les températures du dispositif sont comprises entre $80K$ et $450K$ afin d'inclure les températures de transformation des alliages $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}In_y$ où $0 \leq x \leq 7.5$ et $10 \leq y \leq 20$. Le schéma synoptique décrivant la régulation thermique des deux parties du montage est représenté en Figure 2.19. Dans les matériaux Heusler, les effets cinétiques ont une forte importance sur la transformation de phase. Ainsi le dispositif est capable de faire des variations de températures entre $80K - 450K$ à vitesse constante et contrôlée.

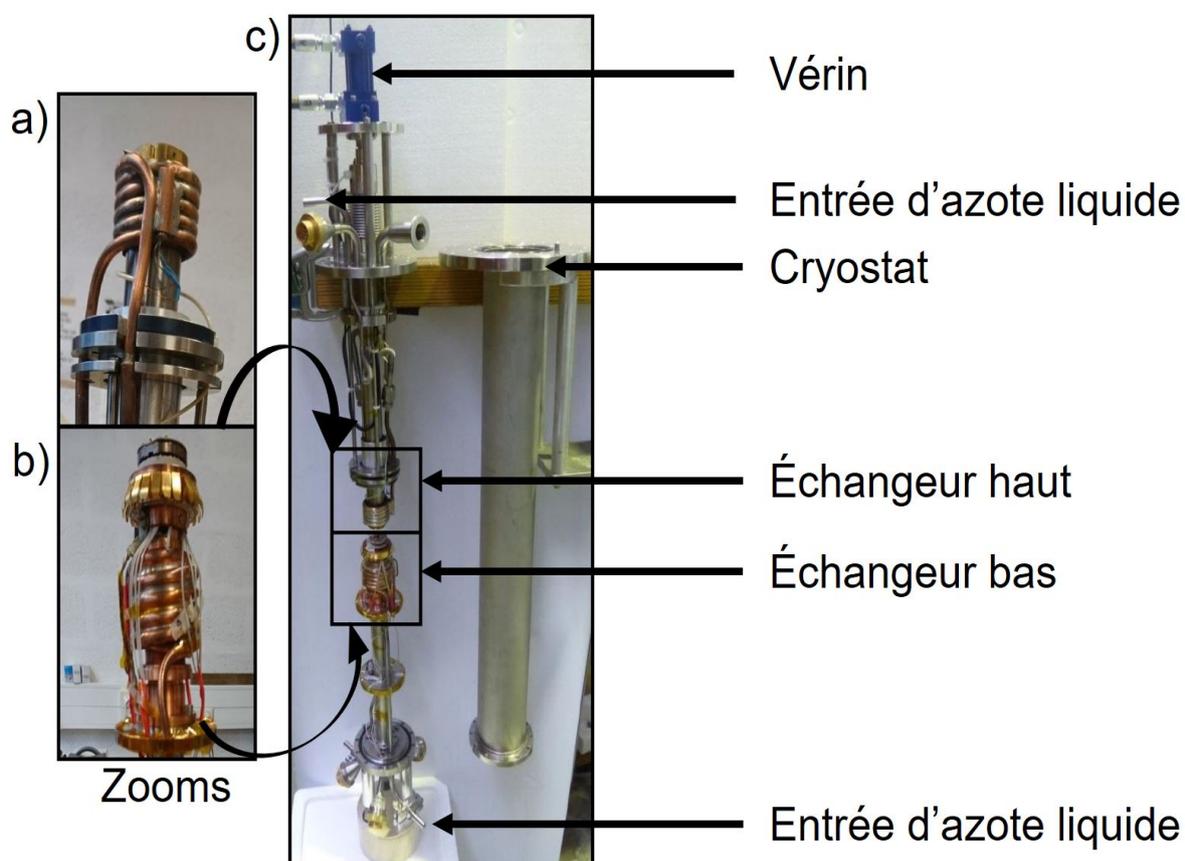


Figure 2.20 - a) - b) Zooms sur les deux échangeurs associés à la partie haute et basse du dispositif.
 c) Photos des parties haute et basse (à gauche) ainsi que le cryostat (à droite) du dispositif.

Deux résistances de type $Pt100\Omega$ sont utilisés en tant que sonde thermique pour les parties supérieure et inférieure. Afin de descendre à des températures inférieures à $293K$ nous utilisons une circulation d'azote liquide dans les échangeurs. La thermalisation proche de $77K$ est obtenue grâce à un capillaire en acier inoxydable entourant la plaque en $Cu-Be$. La vitesse de montée et descente en température est contrôlée grâce à une vanne de régulation de la pression de gaz envoyé dans le réservoir d'azote liquide et un chauffage de $50W$ inséré dans la plaque en $Cu-Be$. Pour éviter les gradients thermiques le long de l'échantillon, les deux parties haute et basse du montage sont équipées d'échangeurs thermiques (voir Figure 2.17). Comme décrit dans le schéma synoptique, l'échangeur de la partie inférieure est asservi à celui de la partie supérieure grâce à une routine *LabVIEW* 7.

Deux régulateurs *Lakeshore 332* contrôlent les températures des parties supérieure et inférieure dans toute la gamme de température de $80K - 450K$. Un thermomètre directement collé sur l'échantillon permet un contrôle plus précis de la température. L'historique thermique étant crucial pour les mesures de résistivité sur les échantillons de type Heusler, les paramètres de régulation thermique (P,I,D) ont été réglés et choisis afin de limiter au maximum les oscillations thermiques. Ces dernières sont responsables de cycles mineurs au cours de la transformation de phase hystérétique qui influencent les courbes $\rho(T)$ et $\epsilon(T)$, dont les valeurs sont en lien avec la fraction volumique des phases en présence.

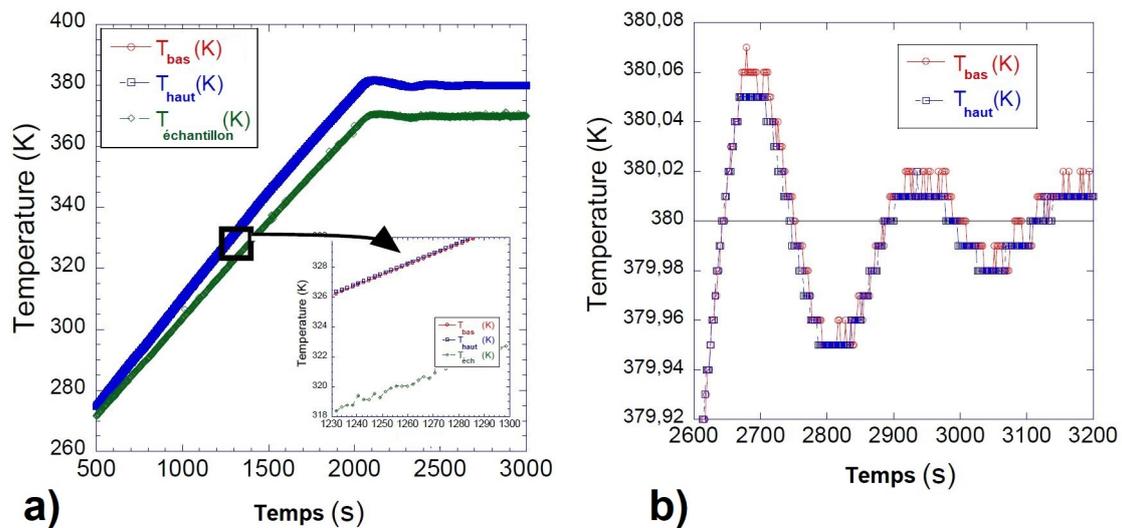


Figure 2.21 - a) Température des échangeurs en fonction du temps montrant l'asservissement du thermomètre "haut" et "bas" sur l'échangeur du haut. La température de l'échantillon mesuré est inférieure aux deux températures des échangeurs. L'écart varie en fonction de la température et atteint $10K$ à $450K$. b) Stabilisation sur des paliers de température montrant des dépassements inférieurs à $10mK$. Une courbe d'étalonnage permet de fixer la consigne de température des deux échangeurs pour ajuster la température voulue sur l'échantillon.

Un système de contrôle de type Proportionnel-Intégrale-Dérivé (PID) de chauffage/refroidissement minimise les fluctuations thermiques pendant les mesures à températures constantes (voir Figure 2.21). La température est ajustée en changeant la puissance dans les chauffages ainsi qu'en régulant le flux d'azote gazeux envoyé dans les échangeurs. Par conséquent, environ une heure est nécessaire pour atteindre une température stable de manière monotone sans dépassement. Avec de telles conditions expérimentales, les dépassements de température pendant les mesures de $\rho(H, \sigma)$ et $\epsilon(T)$ sont très faibles et ont pu être estimés inférieurs à 10mK. De plus, les variations des paramètres extérieurs (champ magnétique et contrainte uniaxiale) sont faites le plus lentement possible afin d'éviter les augmentations intrinsèques possibles par les effets magnétocaloriques ou élastocaloriques, pendant que la température de l'échantillon est contrôlée de manière stable.

Pour ajuster la température de l'échantillon jusqu'à la température désirée, les températures des échangeurs sont imposées selon la loi linéaire suivante

$$T_{\text{échantillon}} = 53 + 0.835 \times T_{\text{échangeur}} \text{ (voir la courbe de calibration en Figure 2.22).}$$

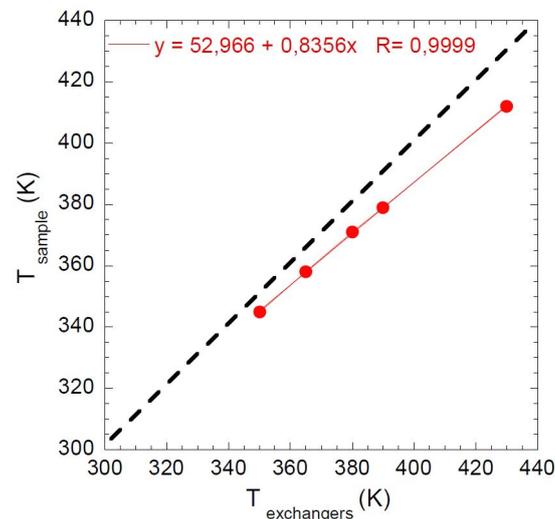


Figure 2.22 - **Influence de la température des échangeurs sur la température de l'échantillon.** Une loi linéaire en

$$T_{\text{échantillon}} = 53 + 0.835 \times T_{\text{échangeur}} \text{ est obtenue.}$$

Les courbes de résistivité électrique en fonction de la température sous contrainte uniaxiale sont obtenues sur un échantillon parallélépipédique typique de taille $5 \times 1 \times 1.5\text{mm}^3$. Comme montré schématiquement en Figure 2.17, l'échantillon est placé entre deux plaques en Cu-Be, la longueur étant verticale et parallèle à la direction du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale. Ce système a été développé afin d'atteindre des forces allant jusqu'à 3kN . La contrainte est appliquée grâce à un piston hydraulique réglé et un tombac permet le déplacement des pièces de beryllium-cuivre au sein de la chambre à vide. Le guidage axial est assuré par une bielle pivotante ainsi qu'un palier de butée.

La force est mesurée grâce à un capteur de force *Measurement Specialities XFC* assurant des mesures jusqu'à 5kN , placé à l'extérieur du trou de champ magnétique et en série avec le piston et l'échantillon. La contrainte σ est calculée en divisant la force appliquée par la section de l'échantillon. Elle est appliquée grâce à un actionneur hydraulique couplé à un régulateur de pression afin de compenser les variations volumiques de l'échantillon liées aux dilatations thermiques des différents matériaux en présence. En ce sens, le scan thermique est réalisé sous des contraintes uniaxiales constantes. Pour les forces uniaxiales inférieures à 200N , des poids amagnétiques sont directement empilés sur une bride remplaçant l'actionneur hydraulique.

La déformation est mesurée grâce à un capteur capacitif *Fogale MCC2* ainsi qu'un module électronique *MC900*. Le capteur, situé près de l'échantillon, peut mesurer des déformations de l'échantillon comprises entre 0 et 0.5mm le long de l'axe de contrainte lors d'une compression.

Les avantages de notre dispositif sont les suivants :

- La contrainte est appliquée uniaxialement. La microstructure des variants de macle dans les composés Heusler dépendent fortement de la direction d'application de pression. En conséquence les propriétés électriques pour différentes configurations peuvent être étudiées (c'est-à-dire le courant parallèle ou perpendiculaire aux variants de macle). De telles mesures peuvent être comparées aux mesures hydrostatiques $\rho(T, P, H)$.
- La contrainte est contrôlée de manière continue pendant les variations de température ou de champ magnétique, ce qui n'est pas le cas pour tous les systèmes existants. Pour les matériaux possédant une transition structurale engendrant une variation volumique, la contrainte peut alors être contrôlée et maintenue à une valeur fixe.
- Deux boucles de régulation de température assurent l'homogénéité au niveau de l'échantillon, ce qui est nécessaire quand une contrainte uniaxiale est appliquée sur un échantillon massif. Sans ces deux boucles de régulation, un gradient thermique le long de l'échantillon existe et engendre des inhomogénéités locales de la transformation de phase.
- La température est contrôlée de manière monotone afin d'éviter les oscillations de température. Ce point est crucial pour les systèmes Heusler pour lesquels le cycle thermique est dépendant de la cinétique de température et de l'histoire thermique. En effet, la martensite ou l'austénite peuvent nucléer par les fluctuations thermiques au cours des boucles hystérétiques mineures. La vitesse de variation de la température peut être ajustée afin de contrôler et d'étudier la cinétique de la transformation.
- Les propriétés fonctionnelles comme la piézorésistance, la magnétorésistance, les déformations induites magnétiquement ou mécaniquement ou les propriétés élastocaloriques du matériau peuvent être mesurées entre $80K$ et $450K$ durant une seule et même mesure. Une telle capacité de mesure en dessous et en dessus de la température ambiante est inhabituelle car les environnements d'expériences permettant les hautes températures et la cryogénie sont différents et souvent incompatibles.
- Une mesure précise de la température de l'échantillon est effectuée grâce à un thermomètre collé directement sur le matériau. Il est ainsi possible d'estimer le ΔT induit par la contrainte uniaxiale (effet élastocalorique).

Pour ce dernier point, afin d'approcher des conditions adiabatiques, le dispositif doit être amélioré mais le temps nécessaire pour atteindre les températures augmentera de ce fait.

3.2. Magnétomètres de l'Institut Néel pour procéder à des mesures d'aimantations sous excursion thermique

Les études des comportements thermomagnétiques ainsi que les acquisitions des cycles d'aimantation ont été réalisées grâce aux magnétomètres à extraction du pôle Ingénierie Expérimentale de l'Institut Néel (Figure 2.23). Dans ce type de magnétomètre, la mesure de l'aimantation utilise la détermination de la tension induite par le déplacement vertical de l'échantillon magnétique dans un système de détection résistif. Celui-ci comporte ici deux bobines en cuivre montées en série-opposition sur l'axe vertical, et à environ 10cm l'une de l'autre. Le déplacement de l'échantillon se fait du centre de la première bobine au centre de la deuxième et la tension induite par la variation de flux magnétique dans les bobines est intégrée à l'aide d'un voltmètre intégrateur. L'échantillon se trouve dans un système refroidi à l'hélium liquide qui permet de réguler la température de 2K à 330K . L'échantillon et le système de détection sont entourés d'une bobine supraconductrice qui peut générer un champ magnétique extérieur de 11T . La résolution de l'appareil est de 5.10^{-6}A.m^2 . L'échantillon est placé dans une capsule qui se connecte à l'extrémité d'une canne de mesure.

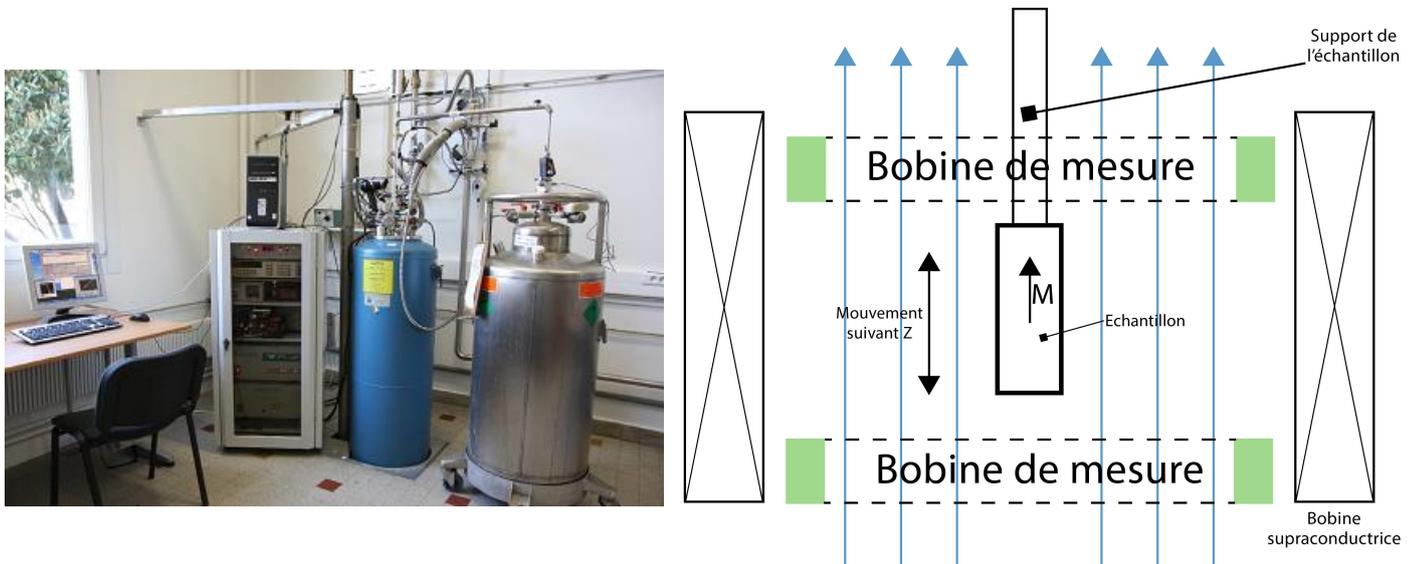


Figure 2.23 - À gauche : Magnétomètre à extraction $BS2@IN$ du pôle Ingénierie Expérimentale de l'Institut Néel.

À droite : Schéma de principe d'une mesure d'aimantation. Lors d'une mesure d'aimantation sur le magnétomètre $BS2@IN$, l'échantillon est soumis à des variations thermiques entre 2K et 330K et des variations en champ magnétique de -11T à 11T , la résolution de l'instrument est estimée à 5.10^{-6}A.m^2 .

Le magnétomètre à extraction $BS1@IN$ similaire à $BS2@IN$ possède quant à lui une plage de température allant de 200K à 800K et une plage de champ magnétique de $\pm 7\text{T}$. Son fonctionnement et sa résolution sont similaires.

3.3. La calorimétrie différentielle à balayage

Un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour "*Differential Scanning Calorimetry*") permet de caractériser les différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence (Figure 2.24). L'échantillon et la référence subissent le même traitement thermique et les quantités de chaleur leur étant nécessaires pour les thermaliser sont mesurées. Si une réaction ou une transition endothermique ou exothermique a lieu dans l'échantillon, alors la différence entre les flux de chaleur, mesurés sur l'échantillon et la référence, subira une discontinuité. En effectuant des étalonnages avec des matériaux de capacité calorifique connue, il est également possible de déterminer quantitativement l'enthalpie de réaction.

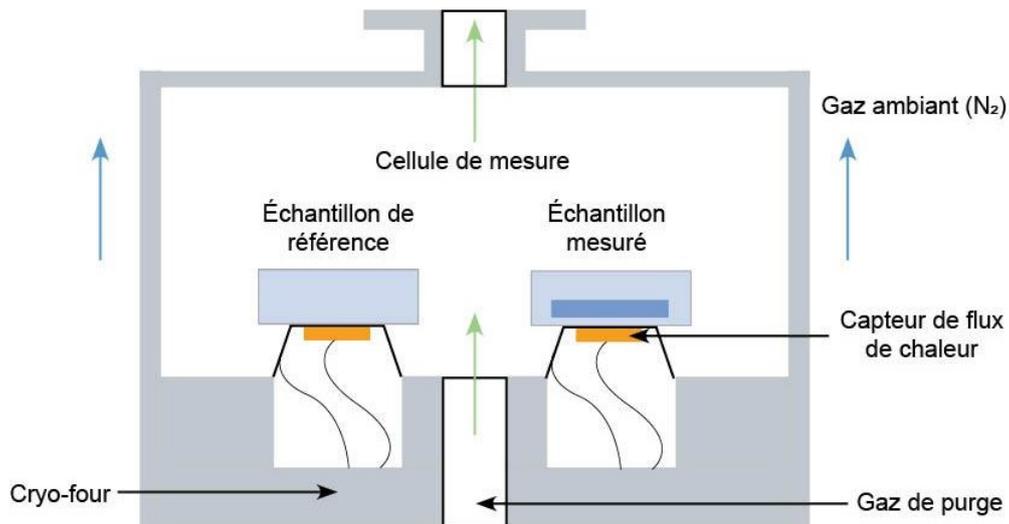


Figure 2.24 - Schéma d'un montage d'expérience de calorimétrie différentielle à balayage. Adapté de [Obm2017].

3.4. PPMS

Le PPMS ("*Physical Property Measurement System*"), développé par *Quantum Design* est un cryostat couplé à un système de mesure automatisé. Ce système permet d'effectuer très rapidement de nombreuses mesures selon les options installées.

Celui de l'Institut Néel (Figure 2.25) possède les options permettant de mesurer entre autre la résistivité électrique et la chaleur spécifique. Des porte-échantillons spécifiques sont dédiés à chaque type de mesure, ce qui simplifie les préparatifs. Une bobine supraconductrice permet d'atteindre des champs jusqu'à $\pm 9T$. Pour les mesures standards par pompage sur le bain d'hélium liquide la température minimale est de $1.8K$. En utilisant une canne à 3He il est possible d'atteindre des températures inférieures à $0.4K$. Les principaux avantages de ce dispositif sont la faible consommation en liquides cryogéniques (hélium et azote liquide) du fait d'un cryostat très bien conçu et la rapidité des mesures par optimisation du système de régulation thermique et des montées ou descentes en champ magnétique.

La sensibilité de détection du courant électrique est de $1nV$ à la fréquence de $1kHz$, et la précision de la capacité calorifique est de l'ordre de $10nJ/K$ à la température de $2K$ par exemple.



Figure 2.25 - PPMS de l'Institut Néel.

3.5. Mesures de transport électrique. Méthode 4-fils

Pour les mesures de résistivité électrique, nous avons utilisé la méthode 4-fils, c'est-à-dire que quatre points de contact sont disposés sur les échantillons. Cette configuration permet d'éliminer les résistances de contact parasites des fils de mesures (Figure 2.26).

Deux contacts métalliques aux extrémités des échantillons parallélépipédiques permettent l'injection d'un courant électrique I . La tension ΔV est, quant à elle, mesurée entre les deux autres contacts, distants d'une longueur l .

Le courant DC, de quelques milli-ampères, est obtenu via un générateur *Keithley 2602* et le voltage est lui mesuré grâce à un multimètre *Agilent 34970A*. Un courant positif puis négatif est injecté pour éliminer la composante thermoélectrique de l'échantillon et des fils de mesure.

La plupart des contacts ont été effectués par soudage d'alliage à base d'étain directement sur l'échantillon parallélépipédique.

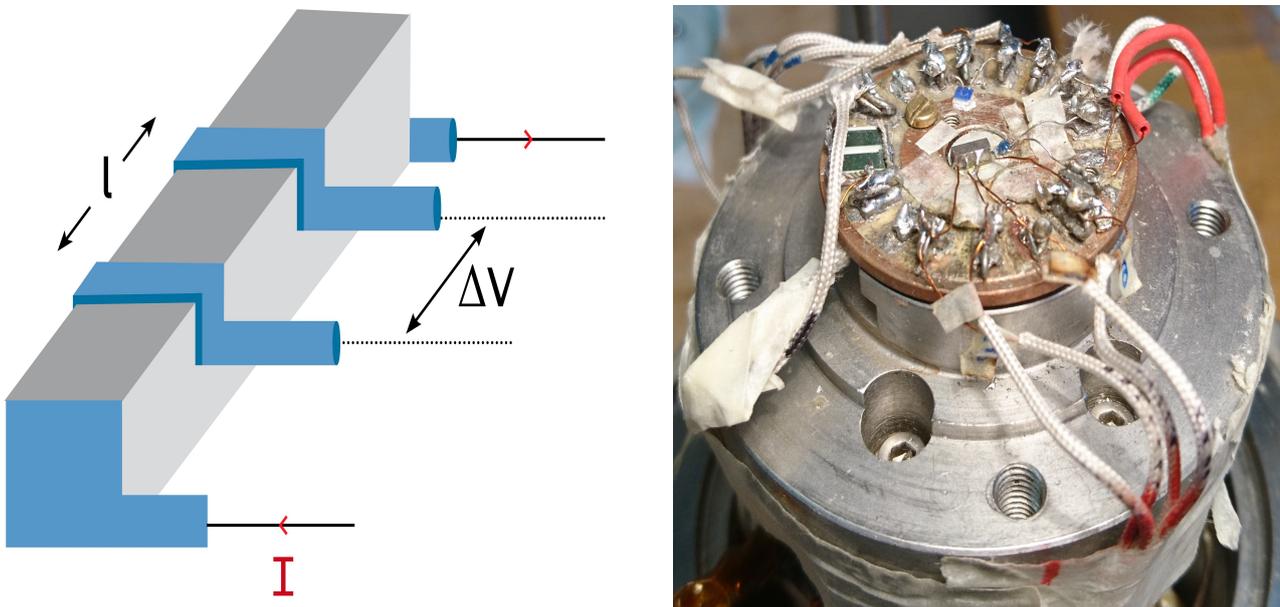


Figure 2.26 - a) Schéma représentant le principe d'une mesure de la résistivité électrique dans une configuration 4-fils sur un échantillon parallélépipédique. b) Photo du porte échantillon du dispositif de mesure de résistivité unique sous contrainte uniaxiale.

En appliquant la loi d'Ohm et en tenant compte des dimensions géométriques (l distance entre contacts de tension et s la section de l'échantillon) la résistivité électrique ρ est calculée.

$$\rho = \frac{\Delta V s}{I l} \quad (28)$$

Les paramètres longueur l et section s de l'échantillon pouvant être responsables d'erreur expérimentale, il est important de façonner les échantillons de manière à ce que la section reste constante le long de l'échantillon et que ses faces soient parallèles deux à deux.

3.6. Granulométrie

La distribution de la taille des particules dans un matériau est un paramètre très important. Il influence les propriétés électriques, thermiques, mécaniques et la réactivité chimique. Afin de déterminer la taille des particules, plusieurs méthodes existent : le tamisage, la sédimentation, le compteur de particules, la microscopie et la granulométrie laser par diffraction et diffusion. Cette dernière est devenue une référence pour la caractérisation particulaire car elle donne de manière rapide, la distribution de la taille des particules dans un échantillon. Le granulomètre a été utilisé pour les poudres obtenues après broyage nécessaire aux caractérisations sur *D1B@ILL* et *3T2@LLB*.

La technique de la granulométrie laser utilise l'angle de déviation de la lumière qui est inversement proportionnel à la taille de la particule. La théorie qui décrit le phénomène de la diffusion, la diffraction et l'absorption de la lumière dans cette méthode est le modèle de Mie. Il considère les particules comme étant sphériques (modélisation en 3D des particules) contrairement au modèle de Fraunhofer qui préconise l'utilisation de l'aire projetée. Le modèle de Mie prend en compte les phénomènes de réfraction et d'absorption des particules et du dispersant liquide utilisé et permet ainsi de quantifier la présence des particules submicroniques dans l'échantillon.

L'instrument utilisé pour les expériences est un *Malvern Mastersizer 2000* (Figure 2.27). Il possède les caractéristiques suivantes :

- Intervalle de tailles mesurées 0.02 - 2000 μm
- Modèle théorique : diffusion de Mie
- Source laser : lumière rouge (laser He-Ne), lumière bleue (diode laser)
- Détection par diodes photosensibles : lumière orange - diffusion avant, latéral et rétrodiffusion, lumière bleue - diffusion grand angle et rétrodiffusion
- Passage en voie sèche ou en voie liquide : la voie liquide offre la possibilité de suivre la poudre en dispersion ou en floculation. Dans notre cas, c'est la voie liquide qui a été utilisée (éthanol).



Figure 2.27 - Granulomètre *Malvern Mastersizer 2000*.

Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, les procédés d'élaboration ainsi que les techniques expérimentales utilisés lors des différents travaux menés sur les échantillons de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ sont présentés.

La synthèse par méthode de Bridgman permettant de produire de gros volumes de monocristaux est d'abord décrite. Les étapes de mise en forme des échantillons telles que découpe, polissage et orientation cristallographique sont présentées. Ces étapes sont cruciales pour les expériences sous champ magnétique et sous contrainte uniaxiale.

Les principes d'une expérience de diffraction permettant de sonder les propriétés microscopiques des matériaux possédant des transformations de phase sont ensuite présentés. La production de rayons X et de neutrons est explicitée et les inconvénients et avantages de chaque technique sont abordés. Les différents spectromètres utilisés lors des études menées sont également décrits techniquement dans ce chapitre.

Le formalisme de la méthode de Rietveld, permettant d'affiner des structures cristallographiques, est ensuite décrit. Les profils de raie expérimentaux utilisés le plus souvent sont présentés et les arguments afin de déterminer la qualité d'un affinement expérimental sont listés. Le but étant principalement d'expliquer la méthode adoptée afin de comprendre le rôle des paramètres présentés.

Les dispositifs de caractérisation des propriétés physiques sont présentés. En particulier, un dispositif de mesures expérimentales de déformation et de résistivité électrique en fonction de la température sous champ magnétique et contrainte uniaxiale couplés est détaillé. La cinétique et la stabilité de la température étant des facteurs très importants lors des mesures, un long travail a été effectué afin d'améliorer le contrôle de la régulation thermique et l'asservissement des échangeurs des deux parties du dispositif. Nous donnons ainsi les avantages de cette installation, qui est innovante pour des mesures simultanées des propriétés fonctionnelles, par rapport à celles trouvées dans la littérature. Les principaux avantages sont la limitation du gradient de température sur l'échantillon grâce à la présence de deux échangeurs thermiques, le contrôle de la contrainte appliquée quelque soit la température, et la mesure directe de la température de l'échantillon.

Les différents appareils de mesures d'aimantation, de capacité calorifique, de résistivité et de granulométrie sont décrits. Le magnétomètre à extraction basse température de l'Institut Néel est présenté ainsi que le principe d'une mesure de calorimétrie différentielle à balayage. Le PPMS permettant des mesures de résistivité sur de larges plages de température est présenté ainsi que le granulomètre ayant permis de quantifier la taille des poudres de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ que nous avons étudiées.

Références

- [3T2@LLB] **Laboratoire Léon Brillouin website** *3T2 beamline website, Instrument layout, 3T2 beamline website, online ; accessed on September-2019.*
- [Alj2011] **M. Aljerf** *Propriétés mécaniques des verres métalliques. Mise en forme et applications, (2011), Thèse de doctorat, Université de Grenoble.*
- [Aru2005] **S. Arumugam et al.** *A simple uniaxial pressure device for electrical resistivity measurements : Suitable for closed cycle refrigerator system, (2005), Review of Scientific Instruments 76, 083904.*
- [Bor2003] **H. Börner et al.** *Neutron Data Booklet, (2003), ILL neutrons for science, ocp science, second edition.*
- [Bru2015] **N. M. Bruno et al.** *High-field magneto-thermo-mechanical testing system for characterizing multiferroic bulk alloys, (2015), Rev Sci Instrum. 2015 Nov;86(11):113902.*
- [Cag1958] **C. Caglioti et al.** *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, (1958), Nuclear Instruments Volume 3, Issue 4, October 1958, Pages 223-228.*
- [Coo1913] **W. D. Coolidge** *A Powerful Röntgen Ray Tube with a Pure Electron Discharge, (1913), Phys. Rev. 2, 409 – Published 1 December 1913.*
- [Cou2004] **P. Courtois et al.** *Production of copper and Heusler alloy Cu_2MnAl mosaic single crystals for neutron monochromators, (2004), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 529(1–3 SPEC. ISS.), 157–161.*
- [CYCLOPS@ILL] **ILL Neutrons for society** *CYCLOPS beamline website, Instrument layout, CYCLOPS beamline website, online ; accessed on September-2019.*
- [D10@ILL] **ILL Neutrons for society** *D10 beamline website, Instrument layout, D10 beamline website, online ; accessed on September-2019.*
- [D1B@ILL] **ILL Neutrons for society** *D1B beamline website, Instrument layout, D1B beamline website, online ; accessed on September-2019.*
- [Deb1913] **P. Debye** *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung, (1913), Annalen des Physik.*
- [Ech2002] **Y. Echizen et al.** *Electrical resistivity of $CeNiSn$ under uniaxial and hydrostatic pressures, (2002), Journal of Physics: Condensed Matter, Volume 14, Number 20.*
- [Gej1999] **F. Gejima et al.** *Magnetic Transformation of Ni_2AlMn Heusler-Type Shape Memory Alloys, (1999), Metall and Mat Trans A (1999) 30: 2721.*
- [Gra2011] **P. Gravereau** *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, 3rd cycle, (2011), Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. 2011, pp.209. ffcel-00671294*
- [ILL2018] **ILL Neutrons for society website** *Rapport annuel réacteur haut flux institut Laue-Langevin, (2018), Rapport transparence et sécurité nucléaire.*
- [Jay1967] **A. Jayaraman et al.** *Hydrostatic and Uniaxial Pressure Generation using Teflon Cell Container in Conventional Piston-Cylinder Device, (1967), Review of Scientific Instruments 38, 44.*

- [Loi2011] **M. Loire** *Étude de composés magnétoélectriques et multiferroïques - Langasites au fer et thiophosphate de manganèse MnPS₃*, (2011), *Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes*.
- [Lov1984] **S.W. Lovesey** *Theory of Neutron Scattering from Condensed Mater*, volume I and volume II, (1984), *Oxford Science Publications*.
- [NeuTHZ] **ETH Zurich website** *ETH Zurich, Department of Physics, Laboratory for Solid State Physics, Neutron Scattering and Magnetism, Ressources of NSM group of ETH Zurich website*.
- [Nin1996] **Z. Ning et al.** *Large Piezoresistance and Pressure-Induced Change in Electric Properties in Perovskite-like La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃*, (1996), *Chin. Phys. Lett.* **13**, 870.
- [Obm2017] **H. Oßmer et al.** *Elastocaloric Microcooling*, (2017), *Hochschulschrift, Institut für Mikrostrukturtechnik*.
- [OrEx@ILL] **ILL Neutrons for society** *OrientExpress beamline website, Instrument layout, OrientExpress beamline website, online ; accessed on September-2019*.
- [Oul2011] **B. Ouladdiaf et al.** *CYCLOPS - a reciprocal space explorer based on CCD detectors*, (2011), *J. Appl. Cryst.* (2011). **44**, 392-397.
- [OxMova@CDHL] **Centre de diffractométrie Henri Longchambon website** *Oxford Xcalibur Mova beamline website, Instrument layout, Oxford Xcalibur Mova beamline website, online ; accessed on September-2019*.
- [Por2014] **L. Porcar et al.** *Irreversibility of the martensitic transformation in Ni-Mn-In single crystal studied by resistivity under pressure and in situ optical observations*, (2014), *Appl. Phys. Lett.* **105**, 151907.
- [Por2017] **L. Porcar et al.** *Austenite avalanche evidenced by uniaxial stress in Ni-Mn-In Heusler single crystal*, (2017), *Acta Materialia Volume 141, December 2017, Pages 83-91*.
- [Rie1969] **H. M. Rietveld** *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, (1969), *J. Appl. Cryst.* (1969). **2**, 65-71.
- [Rod1993] **J. Rodríguez-Carvajal** *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, (1993), *Physica B: Condensed Matter Volume 192, Issues 1-2, October 1993, Pages 55-69*.
- [Ron1898] **W. C. Röntgen** *Ueber eine neue Art von Strahlen*, (1898), *Reproduction in Annalen der Physik und Chemie*, **64**, 1898, p. 1.
- [Rus2013] **J. Ruste** *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, (2013), *Techniques de l'ingénieur*.
- [Vil2007] **A. Villaume et al.** *Lüders bands in coated conductors : an in situ strain and transport magneto-optical investigation*, (2007), *Supercond. Sci. Technol.* **20** 1019.
- [Wal1923] **Von Ivar Waller** *Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen*, (1923), *Zeitschrift für Physik* **December 1923, Volume 17, Issue 1, pp 398-408.**

Chapitre III : Étude aux rayons X et aux neutrons de la transformation martensitique d'échantillons $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

Introduction

L'objectif de ce chapitre axé sur une étude aux neutrons est de mieux comprendre la structure martensitique de ces alliages magnétiques à mémoire de forme de type Ni-Mn-In qui reste à ce jour très controversée. En outre, pour mieux appréhender les mécanismes des propriétés fonctionnelles ou physiques engendrées par la transition de phase, il nous a paru essentiel d'effectuer cette étude aux neutrons sous différents paramètres extérieurs tels que champ magnétique et contrainte mécanique.

Pour cette analyse, nous avons choisi l'échantillon de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ car il a été largement étudié en mesure de transport et en effet élastocalorique dans les **Chapitres IV et V**. De plus, les phénomènes de blocage de la phase austénitique obtenus sous champ magnétique sur cette composition sont encore mal compris et méritent d'être étudiés d'un point de vue structural.

Après avoir présenté les températures de transformation et l'état magnétique des alliages et des cristaux étudiés dans ce chapitre, les structures des phases austénite, haute température, et martensite, basse température, sont analysées au moyen de différentes campagnes de mesures de rayons X ou de neutrons. La structure de la martensite est décrite comme une structure maclée et modulée et nous étudions en particulier la pertinence du vecteur de modulation \vec{q} de la structure basse température martensitique. Nous mettons en évidence l'influence de la préparation des échantillons étudiés sur ce vecteur de modulation. Ce point est essentiel car les vecteurs de modulation et donc des structures peuvent être variables selon les modes de préparation utilisés pour les mesures physiques.

Dans un second temps, nous suivons l'évolution de la fraction de phase martensitique en fonction de la température. Cette étude est réalisée sur des poudres en utilisant la méthode de Rietveld décrite au **Chapitre II** et sur monocristal à partir des diffractogrammes enregistrés sur *CYCLOPS@ILL*. Pour cette dernière la procédure de traitement des pics de Bragg et de leurs satellites obtenus sur les diffractogrammes en fonction de la température est exposée. Les résultats obtenus sont ensuite comparés aux valeurs macroscopiques mesurées en aimantation.

Finalement l'influence de paramètres extérieurs tels que champ magnétique H et contrainte uniaxiale σ sur la transformation de phase est étudiée. Pour ce faire, une cellule de contrainte uniaxiale a été spécialement développée pour l'étude d'échantillons monocristallins sur *CYCLOPS@ILL*. Le comportement microscopique est comparé aux mesures macroscopiques de résistivité électrique et d'aimantation d'un point de vue des températures de transformation et des phénomènes de blocages de transformation.

Chapitre III : Étude aux rayons X et aux neutrons de la transformation martensitique d'échantillons $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	85
Introduction	85
1. Températures de transformation d'échantillons de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ par mesures d'aimantation	87
2. Détermination des structures cristallographiques des phases austénite et martensite d'un échantillon de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	89
2.1. Affinement des structures cristallographiques $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	89
2.2. Vecteur de modulation de la phase martensitique - Influence de la préparation des échantillons	91
2.2.a. Vecteur de modulation déterminé sur poudres de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ de diamètre 30 μm (mesures <i>D1B@ILL</i>)	93
2.2.b. Vecteur de modulation déterminé sur un échantillon monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ réduit à une taille de 100 μm (mesures <i>Oxford Xcalibur Mova@CDHL</i>)	94
2.2.c. Vecteur de modulation déterminé sur un échantillon monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ de 5 mm^3 (mesures sur <i>CYCLOPS@ILL</i>)	96
2.2.d. Discussion sur l'influence de la préparation des échantillons sur le vecteur de modulation	97
3. Évolution de la fraction martensitique en fonction de la température	99
3.1. Étude des poudres sur diffractomètre 2 axes <i>D1B@ILL</i>	99
3.2. Étude des monocristaux sur <i>CYCLOPS@ILL</i>	101
3.2.a. Procédure de traitement des données expérimentales	101
3.2.b. Résultats	105
4. Influence de contraintes extérieures sur la transformation martensite-austénite	107
4.1. Étude de la transformation de phase sous contrainte uniaxiale σ sur un composé monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ - Étude sur <i>CYCLOPS@ILL</i>	107
4.2. Effet de la contrainte uniaxiale σ sur la formation des variants martensitiques dans un composé monocristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ - Étude sur <i>D10@ILL</i>	110
4.3. Étude de la transformation de phase sous champ magnétique H sur un composé polycristallin de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	113
4.3.a. Étude sur <i>D1B@ILL</i>	113
4.3.b. Étude sur <i>D10@ILL</i>	116
Conclusion	117
Références	118

1. Températures de transformation d'échantillons de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ par mesures d'aimantation

Avant l'étude aux neutrons, des mesures d'aimantation nous ont permis d'obtenir les températures de transformation et d'étudier la transformation structurale sous différentes valeurs de champ magnétique. Ces caractérisations magnétiques ont été effectuées sur deux échantillons respectivement polycristallin et monocristallin.

Il est courant que dans ces matériaux de type Ni-Mn-In, la transformation structurale austénite-martensitique s'accompagne d'un changement de l'état magnétique. Lors de la décroissance en température une décroissance de l'aimantation s'opère. Cette chute de l'aimantation est même présente pour des valeurs de champ magnétique appliquées de l'ordre de plusieurs teslas.

Cette différence d'aimantation peut être attribuée au fait que, dans les alliages Heusler à base de Mn, les moments magnétiques sont principalement localisés sur les atomes de Mn et l'interaction d'échange dépend fortement de la distance Mn-Mn. Toute variation de la distance causée par un changement de structure cristallographique va donc modifier l'intensité des interactions, ce qui entraîne des échanges magnétiques différents dans chacune des phases.

L'échantillon polycristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ a été mesuré pour différents champs magnétiques H de $1T$, $3T$, $5T$ et $7T$ (Figure 3.1) en utilisant le magnétomètre $BS2@IN$. Ces mesures ont été effectuées en *Zero Field Cooled (ZFC)* et *Field Cooled (FC)*.

Nous pouvons déterminer par la méthode des tangentes les températures de transformation de phase à $1T$ comme étant $M_s = 220K$, $M_f = 170K$, $A_s = 180K$, $A_f = 232K$.

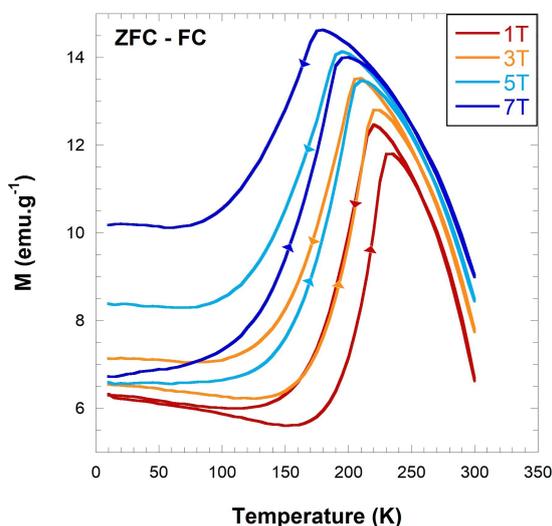


Figure 3.1 - Mesure de l'aimantation d'un polycristal de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ pour quatre valeurs de champ magnétique différentes en *ZFC* et *FC*. L'aimantation à basse température augmente de manière importante avec le champ magnétique en *FC* et un effet significatif du champ est observé sur la largeur de l'hystérésis et sur les températures de transformation.

Une mesure similaire a été effectuée sur un monocristal de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ sous différents champs magnétiques H de $1T$, $3T$, $5T$ et $7T$ (Figure 3.2) appliqué selon la direction $\langle 110 \rangle$. L'identification des températures de transformation à $1T$ donne $M_s = 180K$, $M_f = 120K$, $A_s = 135K$, $A_f = 200K$.

En *FC*, nous observons le phénomène de blocage "*austenite arrest*" par l'application de fort champ magnétique sur l'échantillon décrit au **Chapitre I.2.3**. Nous estimons un blocage de 55% pour $7T$ de la phase austénite.

La température de Curie est de $298K$ pour les deux échantillons polycristallin et monocristallin. Les différences de température de transformation obtenues entre le polycristal et le monocristal sont liées aux défauts chimiques du polycristal entraînant des contraintes internes locales qui conduisent à des températures de transformation plus élevées.

Les aimantations des échantillons polycristallin et monocristallin sont comparables mais le cycle hystérétique en température est plus étroit pour le monocristal. Les tem-

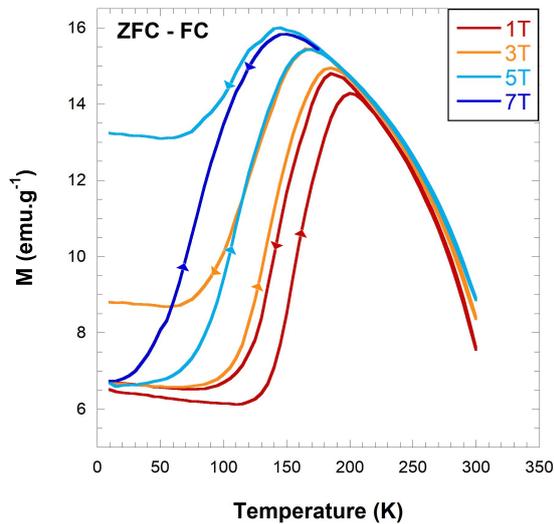


Figure 3.2 - Mesure de l'aimantation d'un monocristal de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ pour quatre valeurs de champ magnétique différentes en *ZFC* et *FC*. En comparaison avec le polycristal, le cycle d'hystérésis est plus étroit et les températures de transformation sont de $M_s = 180K$, $M_f = 120K$, $A_s = 135K$, $A_f = 200K$. La courbe en *FC* à 7T n'est pas représentée.

pératures de transformation et de Curie sont en accord avec le diagramme de [Ito2007] représentant les températures de transformation en fonction de la composition et de la concentration atomique en électrons e/a .

2. Détermination des structures cristallographiques des phases austénite et martensite d'un échantillon de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

2.1. Affinement des structures cristallographiques $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

Dans un premier temps, l'échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ a été broyé dans un mortier en agate. La taille moyenne du diamètre des poudres, obtenues après broyage et tamisage, par mesure de granulométrie est de l'ordre de $30\ \mu m$ (voir Figure 3.3).

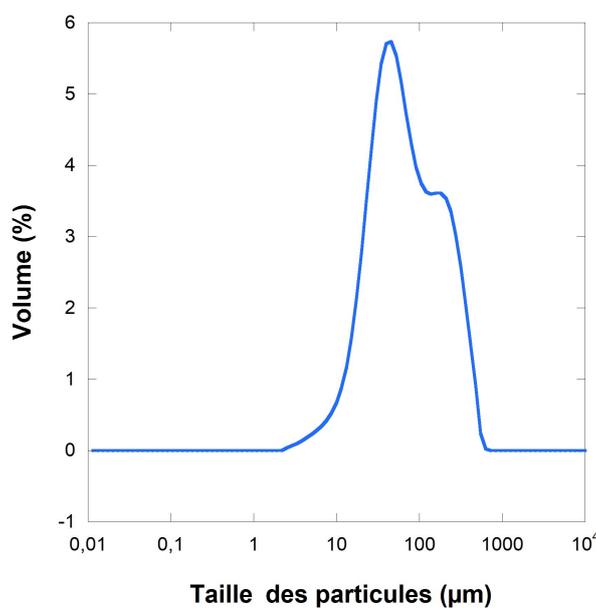


Figure 3.3 - Courbe de granulométrie enregistrée sur des poudres broyées au mortier présentant un diamètre majoritairement autour de $30\ \mu m$.

L'approche générale consiste à étudier les diffractogrammes de poudres du matériau afin de déterminer le groupe d'espace de la structure cristallographique haute température (austénite) et basse température (martensite), ainsi qu'indexer les pics de Bragg du cliché. Pour cela nous utilisons deux diffractomètres différents, $D1B@ILL$ un instrument CRG à haut flux de l'ILL, et $3T2$ un diffractomètre à haute résolution du LLB afin de confirmer les résultats et d'éviter tout doute instrumental.

Le cliché de diffraction neutronique $D1B@ILL$ sur poudre en Figure 3.4 obtenu à température ambiante, de 10 jusqu'à 50° , présente cinq pics de Bragg intenses pouvant être indexés avec une maille de type cubique à face centrée $L2_1$ et un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. En utilisant la méthode Rietveld avec le programme FullProf [Rod1993] [Rie1969], les paramètres de maille obtenus sont les suivants $a = b = c = 5.96(3)\text{\AA}$. Ces paramètres sont en parfait accord avec les valeurs trouvées pour la phase austénite dans la littérature.

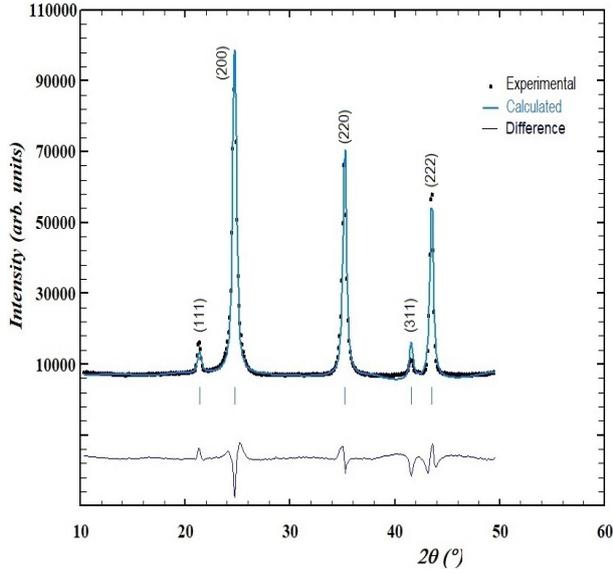


Figure 3.4 - Cliché de diffraction de poudre à 300K entre 10 et 50° d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ enregistré sur le spectromètre D1B@ILL.

La phase austénitique a pu être indexée avec une structure cristallographique $Fm\bar{3}m$.

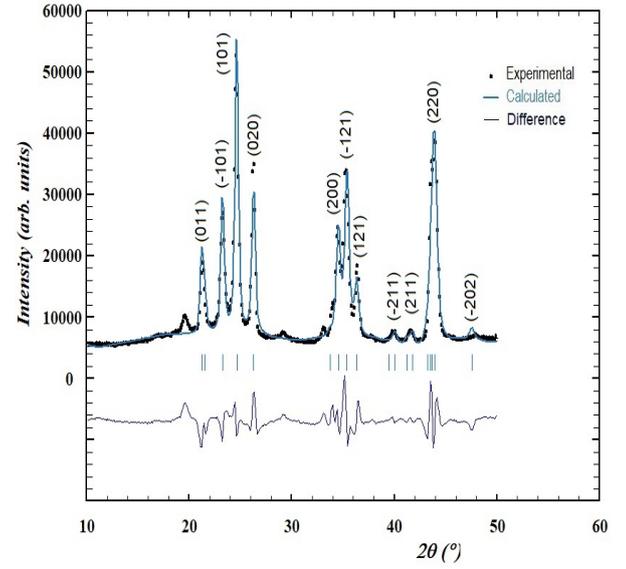


Figure 3.5 - Cliché de diffraction de poudre à 50K entre 10 et 50° d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ enregistré sur le spectromètre D1B@ILL.

La structure moyenne de la martensite a été indexée avec une structure monoclinique $I2/m$.

Tableau 3.1 - Paramètres de maille et groupe d'espace des phases haute (austénite) et basse température (martensite) d'un composé de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. Les résultats cristallographiques sur deux spectromètres différents et deux échantillons différents sont en accord.

Échantillons (Instrument)	T(K)	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)
$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ (D1B)	300	$Fm\bar{3}m$	5.96(3)	5.96(3)	5.96(3)	90
$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ (D1B)	50	$I2/m$	4.33(1)	5.65(4)	4.41(7)	93.29(1)
$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ (3T2)	300	$Fm\bar{3}m$	6.01(0)	6.01(0)	6.01(0)	90
$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ (3T2)	50	$I2/m$	4.39(4)	5.63(1)	4.33(1)	93.04(8)

La Figure 3.5 présente le cliché de diffraction neutronique à 50K de la phase martensitique, indexée à partir d'une structure monoclinique [Yan2015] avec le groupe d'espace $I2/m$. Les paramètres de maille obtenus et fournis dans le Tableau 3.1 sont les suivants $a = 4.33(1)\text{Å}$, $b = 5.65(4)\text{Å}$, $c = 4.41(7)\text{Å}$, $\beta = 93.29(1)^\circ$. On constate sur ce diffractogramme que certains pics peu intenses (situés par exemple vers $2\theta \simeq 20^\circ$ et $2\theta \simeq 29^\circ$) ne sont pas indexés avec une structure monoclinique de groupe d'espace $I2/m$.

Les paramètres de maille des phases austénite et martensite obtenus avec le diffractomètre 3T2@LLB sont proches de ceux obtenus avec D1B@ILL (Tableau 3.1).

La transformation de phase de l'austénite vers la phase martensite se produit de manière displacive, c'est-à-dire que les positions atomiques relatives des différents éléments

sont maintenues. Par conséquent, la structure cristalline et l'occupation atomique de l'austénite mère peuvent être utilisées comme modèle initial pour déterminer la structure cristalline de la martensite produite (voir **Chapitre I.4**). Ce postulat simplifie grandement le processus de détermination de la structure de la martensite. La description atomique de la structure martensitique est fournie dans le Tableau 3.2. De par la stœchiométrie des poudres monocristallines de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$, nous avons ajouté un atome de manganèse secondaire afin d'exprimer la forte probabilité de substitution existante entre les sites d'indium (In) et de manganèse (Mn).

L'angle β présente deux valeurs possibles $\beta > 90^\circ$ ou $\beta < 90^\circ$, qui représentent la permutation possible entre les axes a et c choisis pour la description monoclinique. Par la suite, et par convention, nous avons choisi la valeur conventionnelle $\beta > 90^\circ$ afin de représenter la maille unitaire monoclinique de la martensite.

Tableau 3.2 - **Description atomique de la structure martensite de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ utilisée lors de l'affinement par la méthode de Rietveld.**

Atome	Site	Vibration atomique U_{iso}	Occupation
Ni	(1/4, 1/4, 1/4)	0.0319(3)	0.5000(5)
Mn_1	(1/2, 1/2, 1/2)	0.0319(3)	0.2499(4)
In	(0, 0, 0)	0.0319(3)	0.1549(2)
Mn_2	(0, 0, 0)	0.0319(3)	0.0950(5)

2.2. Vecteur de modulation de la phase martensitique - Influence de la préparation des échantillons

La comparaison des diffractogrammes haute et basse températures nous présente un éclatement du pic de Bragg principal de la phase austénite $(200)_{cubique}$ en différents pics moins intenses de la phase martensitique (011) , (-101) , (101) , (020) , (110) lié à la descente en symétrie de la phase cubique vers la phase monoclinique. La structure à basse température du $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ est maclée à cause de la baisse en symétrie ainsi que modulée, c'est-à-dire qu'il existe une a périodicité dans une ou plusieurs directions de l'espace réciproque. Le vecteur de modulation noté \vec{q} caractérise cette a périodicité. On définit un vecteur \vec{H} afin de décrire chaque réflexion de Bragg dans l'espace tel que $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}$ avec $\vec{q} = k_1\vec{a}^* + k_2\vec{b}^* + k_3\vec{c}^*$. Les axes \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* sont les axes de l'espace réciproque. Les réflexions de Bragg principales sont indexées $(hkl0)$ et les pics satellites associés sont indexés $(hklm)$.

Dans la littérature, il est possible de trouver différentes valeurs du vecteur de modulation [Rig2006], [Rig2007], [Rig2008], [Rig2009], [Rig2011], [Yan2015], avec $\vec{q} = 0.343(7)\vec{c}^*$ dans $Ni_2Mn_{1.44}In_{0.56}$ [Yan2015] ou encore $\vec{q} = 0.308\vec{c}^*$ dans $Ni_2Mn_{1.2}Ga_{0.8}$ [Rig2008] ainsi que [Bro2002]. La structure considérée dans l'étude faite par P.J. Brown est dite modulée $7M$. En partant de ces assertions, il est possible de réaliser, en considérant une description de l'espace en $(3 + 1)$ dimensions, un modèle $3D$ de la représentation approximante $7M$ consistant en une supermaille de 7 mailles unitaires empilées selon l'axe c .

Pour étudier le vecteur de modulation, plusieurs échantillons issus d'un même monocristal de départ de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ ont été analysés en utilisant des instruments

différents (*D1B@ILL*, *Oxford Xcalibur Mova@CDHL*, *CYCLOPS@ILL*) nécessitant une préparation et une mise en forme différente (poudres de diamètre $30\ \mu\text{m}$, monocristal de $100\ \mu\text{m}$, monocristal de $5\ \text{mm}^3$). L'influence de cette préparation des échantillons sur le vecteur de modulation obtenue est décrite dans les paragraphes qui suivent.

2.2.a. Vecteur de modulation déterminé sur poudres de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ de diamètre $30\ \mu\text{m}$ (mesures *D1B@ILL*)

La Figure 3.6 montre le cliché de diffraction de poudre à 50K d'un échantillon broyé au mortier avec des diamètres de grain de $30\ \mu\text{m}$ (voir Figure 3.3).

La signature de la modulation sur le cliché de diffraction est représentée par la présence des pics $(\bar{1}01)$, (101) , $(1\bar{2}\bar{1})$ et $(0\bar{3}\bar{1})$ situés respectivement à 19.92° , 29.42° , 33.35° et 41.83° (flèches jaunes). L'indexation de ces quatre pics n'est possible qu'à l'aide d'un vecteur de modulation $\vec{q} = 0.33\ \vec{c}^*$.

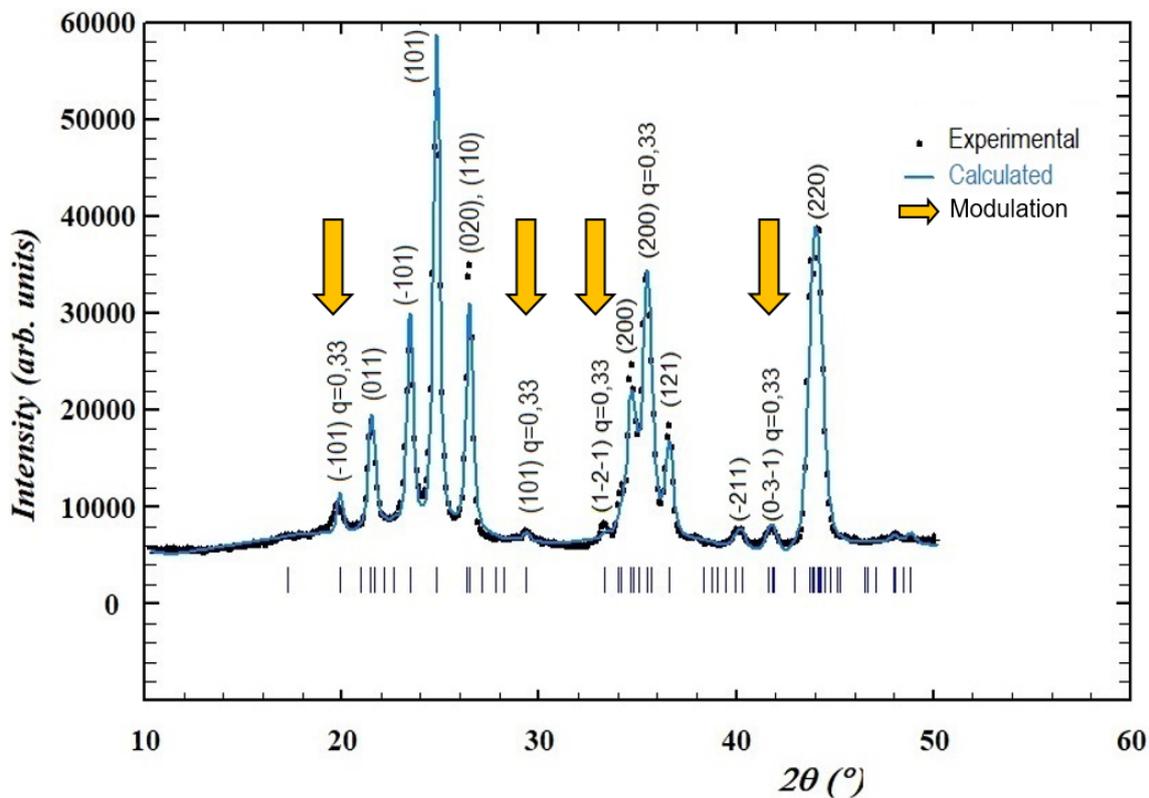


Figure 3.6 - Cliché de diffraction de poudre à 50K entre 10 et 50° d'un échantillon de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ broyé et enregistré sur le spectromètre *D1B@ILL*.

La phase martensitique a été indexée avec une super-structure monoclinique $I2/m(00\gamma)$ et un vecteur de modulation $\vec{q} = 0.33\ \vec{c}$.

Finalement, le groupe de super-espace s'écrit $I2/m(00\gamma)$. De plus, les spectres haute résolution nous permettent après affinement de conclure que $a \neq c$. L'absence de pics d'origine purement magnétique, indique également que la maille unitaire magnétique est la même que la maille de la structure nucléaire. Les deux axes $(110)_{\text{cubique}}$ et $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{cubique}}$ sont allongés monocliniquement pour devenir l'axe $a_{\text{monoclinique}}$ et l'axe $c_{\text{monoclinique}}$ respectivement, tandis que l'axe $(001)_{\text{cubique}}$ lui est contracté afin de devenir l'axe $b_{\text{monoclinique}}$ après la transformation martensitique (Figure 3.7).

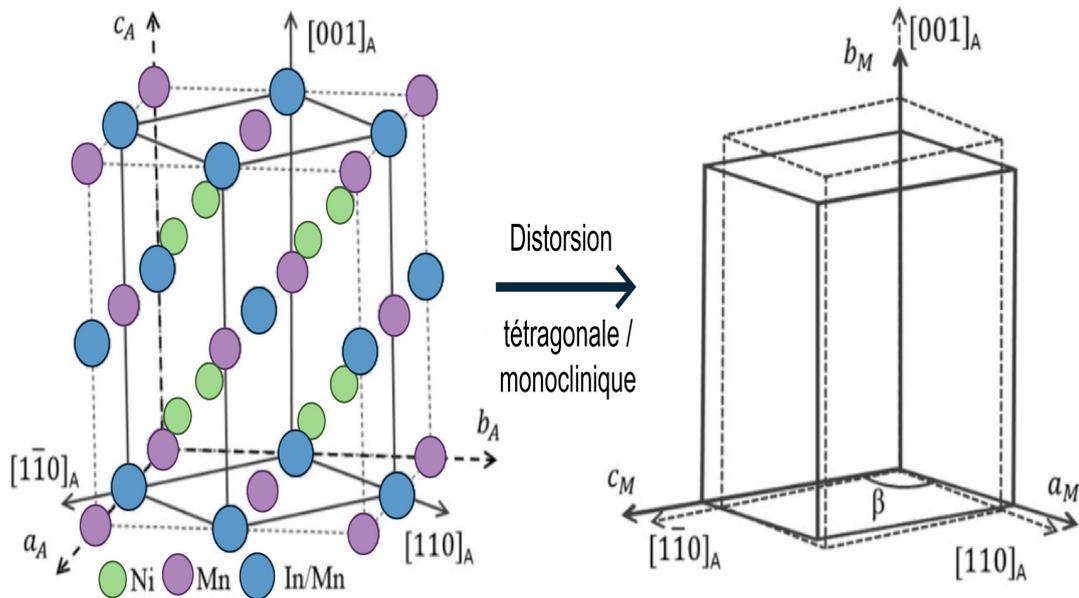


Figure 3.7 - Schéma représentant la distorsion de la représentation de la structure de l'austénite dans une phase tétragonale vers une structure monoclinique possédant un angle $\beta \neq 90^\circ$.

Les indices A et M correspondent à la phase austénite et martensite respectivement.

2.2.b. Vecteur de modulation déterminé sur un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ réduit à une taille de $100\mu m$ (mesures *OxfordXcaliburMova@CDHL*)

Au centre de diffractométrie Henri Longchambon de Lyon ont été menées des mesures de diffraction de rayons X sur un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallin mis en forme mécaniquement pour être sphérisé avec un diamètre de $100\mu m$. Cette taille de diamètre est comparable à celle du faisceau de rayons X. Avec cette approche, nous collectons une centaine d'images sur un détecteur 2D pour plusieurs positions angulaires de l'échantillon. À partir de ces mesures et en supposant un groupe d'espace cubique moyen, l'espace réciproque est construit à partir des images mesurées. Ensuite, l'extraction ou la reconstruction des plans dans l'espace réciproque permet de sonder la position des pics satellites par rapport à leur pic de Bragg respectif de la phase martensitique.

Les données récupérées sur cette expérience ont été traitées grâce au logiciel *Xcalibur*.

La Figure 3.8 - a) montre à $50K$ la reconstruction du plan réciproque (010) et (001). Le profil en intensité du pic noté 4 a été tracé en Figure 3.8 - b) permettant de représenter sa position en θ , tandis qu'un zoom de ce même pic est représenté en Figure 3.8 - c) sur l'axe de l'espace réciproque b^* . Nous pouvons estimer un vecteur de modulation de $\vec{q} = 0.14\vec{b}^*$ correspondant à la distance entre pic de Bragg et pics satellites.

Nous constatons que le maillage (présence des trois domaines de macles) est non visible sur ces clichés. Nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : il est probable qu'il y ait eu démaillage au sein du matériau et ainsi nous n'observons ici qu'une seule macle localement (un pic de Bragg et ses deux satellites associés représentant un domaine). En effet, nous avons pu sonder différents pics de Bragg dont les indices sont répertoriés dans le tableau en Figure 3.8 - a). Il est également possible que, de part la résolution de l'instrument, il ne soit pas possible de distinguer les macles au sein même des pics de Bragg que nous sondons.

Le profil d'intensité d'un pic de Bragg a pu être tracé le long de l'axe b^* , et permet de mettre en évidence le pic principal gaussien lié à la métrique de référence. Situés à ± 0.14 , deux pics

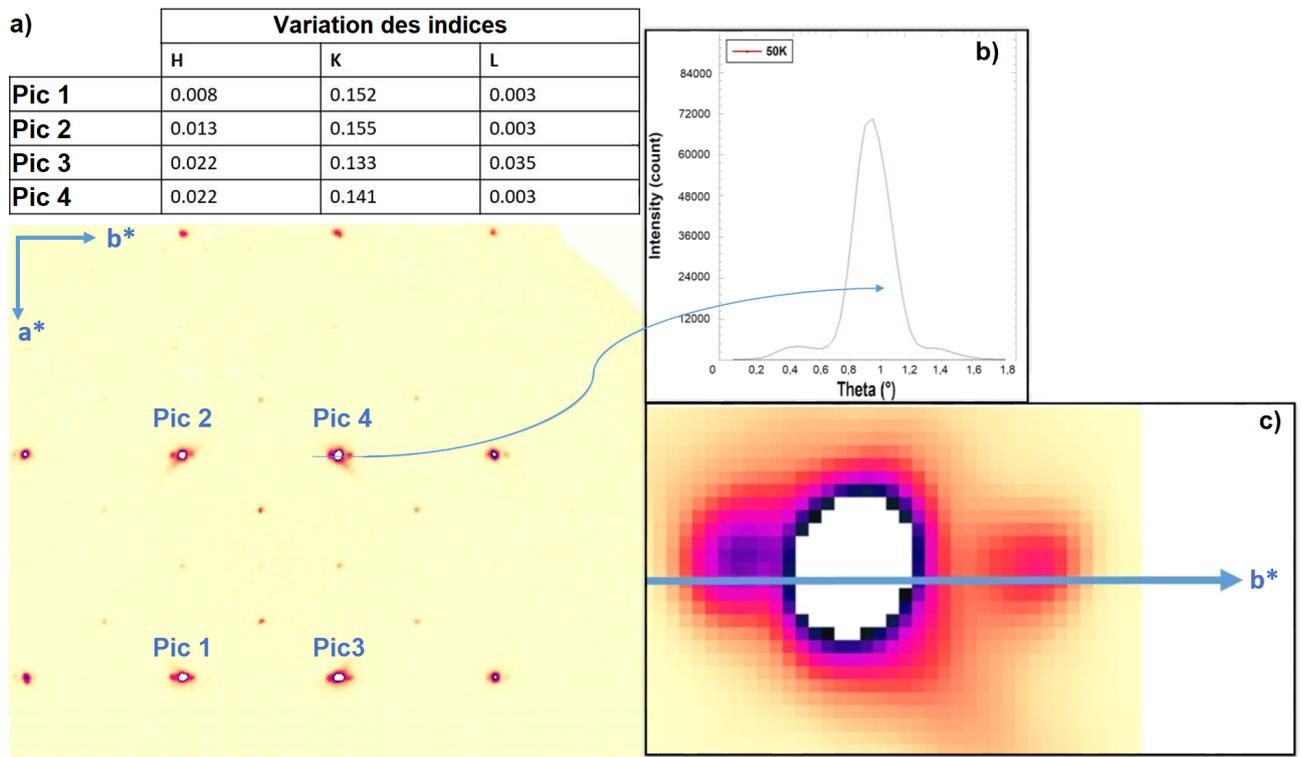


Figure 3.8 - a) Cliché de diffraction dans l'espace réciproque d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ broyé et réduit à la taille de $100\mu m$.

b) Profil d'intensité du pic de Bragg 4 et de ses satellites associés.

c) Zoom du pic de Bragg 4 présentant une variation d'indice $k=0.141$ avec ses satellites sur l'axe b^* .

satellites peu intenses indiquent que la structure basse température sondée de la martensite est modulée.

L'écart (d'une valeur entière) des indices h et l des pics expérimentaux provient de la matrice d'orientation qui n'est pas idéale et de la reconstruction numérique des plans de diffraction qu'elle biaise.

2.2.c. Vecteur de modulation déterminé sur un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ de $5mm^3$ (mesures sur CYCLOPS@ILL)

CYCLOPS@ILL est un outil particulièrement intéressant permettant d'obtenir des clichés Laue d'échantillons pré-orientés (comme décrit en **Chapitre II.1.3**). Un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ de $5mm^3$ a été étudié avec ce dispositif. Un balayage en température a été réalisé de $300K$ à $50K$ avec un faisceau incident le long de l'axe $a_{cubique}$ de l'échantillon monté lui-même sur un porte échantillon en vanadium dans un cryostat orange standard.

Grâce à un ensemble de détecteurs ultra larges, décrits au **Chapitre II.2.5**, il est possible de sonder tout l'espace réciproque d'un échantillon. Ensuite, le cliché Laue permet une exploration rapide et précise de cet espace en fonction de la température. L'objectif n'a pas été axé sur l'affinement des paramètres de maille de la structure mais plutôt sur l'étude du réseau réciproque pour déterminer le vecteur de modulation.

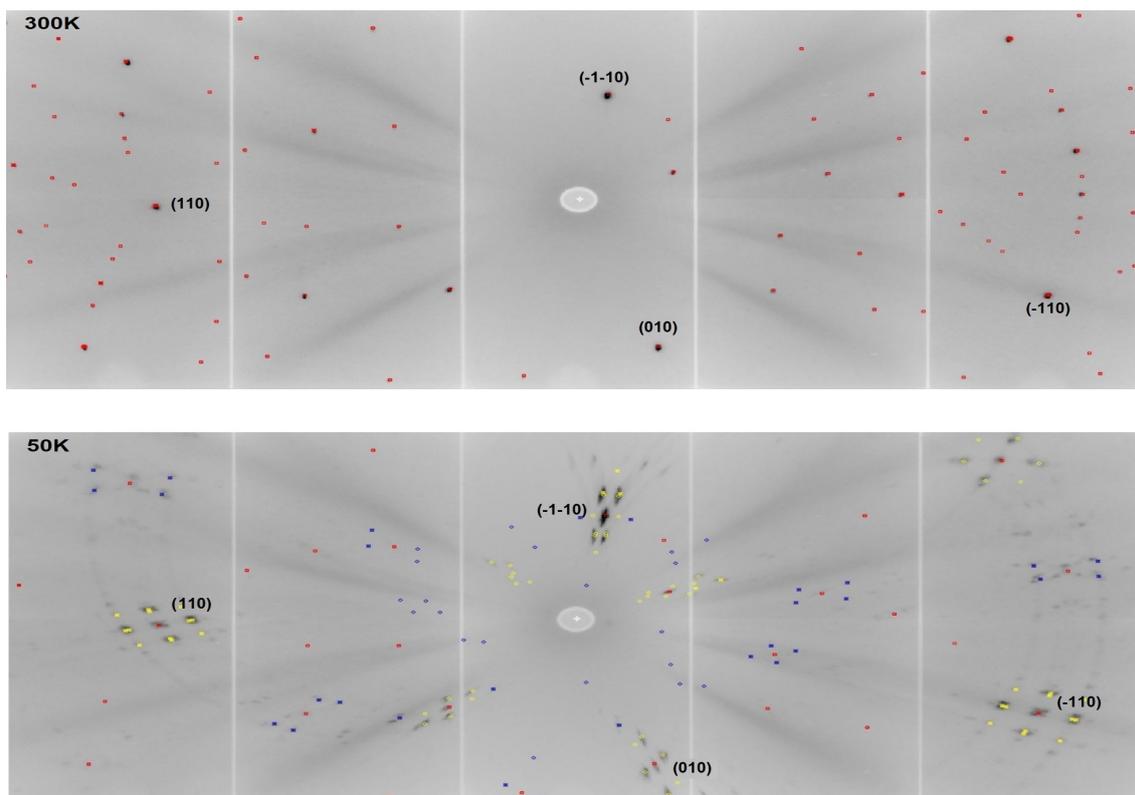


Figure 3.9 - Clichés Laue de CYCLOPS@ILL à différentes températures et indexation de pics particuliers. En haut - image CYCLOPS à $300K$ de la phase austénite du $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ indexé en $I4/mmm$ (points rouge). En bas - image CYCLOPS à $50K$ de la phase martensite du $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ indexée en $I4/mmm$ avec un vecteur de modulation de $q = \pm 0.11 \text{ \AA}^{-1}$ et deux lois de macles. Les points rouges correspondent aux paramètres affinés de la structure (Tableau 3.1), les points jaunes et bleus correspondent respectivement à la valeur du vecteur de modulation $+\vec{q}$ et $-\vec{q}$.

À partir des paramètres de mailles déterminés au **paragraphe 2.1**, l'indexation complète du diffractogramme Laue a été effectuée grâce au logiciel *Esmeralda* [Rod2015]. À température ambiante, le cliché de la phase austénite a été indexé en phase quadratique à l'aide d'un seul domaine quadratique (pseudo cubique) avec le groupe d'espace $I4/mmm$. Pour cela, une simple transformation d'une structure cubique vers une structure tétragonale a été effectuée. Nous avons

décidé d'utiliser cette description afin de conserver les directions cristallographiques étudiées pendant la descente en symétrie. Des directions particulières ont été identifiées puis signalées sur le cliché Laue enregistré à $300K$ (Figure 3.9 - en haut) ainsi que celui à $50K$ (Figure 3.9 - en bas). L'effet de la température sur le diffractogramme Laue montre que les réflexions principales persistent aux mêmes positions pour les deux phases.

Rappelons que l'étude des poudres sur $D1B@ILL$ a montré qu'entre la phase basse température (Figure 3.4) et celle haute température (Figure 3.3), un changement notable se produit pour les pics de Bragg principaux qui se divisent en plusieurs pics martensitiques d'intensités plus faibles.

L'indexation complète d'un cliché Laue sur CYCLOPS a été réalisée avec les paramètres de maille déterminés et donnés dans le Tableau 3.2 correspondant à la structure moyenne du matériau représentée par les points rouges sur le cliché. Deux axes de maclages de rotations $+90^\circ$ et -90° par rapport à la direction (110) permettent quant à eux de représenter les lois de macles de la structure monoclinique (pseudo orthorhombique) et sont superposés avec les points rouges de la structure moyenne. Finalement, le vecteur de modulation, représenté avec les points jaunes et bleus sur la Figure 3.9 - en bas, est caractérisé par $\vec{q} = \pm 0.11c^*$ dans les trois domaines générés. Un bon accord entre les pics expérimentaux et les points calculés est obtenu.

2.2.d. Discussion sur l'influence de la préparation des échantillons sur le vecteur de modulation

Dans cette partie, nous allons discuter des différences obtenues sur le vecteur de modulation de la structure cristallographique de la martensite. Une valeur proche de $\vec{q} = 0.11c^*$ est obtenue sur des monocristaux alors que des poudres broyées non recuites donnent $\vec{q} = 0.33c^*$. Dans un premier temps, nous avons interprété ces différences aux contraintes internes pouvant être très élevées lors du broyage mécanique requis pour préparer les poudres de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

La structure cristallographique évolue lorsque le matériau est soumis à un broyage mécanique. Cet effet a été observé dans des poudres broyées de $Ni - Mn - Ga$ [Gai2007], [Val2010] ainsi que dans des poudres de $Ni - Mn - In$ [Pop2017], [Maz2016] obtenues au broyeur à billes (poudres de dizaine de micromètres). Citons également que la transformation de phase peut être engendrée par les contraintes internes comme il a été démontré dans des composés monocristallins hors stœchiométrie de Ni_2MnGa avec une compression de $100 MPa$, appliquée sur l'axe [110] [Che1998], [Che2005]. La contrainte résiduelle peut également induire (ou pas [Maz2016]) une stabilisation de la phase martensitique à des températures bien au-delà de la température "Martensite start" M_s et de l'"Austenite finish" A_f comme il a été observé dans des monocristaux de $Ni - Mn - Ga$ [Sin2015] ou encore de $Ni - Mn - In$ [Por2017]. Nous verrons dans le paragraphe suivant que ce comportement existe dans nos poudres non recuites. La structure de la martensite est de plus fortement dépendante des contraintes internes résiduelles. Par exemple, S. Singh et al. [Sin2010] ont observé dans des polycristaux de $Ni - Mn - Ga$ que la structure tétragonale de la martensite à $300K$ possédant de fortes contraintes internes devient une structure monoclinique $7M$ pour des contraintes intermédiaires moins importantes [Sin2010].

Lors de la transformation, il a été montré que les phases pré-martensitiques ont une grande influence sur l'origine de la modulation dans un matériau ferromagnétique à mémoire de forme Ni_2MnGa . Une étude de rayons X au synchrotron sur des poudres faites par S. Singh et al. a permis de démontrer que l'incommensurabilité de la martensite résulte de l'incommensurabilité de la phase pré-martensitique et non pas de la phase austénite d'après le modèle adaptatif [Sin2015]. Dans [Gai2007], il a été montré que la principale raison de la transformation de phase lors d'un broyage, est la contrainte mécanique appliquée qui induit la transformation intermartensitique.

W.H. Wang et al. [Wan2002] ont également démontré par diffraction aux rayons X (DRX) que la transformation par des phases intermartensitiques disparaît pour des échantillons de poudres ayant des grains de diamètre D inférieur à $50\mu m$. Cette disparition peut être attribuée à la transformation directe de phase parente P cubique austénitique vers la phase monoclinique $5M$

martensitique. Suite au broyage d'un monocristal en poudres de diamètres $D < 50\mu m$, le chemin de transformation de phase pendant le refroidissement est le suivant $P - 5M$, tandis que dans des poudres non recuites, la transition est $P - 7M - 5M$ (P étant la phase parente, $5M$ une phase martensitique monoclinique modulée cinq fois et $7M$ une phase martensitique monoclinique modulée sept fois). Ils attribuent un tel comportement aux différences de contraintes internes se trouvant dans des poudres broyées non recuites et dans des poudres recuites. Le niveau moyen de contraintes internes dans les poudres broyées non recuites peut être calculé en fonction de la taille des particules D . Il a été montré que ce niveau moyen de contraintes internes augmente de façon monotone quand la taille des particules diminue. Pour des poudres d'une taille de $50\mu m$, la contrainte interne moyenne contenue est proche de $14 MPa$. Z.H Liu et al. [Liu2001] ont montré que l'apparence de la transformation intermartensitique dépend fortement des contraintes internes dans un composé monocristallin de $Ni - Mn - Ga$. Quand les particules de la poudre deviennent inférieures à une taille de $50 \mu m$, les contraintes internes engendrées lors du broyage devraient faire disparaître la transformation intermartensitique. La contrainte interne moyenne critique afin de retenir la transformation intermartensitique a été calculée et vaut $90 MPa$.

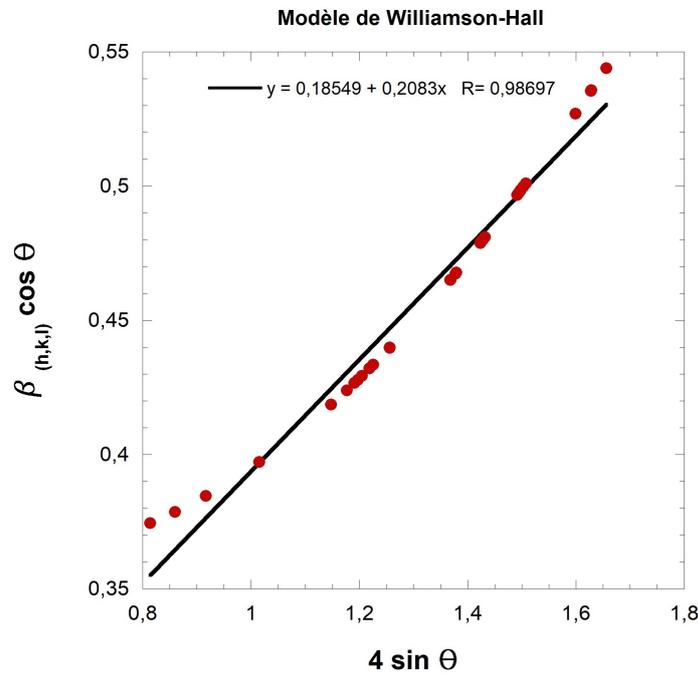


Figure 3.10 - Évolution selon le modèle de Williamson-Hall de la largeur à mi-hauteur $\beta_{h,k,l}$ en fonction de l'angle de diffraction θ .

Afin de confirmer l'influence de ces contraintes internes sur la modulation de la phase martensitique, une analyse des poudres de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ mesurées sur $D1B@ILL$ permet d'évaluer la taille des cristallites et la déformation du réseau cristallin grâce au modèle de Williamson-Hall (W-H) :

$$\beta_{h,k,l} \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} + 4\epsilon_{\text{réseau}} \sin \theta \quad (29)$$

où β correspond à la largeur à mi-hauteur ("*Full width at half maximum*" FWHM en anglais), K est un facteur de forme proche de 0.9, λ est la longueur d'onde expérimentale, $\epsilon_{\text{réseau}}$ est la déformation isotrope moyenne du réseau, d correspond la taille des cristallites et θ est l'angle de diffraction. Par nos mesures de déformation, la contrainte peut également être calculée par ($\sigma = C\epsilon$), où $C = 1.47 \cdot 10^{10} N.m^{-2}$ est le module d'Young du matériau massif [Wor1996].

Nous trouvons avec cette approche $\epsilon_{\text{réseau}} = 8.7\%$ et donc $\sigma = 1.28\text{GPa}$. La même étude sur des poudres ayant subi un recuit de relaxation des contraintes permettrait de statuer sur l'origine de ces différences en terme de vecteur de modulation. Celle-ci n'a pas pu être réalisée et est prévue dans le futur.

Malgré tout, il est légitime de se demander si l'influence de la préparation des échantillons étudiés a un impact sur la structure martensitique finale. Par exemple, on sait que la structure cubique, selon la préparation (broyage, monocristallinité, recuit, trempe), possède un groupe d'espace $B2$, $L2_1$ ou encore peut présenter des *clusters* de $B2$ dans une matrice de structure $L2_1$. Ainsi on peut facilement imaginer l'influence de cette différence de groupe d'espace de la phase mère sur la structure de la phase fille martensitique.

En revanche, il est clair que le taux de contraintes influe dans les échantillons sous forme de poudre (préparés pour les neutrons par exemple), les monocristaux ou polycristaux varient énormément suivant le mode de préparation utilisé avec des conséquences importantes sur les différentes températures de transformation, les largeurs de transformation et d'hystérésis.

3. Évolution de la fraction martensitique en fonction de la température

3.1. Étude des poudres sur diffractomètre 2 axes $D1B@ILL$

Les structures cristallographiques des phases martensite et austénite étant connues pour le composé $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$, il est possible de suivre l'évolution de la fraction de phase au cours de la transformation. Avec le logiciel FullProf, une analyse a consisté à indexer les diffractogrammes mesurés à différentes températures sur la plage de 2θ comprise entre 18° et 30° . À haute température ($> 250\text{K}$) le matériau se situe à 100% dans son état austénite (c'est-à-dire 0% de phase martensitique) et à basse température ($< 100\text{K}$), la transformation étant complète, le matériau devient 100% martensitique. Nous pouvons finalement tracer l'évolution de la fraction de phase de la martensite (par choix) en fonction de la température représentée en Figure 3.12. La vitesse de montée et descente a été fixée à $3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

La Figure 3.11 montre l'évolution des diffractogrammes de 18° à 30° en montée puis en descente en température. Cette largeur angulaire a été choisie afin de représenter les pics principaux de la martensite ainsi que les pics satellites identifiés sur cette plage.

Sur la Figure 3.12, les températures de transformation M_s , M_f , A_s et A_f obtenues sont respectivement 250K , 90K , 140K et 275K avec une largeur de transformation de 150K et une hystérésis de 20K .

Nous constatons que ces températures de transformation sont différentes des valeurs M_s , M_f , A_s et A_f du polycristal et du monocristal déterminées en aimantation $M(T)$ (Figures 3.1 et 3.2). Rappelons que les poudres pour cette étude sont issues d'un monocristal broyé, les largeurs ainsi que les températures de transformation A_f et M_s sont supérieures. Ceci confirme que les poudres broyées sont sous forte contrainte interne (voir **Chapitre I**).

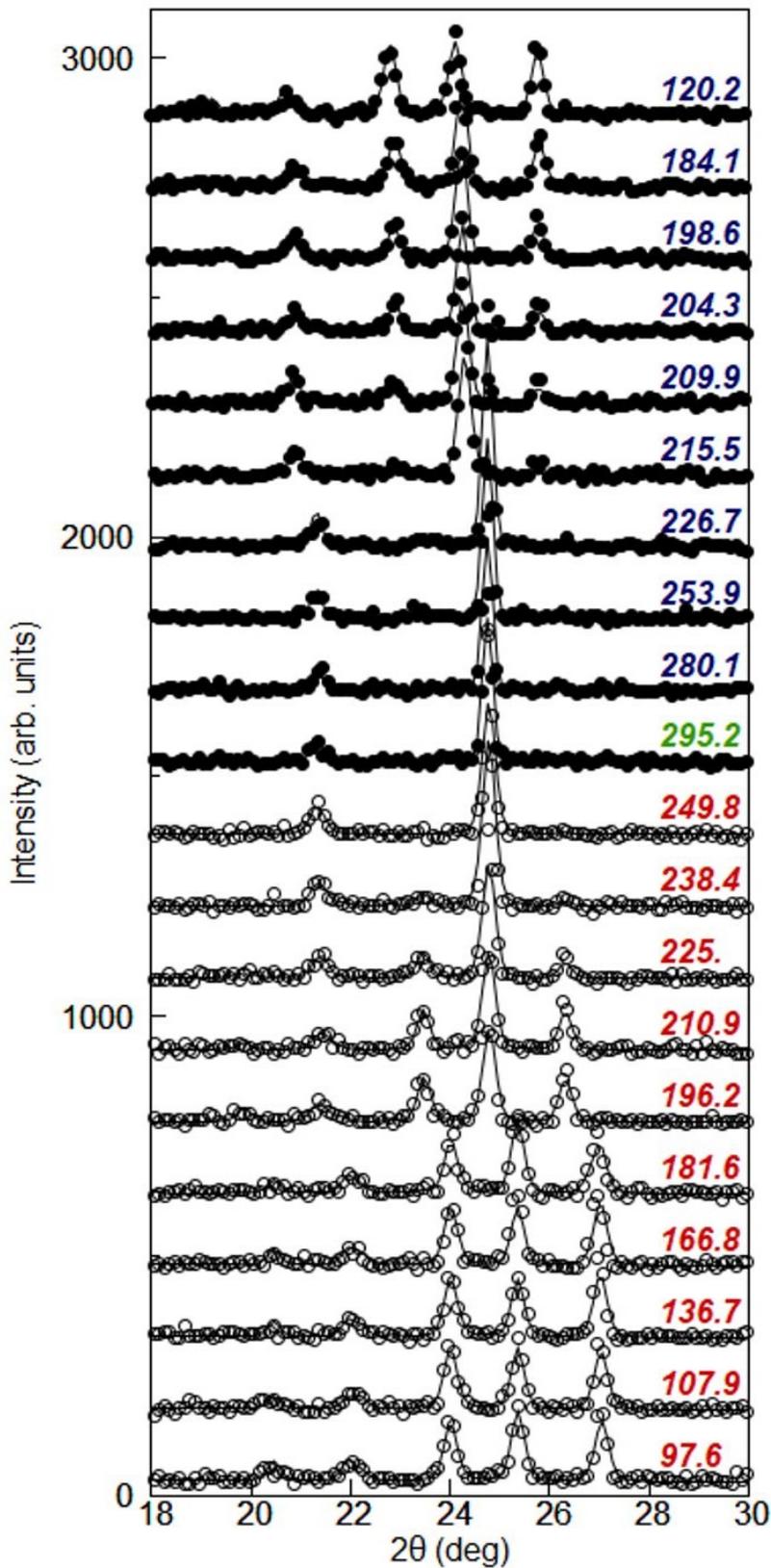


Figure 3.11 - Évolution en température des clichés de diffraction de poudre D1B@ILL d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

La plage sélectionnée entre 18 et 30° permet de voir l'évolution des pics les plus intenses de chaque phase en montée en température puis en descente (de haut en bas). On constate une légère dilatation/contraction thermique durant la mesure (décalage en 2θ).

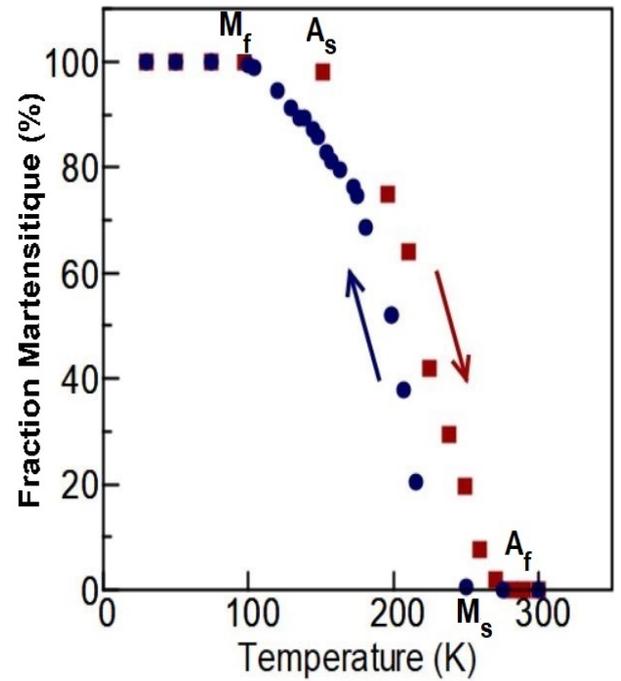


Figure 3.12 - Évolution de la fraction de martensite d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ réduit en poudre en fonction de la température.

On peut relever une largeur du cycle d'hystérésis de $20K$ ainsi que les températures de transformation :

$$M_s = 250K, M_f = 90K,$$

$$A_s = 140K, A_f = 275K.$$

3.2. Étude des monocristaux sur *CYCLOPS@ILL*

L'évolution de la fraction martensitique en fonction de la température a également été étudiée sur des monocristaux en utilisant l'instrument *CYCLOPS@ILL*. Les données expérimentales ont été traitées en suivant une procédure décrite dans le paragraphe suivant. La fraction de phase martensitique en fonction de la température a été déterminée par intégration des pics sélectionnés (traitement d'image effectué avec *ImageJ* [Rue2017]).

3.2.a. Procédure de traitement des données expérimentales

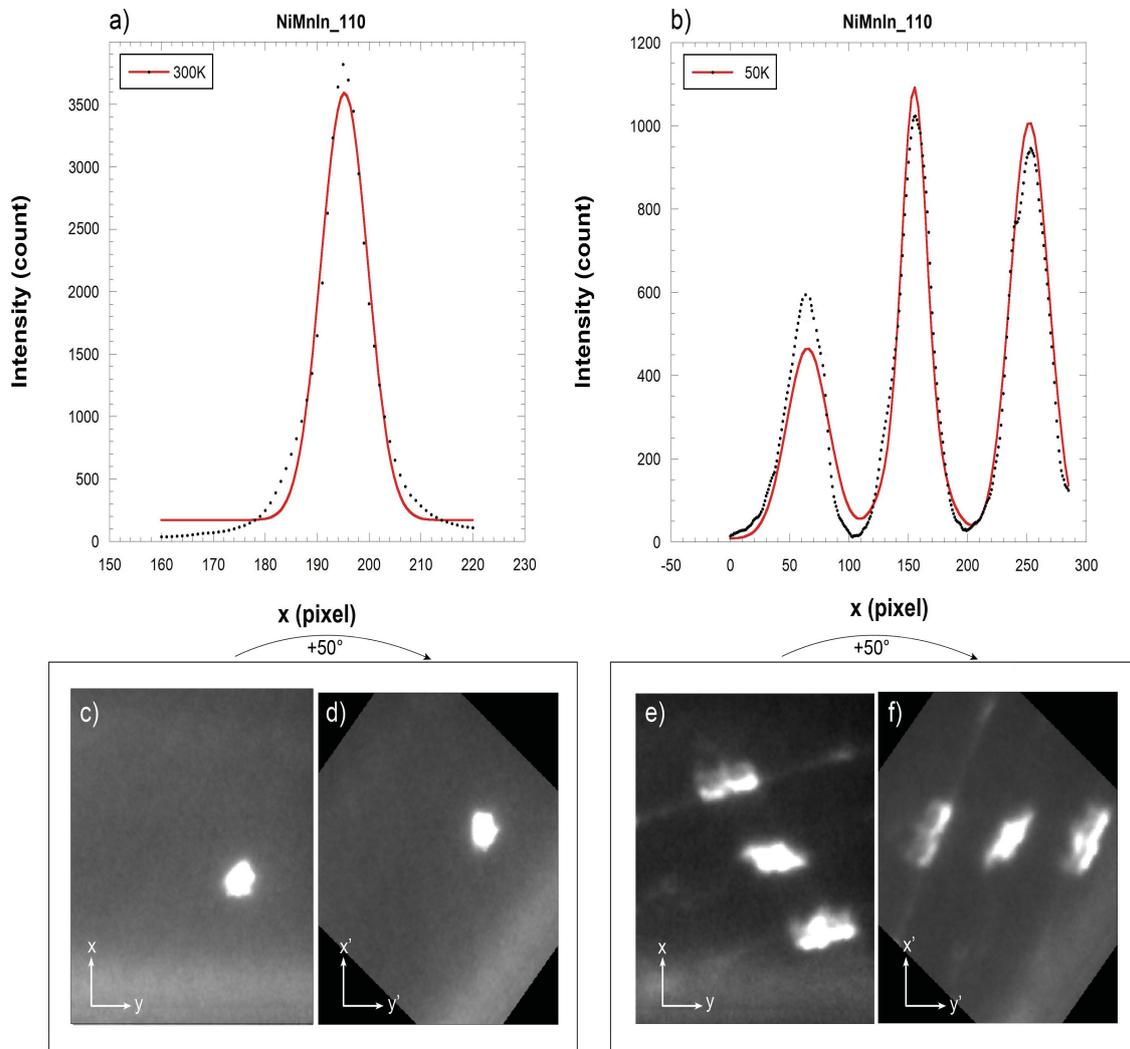


Figure 3.13 - a) Exemple d'un fit gaussien appliqué sur un pic austénitique à 300K représenté sur le cliché brut c) et également sur le cliché réorienté de 50° en d).

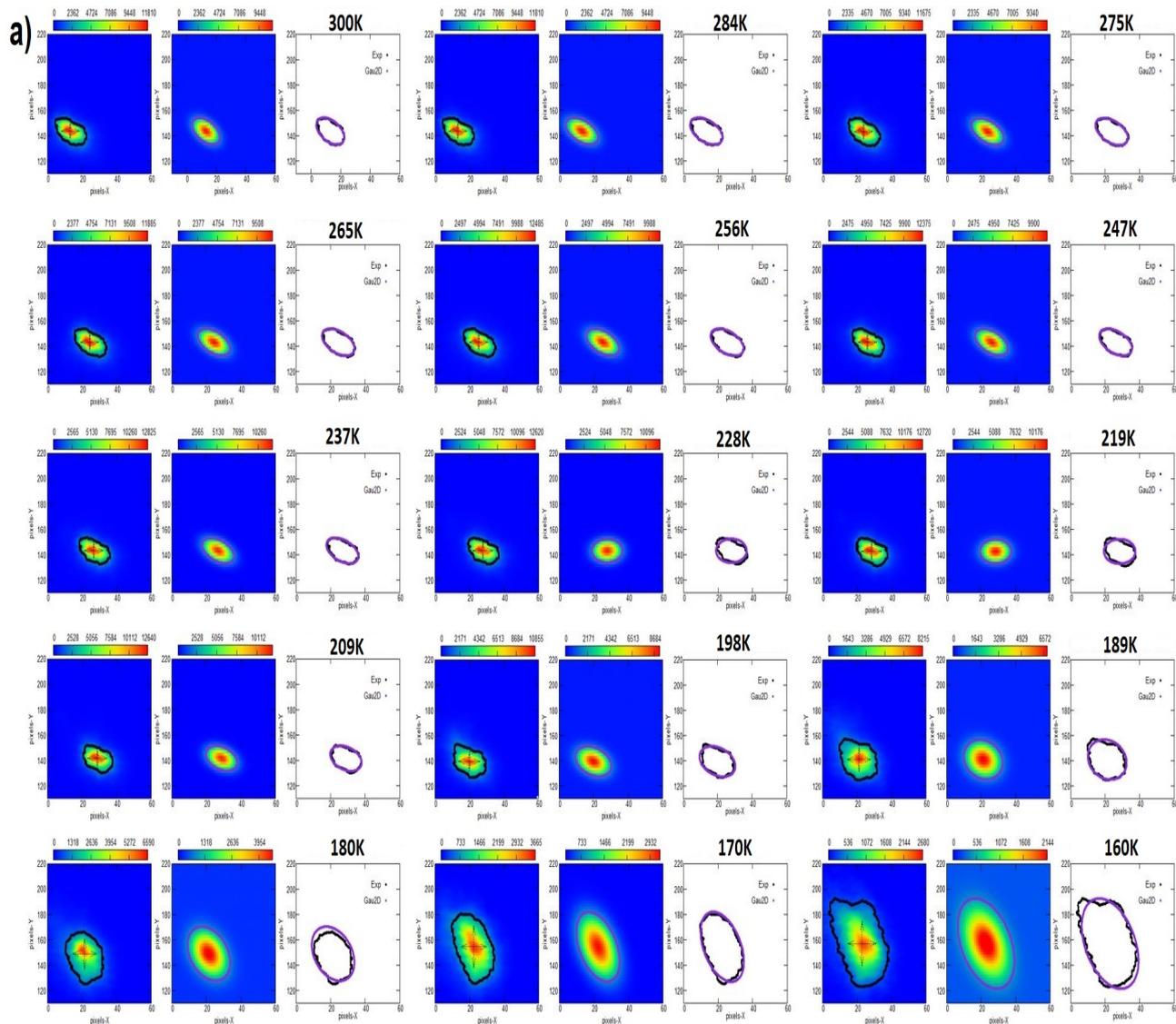
b) Exemple d'un fit de trois fonctions gaussiennes appliquées sur un pic de martensite et ses satellites à 50K représenté sur le cliché brut e) et également sur le cliché réorienté de 50° en f).

Une zone particulière du cliché qui isole un pic à analyser est sélectionnée. L'image subit ensuite une rotation d'un certain angle afin d'orienter le pic de Bragg et les satellites selon l'axe noté y' . Ainsi un changement du repère (x, y) vers l'axe (x', y') se fait par une simple rotation (par exemple d'un angle de 50° sur la Figure 3.13 - e)-f). Nous intégrons ensuite les valeurs des intensités (niveaux de gris) de l'axe y' sur l'axe x' pour obtenir les Figures 3.13 - a) et b). Pour

l'état austénitique, une fonction gaussienne unique est utilisée, Figure 3.13 - a), tandis que pour l'état martensitique, une somme de trois fonctions gaussiennes est nécessaire, Figure 3.13 - b).

La Figure 3.13 - a) montre un exemple de profil d'intensité 1D du pic sondé qui a été superposé à une fonction d'ajustement gaussienne. On remarque que, dès 300 K, le profil d'intensité présente des déviations significatives par rapport au profil gaussien. Cependant, dans une première approche, nous avons considéré une modélisation gaussienne et ajusté le profil d'intensité 2D du pic de Bragg à l'aide d'un ellipsoïde gaussien normalisé. Nous pouvons ainsi suivre les tailles du grand et petit axes de l'ellipsoïde, l'intensité au maximum, l'intensité intégrée, les largeurs et les profils à intensité constante ($I_{Max}/2$, $I_{Max}/5$) des pics de Bragg.

Les contours du pic de Bragg sondé obtenus à $I_{Max}/2$ et $I_{Max}/5$ sont montrés aux différentes températures sur la Figure 3.14 - a) (lignes noires). Ils sont comparés aux contours obtenus après l'ajustement par la fonction gaussienne à 2D (lignes violettes). Les contours de $I_{Max}/2$ et $I_{Max}/5$ sont assez reproduits par l'ajustement gaussien. En suivant les contours d'intensité constante, on voit nettement s'élargir la tâche de Bragg en dessous de 200 K et jusqu'à environ 150 K puis la tâche se ré-affine à plus basse température (Figure 3.14 - a)). Cette tendance se voit nettement sur les évolutions en température du grand axe et petit axe de l'ellipsoïde gaussien (Figure 3.14 - c)). Cette évolution s'accompagne d'une diminution continue de l'intensité à la transition (Figure 3.14 - b)).



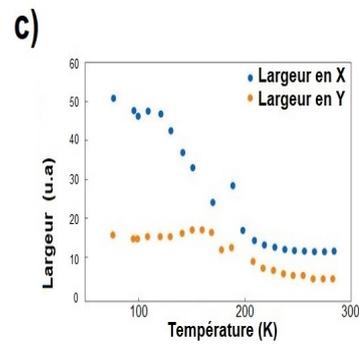
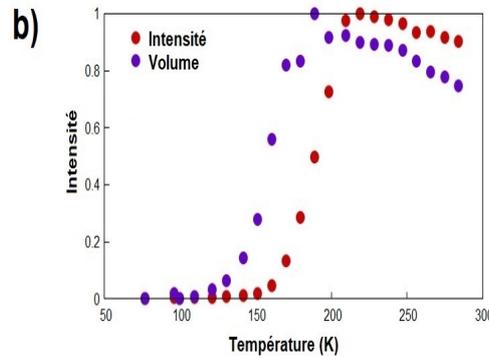
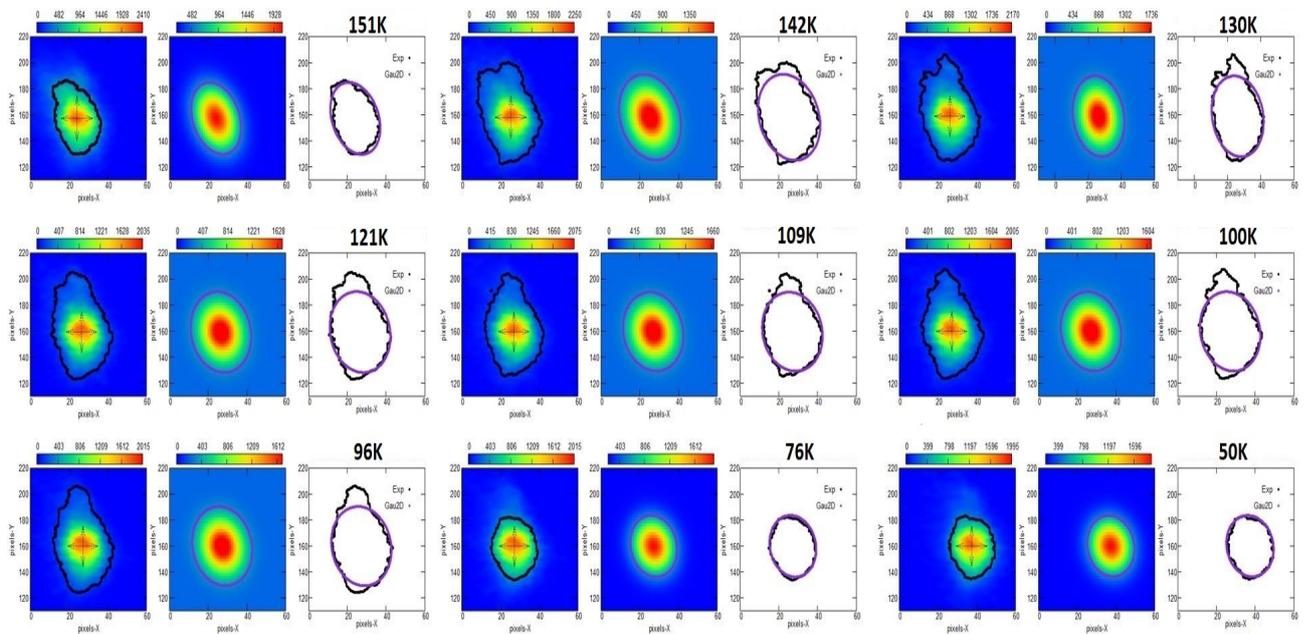


Figure 3.14 - a) Évolution thermique d'un pic de Bragg sondé. Détermination des tailles du grand et petit axes de l'ellipsoïde(c)), l'intensité au maximum, l'intensité intégrée (b)), les largeurs et les profils à intensité constante ($I_{Max}/2$, $I_{Max}/5$) du pic de Bragg.

Pour les différentes gaussiennes utilisées nous avons utilisé le modèle suivant :

$$G(X, Y) = I \exp(-4\log(2)[aX^2 + bY^2 + cXY])$$

$$\text{avec } a = \frac{1}{\Gamma_x^2}, \quad b = \frac{1}{\Gamma_y^2}, \quad c = \frac{1}{\Gamma_x \Gamma_y}, \quad X = x - x_0 \text{ et } Y = y - y_0$$

$$\begin{aligned} \text{Réécrivons : } [aX^2 + bY^2 + cXY] &= a[X^2 + \frac{b}{a}Y^2 + \frac{c}{a}XY] \\ &= a[(X + \frac{c}{2a}Y)^2 - (\frac{c}{2a}Y)^2 + \frac{b}{a}Y^2 + \frac{c}{a}XY] \\ &= a[(X + \frac{c}{2a}Y)^2 + (\frac{b - c^2}{4a^2}Y^2)] \end{aligned}$$

$$\text{Ainsi avec : } \frac{c}{2a} = \frac{\Gamma_x}{2\Gamma_y} \text{ et } \frac{b - c^2}{4a^2} = \frac{\Gamma_x^4}{4\Gamma_y^2} - \frac{\Gamma_x^2}{4\Gamma_y^2} \text{ et } \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2)dx = \sqrt{\pi}$$

Nous pouvons intégrer et obtenir :

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(X, Y) dX dY = I \frac{\pi \Gamma_x \Gamma_y}{4 \log(2)} \exp(-4 \log(2) \frac{\Gamma_y^2}{4 \Gamma_x^2}) \quad (30)$$

avec Γ_x, Γ_y et Γ_z les largeurs de la gaussienne dans chaque direction.

En fittant les données expérimentales, nous avons déterminé les largeurs en X et en Y de la gaussienne (et ainsi le volume) ainsi que l'intensité maximale de la gaussienne.

Pour tracer la fraction de phase martensitique, nous avons considéré qu'à haute température le matériau est composé de 100% d'austénite et qu'à basse température la transformation est complète correspondant à la présence de 100% de martensite. Dans la transformation, entre M_s et A_f , le traitement est effectué par combinaison linéaire de ces fonctions gaussiennes :

$$F(\%phase) = C^{te} + kF(Mart(x)) + (1 - k)F(Aust(x)) \quad \text{avec } 0 < k < 1, \quad k \in \mathbb{R}^+$$

avec $F(Mart(x))$ une somme de trois gaussiennes de la forme de $G(X, Y)$ et $F(Aust(x))$ une fonction gaussienne unique $G(X, Y)$ définie précédemment.

Afin d'appliquer cette stratégie de traitement sur la même zone sélectionnée, pour chaque température, nous avons mis en place une macro (programme syntaxant les étapes décrites auparavant) sur le logiciel *ImageJ*. Ainsi ce traitement a été répété pour les 264 clichés enregistrés pour une descente/remontée en température (132 pour chaque excursion thermique) sur plusieurs cycles thermiques. Il a également été utilisé pour les études sous pression dans le **paragraphe 4**.

3.2.b. Résultats

L'évolution de la fraction volumique martensitique en fonction de la température de monocristaux de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ a été déterminée en utilisant la procédure décrite précédemment. Le pic de Bragg ($\bar{1}10$) de la Figure 3.9 a été sélectionné. La vitesse de montée et descente en température a été fixée à $3K.min^{-1}$.

La Figure 3.15 montre les clichés pour quelques températures avant (a), pendant (b-g) et après (h) la transformation martensitique.

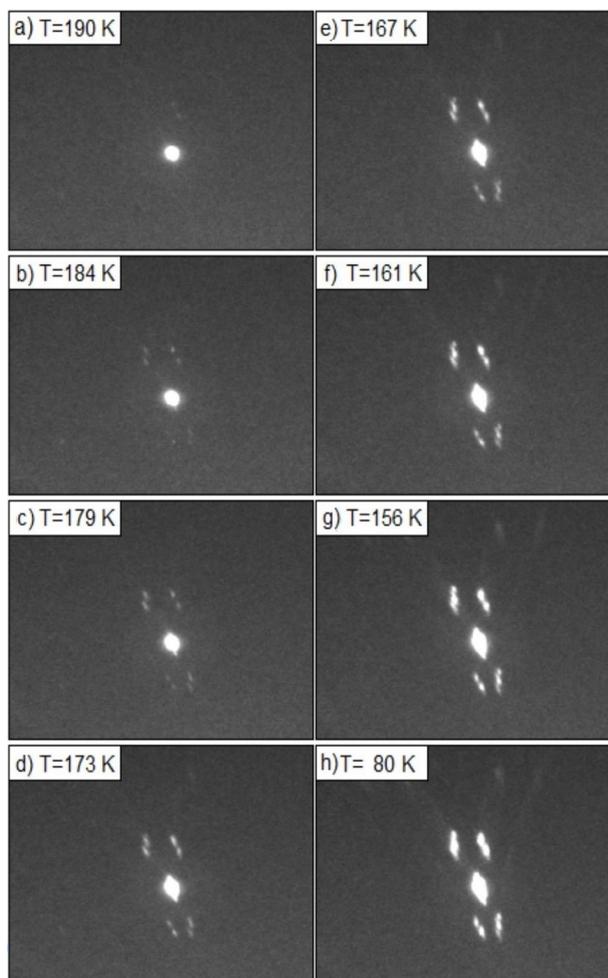


Figure 3.15 - a)-h) Zone sélectionnée du détecteur autour du pic de Bragg ($\bar{1}10$) tel qu'indexé dans la phase austénite, extrait du cliché Laue *CYCLOPS@ILL* montré en Figure 3.7, pour quelques températures au cours de la transformation martensitique.

Les satellites marquent la signature de la structure monoclinique modulée de la martensite.

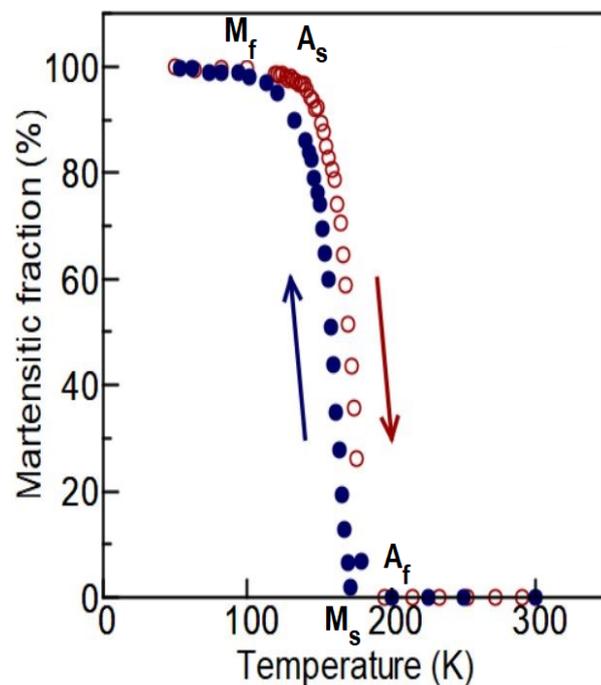


Figure 3.16 - Cycle hystérétique de l'intensité du pic ($\bar{1}10$) en utilisant différents fit gaussiens en fonction de la température dans un monocristal de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. Les températures de transformation M_s , M_f , A_s , A_f sont respectivement $180K$, $100K$, $140K$, $200K$.

Lorsque la température décroît (Figure 3.15 - a)-h)), la réflexion principale du pic de Bragg de l'austénite perd en intensité pour faire apparaître graduellement les satellites de la phase martensitique, jusqu'à l'ordre 2 pour les réflexions les plus fortes. Notons que l'influence du maillage est visible à travers les variations de formes de pics de Bragg principaux car les pics de forme circulaire à haute température deviennent ellipsoïdaux à basse température. Le pic unique de l'austénite devient un pic martensitique maclé quatre fois de part les deux lois de macles insérées dans notre modèle.

Tel que montré dans le paragraphe précédent la phase martensitique présente une superstructure monoclinique $I2/m(00\gamma)$ avec un vecteur de modulation particulier de $\vec{q} = 0.11\vec{c}^*$. Sur la Figure 3.15, nous voyons apparaître lors de la transformation un mélange des deux phases, le pic de Bragg austénitique est toujours présent tandis que les pics satellites de la martensite apparaissent en fonction de la température. Les températures de transformation sont de $M_s = 180K$, $M_f = 100K$, $A_s = 140K$ et $A_f = 200K$, la largeur d'hystérésis est de $10K$ et la largeur totale de la transformation est de $100K$.

En appliquant la procédure de traitement d'image décrite dans le paragraphe précédent (3.2.a.), la fraction martensitique en fonction de la température a été calculée. Le résultat est présenté sur la Figure 3.16. Les températures de transformation et la largeur hystérétique trouvées par cette approche, sont alors comparables avec les mesures d'aimantation (voir Figure 3.2) déterminées sur monocristal et démontrent un très bon accord. Nous ne pouvons pas voir et identifier clairement la présence de phases intermartensitiques particulières. Il est important de noter qu'après un cycle thermique, la transformation de phase est complètement réversible.

4. Influence de contraintes extérieures sur la transformation martensite-austénite

Afin d'étudier l'influence de la contrainte uniaxiale, le spectromètre CYCLOPS@ILL permet d'étudier la totalité de l'espace réciproque du cristal et ainsi de choisir un pic particulier afin de suivre la fraction de phase martensitique apparaissant en température. Le spectromètre D10@ILL a permis de suivre en température un pic de Bragg et la formation de ses satellites pour différentes contraintes appliquées.

4.1. Étude de la transformation de phase sous contrainte uniaxiale σ sur un composé monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ - Étude sur CYCLOPS@ILL

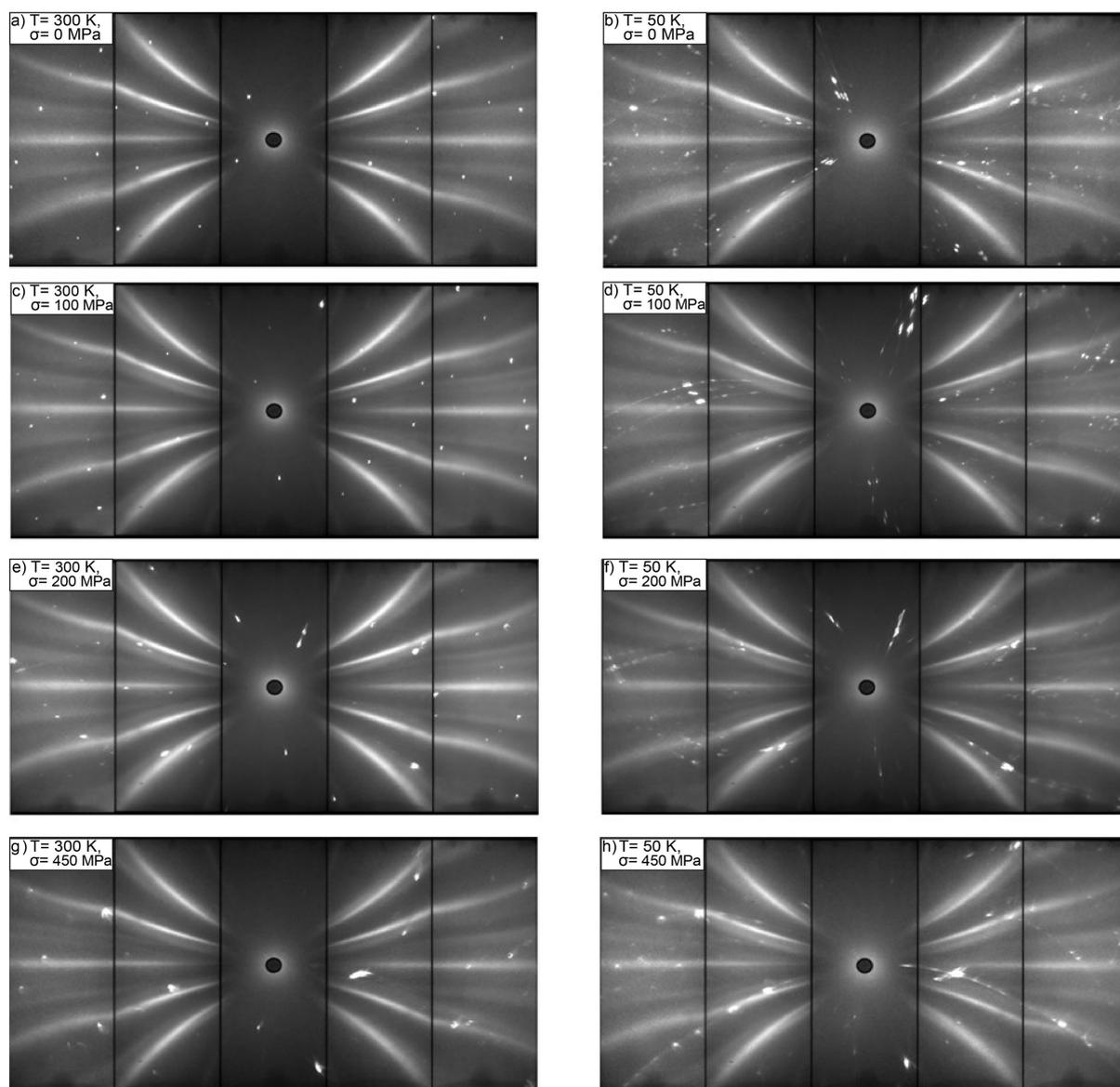


Figure 3.17 - Clichés Laue enregistrés à 300K (à gauche) et 50K (à droite) pour des contraintes uniaxiales appliquées suivant la direction (110) d'un échantillon monocristallin. Les différentes contraintes appliquées ont été augmentées progressivement entre les cycles thermiques.

Cette étude a été réalisée sur un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ sur le diffractomètre Laue *CYCLOPS@ILL* en appliquant la contrainte suivant la direction (110). Les enregistrements ont été effectués à contrainte fixée (0, 100, 200 et 450 MPa) pour des températures variant de 50K à 300K en montée et descente en température. La contrainte uniaxiale a été appliquée grâce à une cellule de pression fabriquée à l'Institut Néel (voir **Annexe 2**). Des pistons transmettent la pression sur le matériau massif par l'intermédiaire de deux vis filetées situées de part et d'autre des pistons. Il n'est pas possible d'insérer un capteur de force dans la cellule. La force et donc la contrainte uniaxiale ont été, au préalable, étalonnées en dehors du cryostat sur un autre système de pression uniaxiale. Le filetage étant très fin, il est possible de contrôler la force appliquée sur le matériau.

En suivant la procédure décrite dans le paragraphe précédent, il est possible de calculer la fraction volumique à partir d'un pic de Bragg et ses satellites en fonction de la température et de la contrainte uniaxiale appliquée (le logiciel de traitement d'image *ImageJ* permet d'accéder à l'évolution des niveaux de gris des pics de Bragg sondés puis, à l'aide d'une macro il est possible de calculer la fraction martensitique exprimée en %). La Figure 3.18 - à gauche montre l'évolution de la fraction de phase martensitique en fonction de la température sous différentes contraintes uniaxiales variant de 0 MPa à 450 MPa. L'évolution de la température de transformation M_s est tracée en fonction de la contrainte (Figure 3.18 - à droite) et nous permet de déterminer une pente de $0.6K.MPa^{-1}$ (en édulant le point à 0MPa qui n'est pas correct). Cette valeur est en accord avec celles trouvées dans la littérature qui sont proches de $0.5K.MPa^{-1}$ (voir **Chapitre V.3.4**).

L'influence de la contrainte uniaxiale sur le cycle hystérétique permet de mettre en évidence un décalage de la transformation vers les hautes températures, de l'ordre de 50K pour une variation de la contrainte uniaxiale σ de 100 MPa. Lors de la mesure sous 450 MPa, l'échantillon n'a pas supporté la charge et s'est brisé, il a été cependant possible d'estimer la fraction de phase pendant la montée en température. On remarque également qu'un blocage apparaît lorsque la contrainte uniaxiale est appliquée dans la phase martensite. Ainsi la transformation est étalée sur une plage de température plus large de part le fait qu'il reste des domaines de martensite au sein de la phase mère austénite. Nous reviendrons en détails sur ce phénomène de blocage dans les **Chapitres IV et V**.

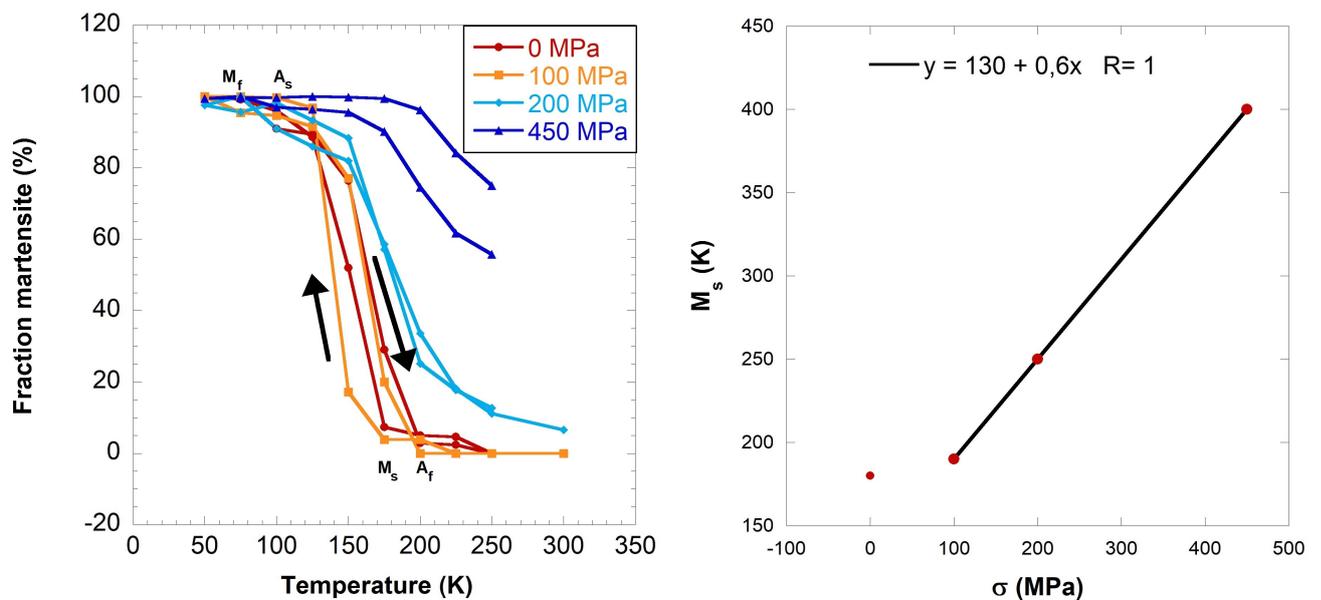


Figure 3.18 - À gauche : Influence de la contrainte uniaxiale, appliquée selon la direction (110), sur le cycle d'hystérésis d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

À droite : Dépendance de la température de début de transformation austénite-martensite M_s en fonction de la contrainte uniaxiale appliquée. Les différentes contraintes appliquées ont été augmentées progressivement entre les cycles thermiques.

Quelques remarques :

- La principale difficulté dans ce travail a consisté à fitter le plus justement possible le pic de Bragg et ses satellites dont les formes sont très dépendantes de la contrainte appliquée. La résolution entre pic principal et satellites étant dans certains cas affaiblie, l'erreur produite par le fit des fonctions gaussiennes peut devenir importante. C'est pourquoi la courbe décrivant la fraction martensitique en fonction de la température est très bruitée.

- Les courbes à 0 MPa et à 100 MPa paraissent peu différentes, nous attribuons cet effet au fait que la contrainte supposée de 100 MPa par vissage permet la mise en place de l'échantillon entre les deux pistons sans contrainte réelle. L'erreur pour les faibles contraintes s'en trouve importante mais la pente est correcte pour des valeurs supérieures. Outre l'évolution de la transformation sous contrainte, l'étude aux neutrons en utilisant *CYCLOPS@ILL*, peut permettre le suivi de l'évolution des satellites (donc des variants et de la modulation) en fonction de la contrainte. Cette étude n'a pas été possible durant cette campagne en raison des problèmes engendrés par la rotation de l'échantillon au cours de l'application de la contrainte mais sera effectuée après amélioration technique de celle-ci.

Suite à ce constat, nous avons réalisé des études sur le même échantillon en utilisant l'instrument *D10@ILL* car la conception du détecteur permet de retrouver les pics de Bragg même lors d'une rotation de l'échantillon dans la cellule de contrainte. L'influence de la contrainte uniaxiale sur la formation de variants privilégiés de la phase martensitique a aussi été étudiée.

- Comme énoncé précédemment, *CYCLOPS@ILL* n'est pas un instrument nous permettant de faire de l'affinement de paramètres de maille, ainsi nous n'avons pas accès à ces données mais il serait intéressant d'effectuer des mesures sur des diffractomètres tels que *D1B@ILL* ou *3T2@LLB* afin d'estimer l'évolution des paramètres de mailles sous contraintes.

4.2. Effet de la contrainte uniaxiale σ sur la formation des variants martensitiques dans un composé monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ - Étude sur $D10@ILL$

L'influence de la contrainte uniaxiale sur différents pics de Bragg a également été étudié en utilisant le spectromètre $D10@ILL$. La même cellule de pression que celle utilisée sur $CYCLOPS@ILL$ a permis d'appliquer des contraintes jusqu'à 300 MPa suivant la direction (110) sur l'échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

Avec le diffractomètre $D10@ILL$, le cristal est dans un premier temps aligné suivant les pics de Bragg désirés. Des Q-scans de directions (h, k, l) particulières en fonction de l'alignement du cristal ou des ω -scans où l'angle ω du diffractomètre 4-cercles varie autour d'une position donnée sont ensuite effectués. Par ces différents scans, nous avons accès à une coupe dans une direction d'un pic de diffraction.

Le pic de Bragg particulier (101) a été étudié en variation de température et contrainte uniaxiale pour 0, 150 et 300 MPa. Les premiers résultats sont représentés sur les Figures 3.19 - 3.20 - 3.21.

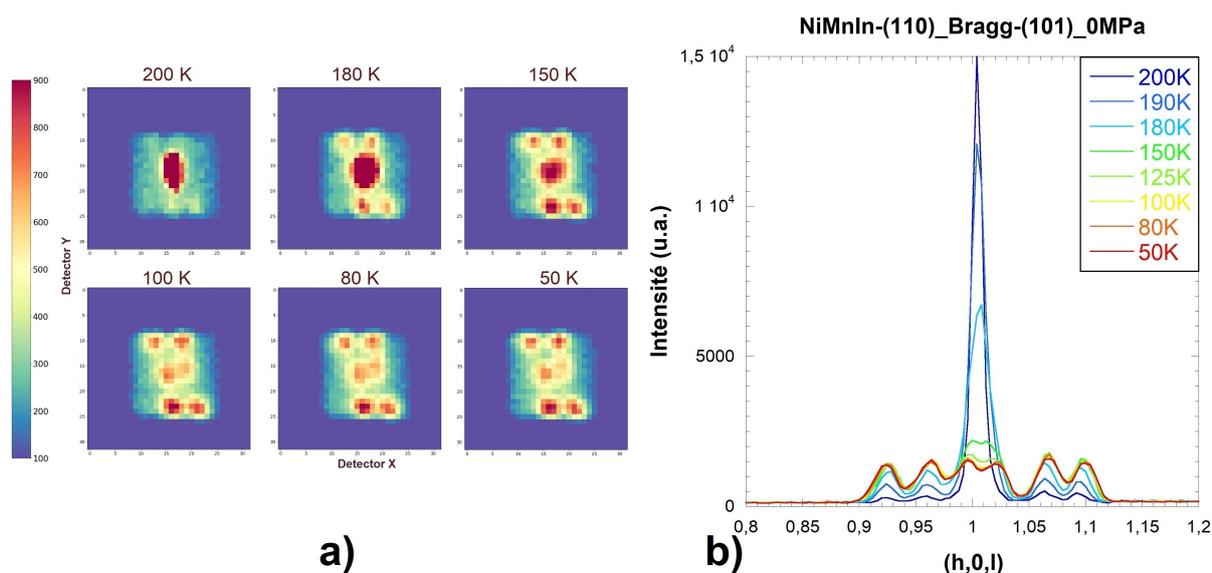


Figure 3.19 - a) Influence thermique sans contrainte uniaxiale sur le pic de Bragg (101) d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ enregistré sur le diffractomètre $D10@ILL$. b) Profil de l'intensité en fonction de la température.

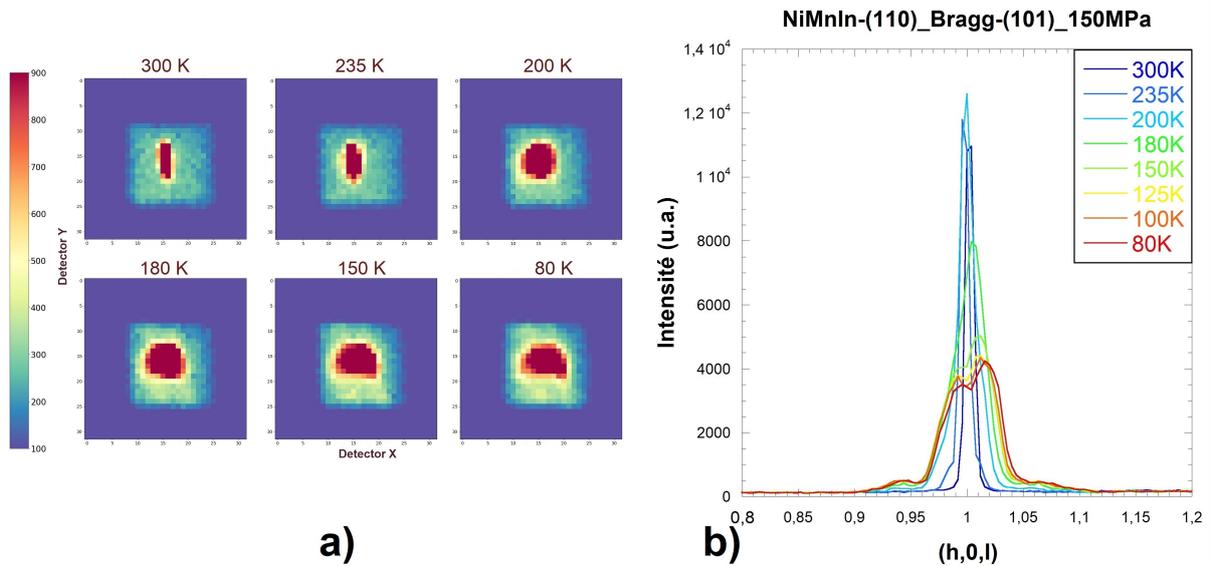


Figure 3.20 - a) Influence thermique avec une contrainte uniaxiale de 150 MPa selon [110] sur le pic de Bragg (101) d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ enregistré sur le diffractomètre D10@ILL. b) Profil de l'intensité en fonction de la température.

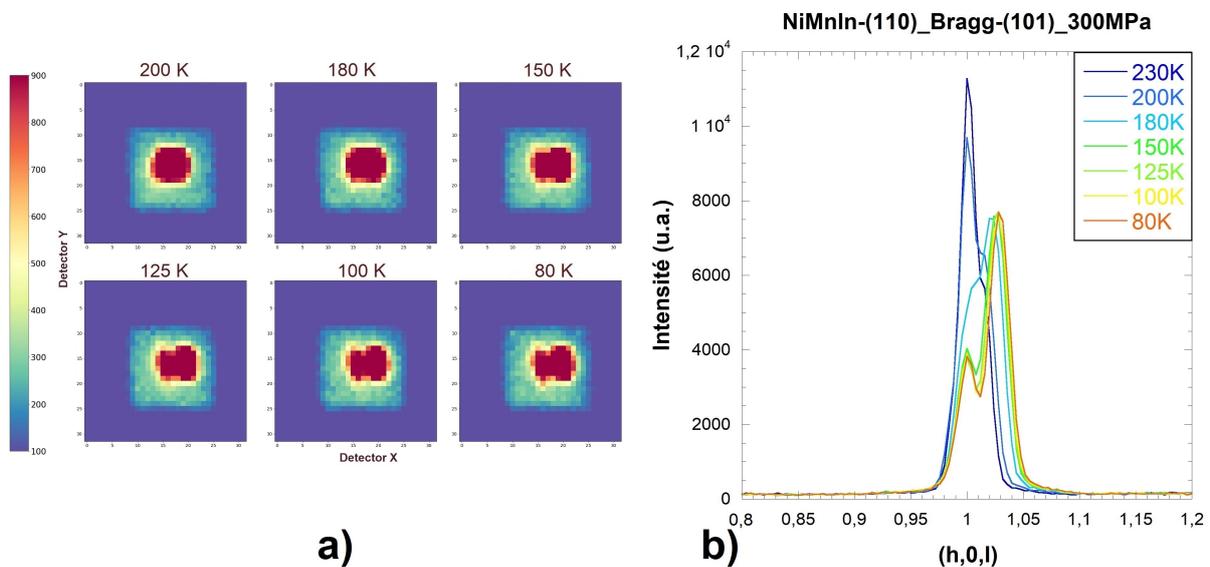


Figure 3.21 - a) Influence thermique avec une contrainte uniaxiale de 300 MPa selon [110] sur le pic de Bragg (101) d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ enregistré sur le diffractomètre D10@ILL. b) Profil de l'intensité en fonction de la température.

Les Figures 3.19 - a), 3.20 - a) et 3.21 - a) sont produites par le logiciel de visualisation de données *Rplot* [Qur2018]. Avec ce logiciel, nous pouvons parcourir selon la direction $(h, 0, l)$ le pic de Bragg unique de l'austénite et les différents pics de Bragg martensitiques apparaissant à basse température afin de représenter des *mappings 2D* de la réflexion. En intégrant les intensités

de diffusion présentes sur les cartes $2D$ sur une gamme discrète de positions, nous avons ainsi le profil du pic étudié (Figures 3.19 - b), 3.20 - b) et 3.21 - b))

À l'aide du logiciel *Rplot*, nous pouvons extraire chaque pixel de la carte $2D$ afin de représenter entièrement le pic de Bragg dans le volume balayé lors de la mesure à l'aide d'un script *Python*.

Nous avons pu observer qu'en absence de contrainte, selon la coupe dans laquelle nous observons notre *mapping 2D*, nous pouvons voir apparaître en température quatre pics satellites distants de ± 0.11 du pic de Bragg principal (Figure 3.19).

Lors de l'application d'une contrainte de 150 MPa , nous constatons un resserrement de ces pics satellites sur le pic de Bragg principal conduisant à une augmentation en volume de ce dernier. La direction d'observation n'ayant pas changée, nous n'observons plus l'apparition de pics satellites distants de ± 0.11 . Par l'application de la contrainte, certains variants ont été privilégiés, leur distance en (h, k, l) a été réduite et nous ne distinguons ainsi plus qu'un pic de Bragg principal maclé et d'intensité plus élevée qu'à contrainte nulle (Figure 3.20).

Pour 300 MPa , l'intensité du pic de Bragg principal est encore plus élevée. Nous constatons cette fois-ci qu'il y a une plus forte distinction du dédoublement du pic de Bragg principal. Les pics satellites d'intensité moindre ne sont pas visibles lors de l'excursion thermique et nous ne pouvons qu'émettre l'hypothèse qu'ils apparaissent mais qu'ils sont confondus au sein même du pic principal.

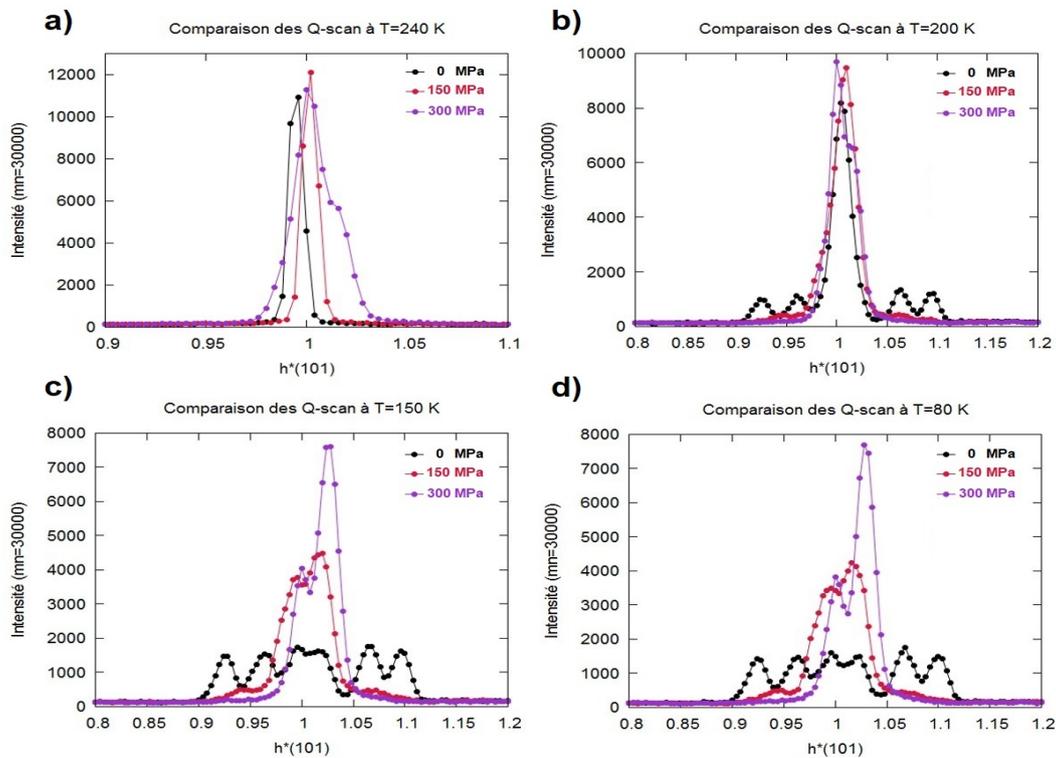


Figure 3.22 - Influence de la contrainte uniaxiale, appliquée selon la direction (110), sur le cycle d'hystéresis d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ enregistré sur le diffractomètre $D10@ILL$ à quatre températures 240K a), 200K b), 150K c) et 80K d).

La Figure 3.22 montre l'évolution des profils sous contrainte uniaxiale pour quatre températures différentes 240K a), 200K b), 150K c) et 80K d). Sur la courbe à 240K , on note que le pic de Bragg s'élargit sous contrainte ce qui peut être lié à la formation de phase pré-martensitique. Sur la courbe à 200K , les satellites qui révèlent la phase martensitique diminuent sous contrainte. À 300 MPa , seuls certains variants sont présents. L'effet est accentué pour 150K et 80K .

Remarque :

Durant nos différentes mesures nous avons pu identifier une variation de la largeur du pic de Bragg principal sous l'influence de contrainte uniaxiale. Nous l'avons observé sur des mesures *CYCLOPS@ILL* Laue, ainsi que sur *D10@ILL*. Cependant nous n'avons pas pu conclure quant à sa véracité. En effet, l'effet de la forme de l'échantillon entrant en jeu dans une mesure Laue, il est difficile d'interpréter cette observation. Des mesures complémentaires pourraient être menées afin de concrétiser cette observation dans un but d'identifier possiblement des élargissements pouvant être responsables de phases inter-martensitiques.

4.3. Étude de la transformation de phase sous champ magnétique H sur un composé polycristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

4.3.a. Étude sur *D1B@ILL*

Afin d'estimer l'influence du champ magnétique sur la transformation, une expérience similaire sous *CYCLOPS@ILL* équipée d'une bobine pouvant générer des champs magnétiques jusqu'à $10T$ est envisageable. Cependant, lors de ces trois années de travaux, il n'a pas été possible d'effectuer cette étude qui pourra être poursuivie dans le futur.

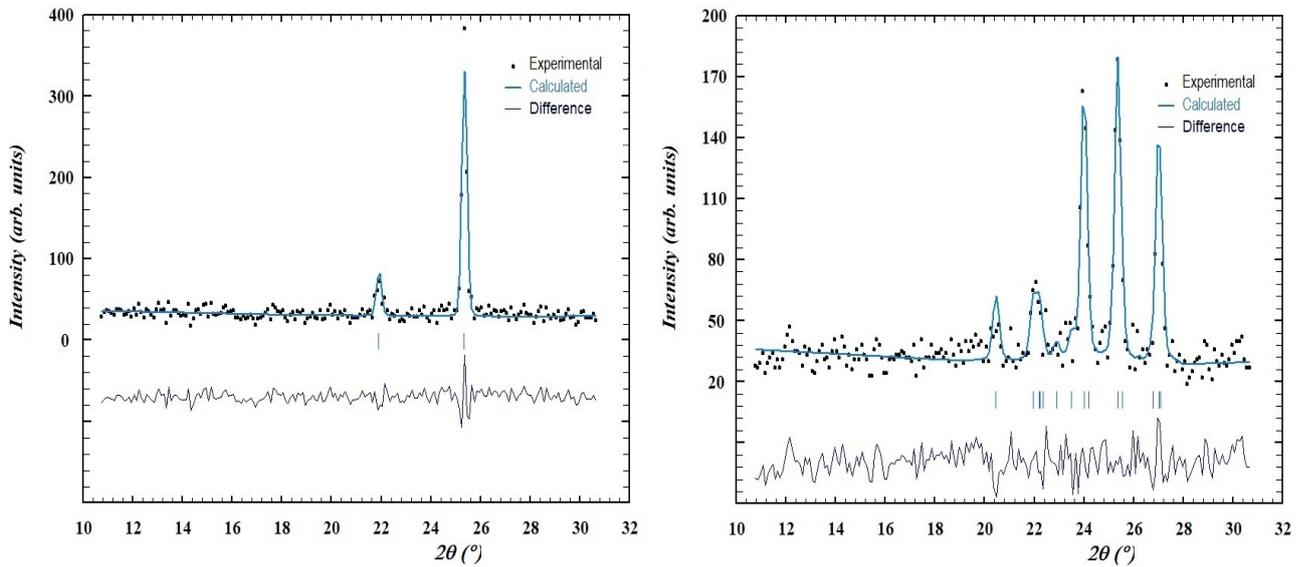


Figure 3.23 - Cliché de diffraction à gauche à $300K$ et à droite à $50K$ entre 10 et 30° d'un échantillon polycristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ sous champ magnétique nul, enregistré sur le spectromètre *D1B@ILL*.

La phase austénitique a pu être indexée avec une structure cristallographique $Fm\bar{3}m$.

La phase martensitique a été indexée avec une super-structure monoclinique $I2/m(00\gamma)$ et un vecteur de modulation $\vec{q} = 0.33 \vec{c}$.

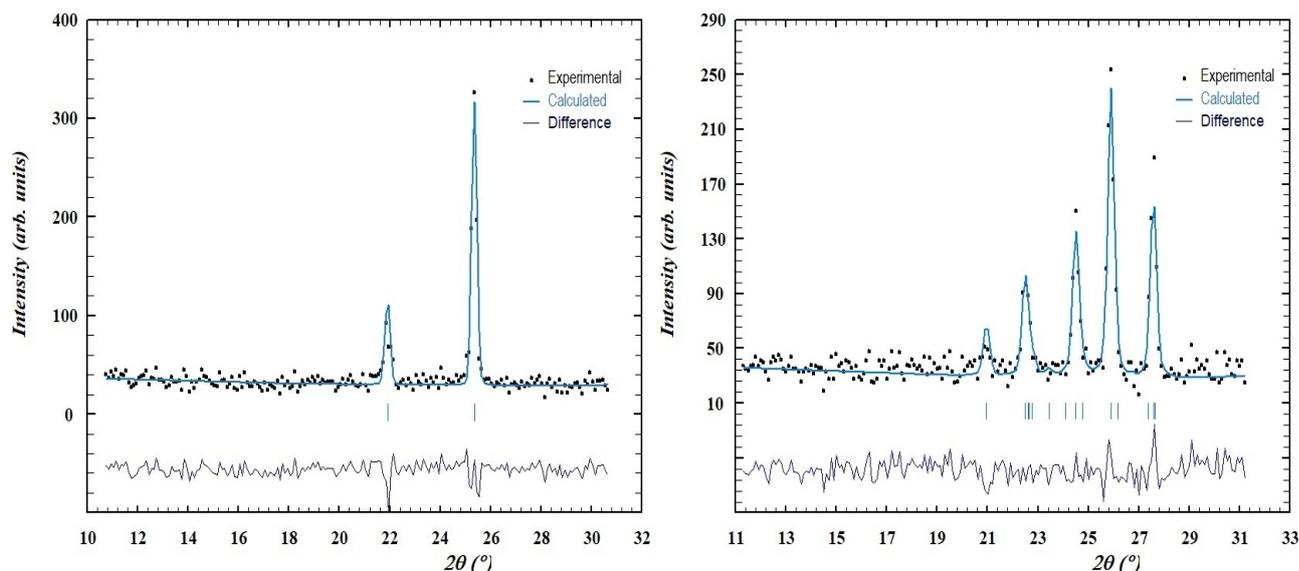


Figure 3.24 - Cliché de diffraction à gauche à 300K et à droite à 50K entre 10 et 30° d'un échantillon polycristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ sous un champ magnétique de 6T, enregistré sur le spectromètre D1B@ILL.

La phase martensitique a été indexée avec une super-structure monoclinique $I2/m(00\gamma)$ et un vecteur de modulation $\vec{q} = 0.33 \vec{c}$.

Cependant l'étude sous champ magnétique H a pu être réalisée sur l'instrument D1B@ILL dans un cryo-four.

Le diffractomètre haute résolution a été utilisé pour enregistrer les diagrammes de diffraction sur un polycristal massif de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ en fonction de la température de 300K à 30K, pour des champs magnétiques de 0T et 6T (Figure 3.23 et Figure 3.24). La vitesse de refroidissement et de chauffage était de $1K.min^{-1}$.

La fraction de martensite est calculée en considérant qu'à haute (300K) et basse (50K) température la transformation de phase est complète, c'est-à-dire qu'il n'y a plus qu'une seule phase en présence. En limitant l'analyse aux petits angles (10° à 30°), les pics les plus intenses sont fittés pour le calcul. Nous étudions un pic d'austénite fitté par une fonction gaussienne et les trois pics les plus intenses de la martensite fittés par trois fonctions gaussiennes indépendantes. Durant la transformation, une combinaison linéaire de ces fonctions est considérée pour fitter au mieux le diffractogramme et ainsi déterminer la fraction volumique de phase.

Lors de cette expérience, de nombreuses difficultés se sont présentées à nous.

- Le spectromètre D1B@ILL est un diffractomètre de poudre cependant nos échantillons étant magnétiques, sous l'influence magnétique les poudres cristallines se seraient orientées et auraient bougées. À ce stade, deux possibilités s'offraient à nous : confiner les poudres dans de l'eau deutérée pour limiter l'orientation préférentielle et le mouvement ou opter pour un échantillon polycristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. Nous avons privilégié le deuxième choix bien que les alliages polycristallins soient constitués de gros grains limitant la statistique de grains en conditions de Bragg.

- Le champ magnétique a donc été source de problème dans ces conditions. En effet, malgré l'effort pour confiner l'échantillon, il a été très difficile de limiter son mouvement sous champ magnétique rendant certaines mesures inexploitable.

Sur la Figure 3.25 sont présentées l'évolution de la fraction martensitique calculée en fonction de la montée et de la descente en température à 0T et 6T. Le cycle thermique sous 6T a été réalisé en ZFC-FC. L'échantillon est dans un premier temps refroidi à 30K en champ magnétique nul

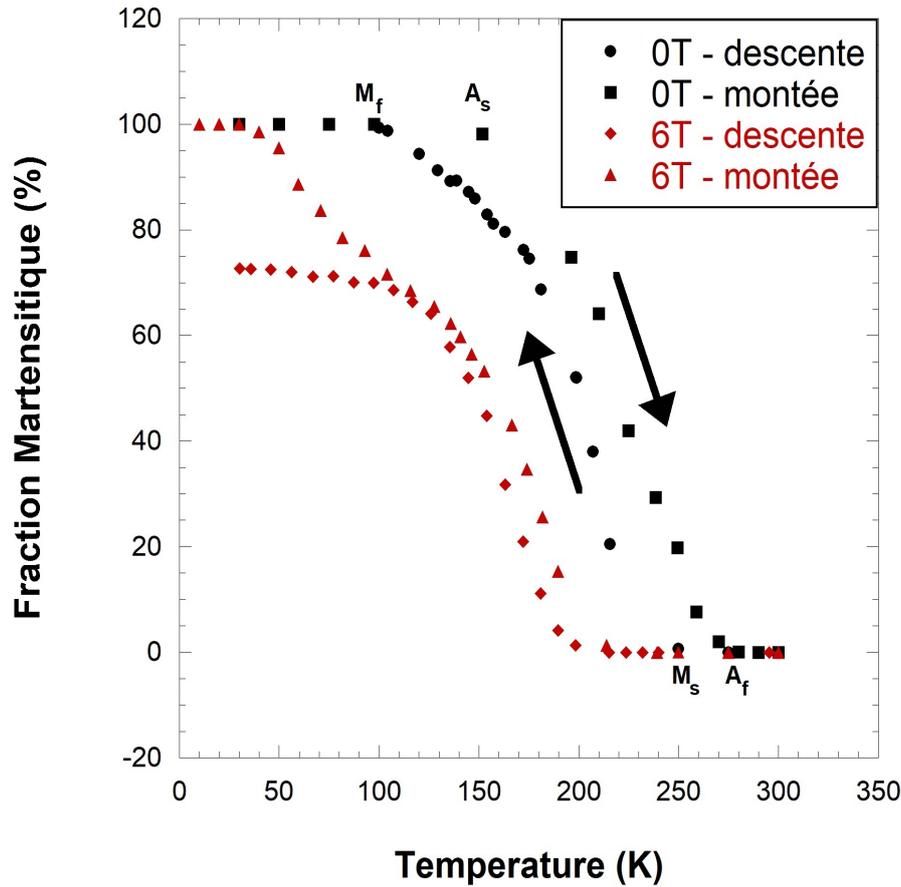


Figure 3.25 - Évolution de la fraction martensitique en fonction de la température pour 0T et 6T en ZFC et FC d'un échantillon polycristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. Les courbes sous 6T ont été obtenu en ZFC pour "6T - descente" et en FC pour "6T - montée".

Nous relevons $M_s = 250K$, $M_f = 100K$, $A_s = 150K$, $A_f = 270K$ pour 0T et $M_s = 195K$, $A_s = 50K$, $A_f = 215K$ pour 6T. En raison du blocage sous champ magnétique, M_f n'est pas définie.

("Zero Field Cooled (ZFC)"). Le champ magnétique de 6T est alors appliqué avant le chauffage jusqu'à 300K. La descente en température est réalisée sous 6T ("Field Cooled").

Les températures de transformation à 0T sont de $M_s = 240K$, $M_f = 120K$, $A_s = 150K$, $A_f = 270K$. Celles pour 6T sont $M_s = 195K$, $A_s = 50K$, $A_f = 215K$. M_f n'est pas définie en raison d'un volume d'austénite bloqué.

Nous constatons une variation de température de transformation sous un champ magnétique de 6T de l'ordre de 50K (en accord avec le $\frac{dM_s}{dH}$ déterminé par mesures d'aimantation sur la Figure 3.1). De plus sous un fort champ magnétique appliqué dans la phase austénite, une partie de la phase austénitique, de l'ordre de 25%, se bloque à basse température. Une discussion de ce phénomène sera fait en **Chapitre IV.1.2**.

Nous remarquons également, pour la remontée en température sous 6T (6T - montée), entre 50K et 100K une baisse accentuée de la fraction de martensite que nous avons attribué aux incertitudes de mesure liées au mouvement possible de l'échantillon sous champ magnétique.

4.3.b. Étude sur $D10@ILL$

Afin de compléter l'étude, nous avons utilisé le diffractomètre $D10@ILL$ pour étudier l'influence du champ magnétique sur la transformation. Un script *Fortran* permet de sélectionner certains pics et de suivre leurs évolutions en fonction de la température et du champ magnétique. Il permet de reconstruire un espace $3D$ permettant d'analyser une famille de pic en volume.

Le champ magnétique est appliqué selon la direction $(110)_{cubique}$ de l'échantillon monocristallin de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

La Figure 3.26 montre une projection de l'espace $3D$ du pic de Bragg $(10 - 1)$ pour 50K à 0T (a), 50K à 3T en *FC* (b) et 50K à 6T en *FC* (c). Les pics satellites révélateurs de la présence de la phase martensitique observables à 0T diminuent à 3T pour disparaître à 6T. Le volume bloqué de l'austénite est plus important que celui déterminé sur le polycristal étudié sur $D1B@ILL$ ($\approx 25\%$ de l'austénite bloquée). Ceci s'explique par la nature de l'échantillon différente, polycristal dans un cas et monocristal dans l'autre. Nous verrons dans le **Chapitre IV** que les traitements thermiques appliqués au matériau durant leur fabrication et leurs recuits influent fortement sur le mécanisme de blocage de la phase austénite.

Un comportement similaire a été observé dans un composé de $Ni - Mn - Co - In$ via une étude aux rayons X [Wan2008]. Sous l'influence d'un champ magnétique de l'ordre de 5T, les satellites d'un pic de Bragg d'un polycristal de $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13.4}$ compressé de 50 MPa disparaissent. Par leur étude, ils mettent en évidence l'apparition et la disparition de motif de diffraction et de sélections de variants dans des grains individuels.

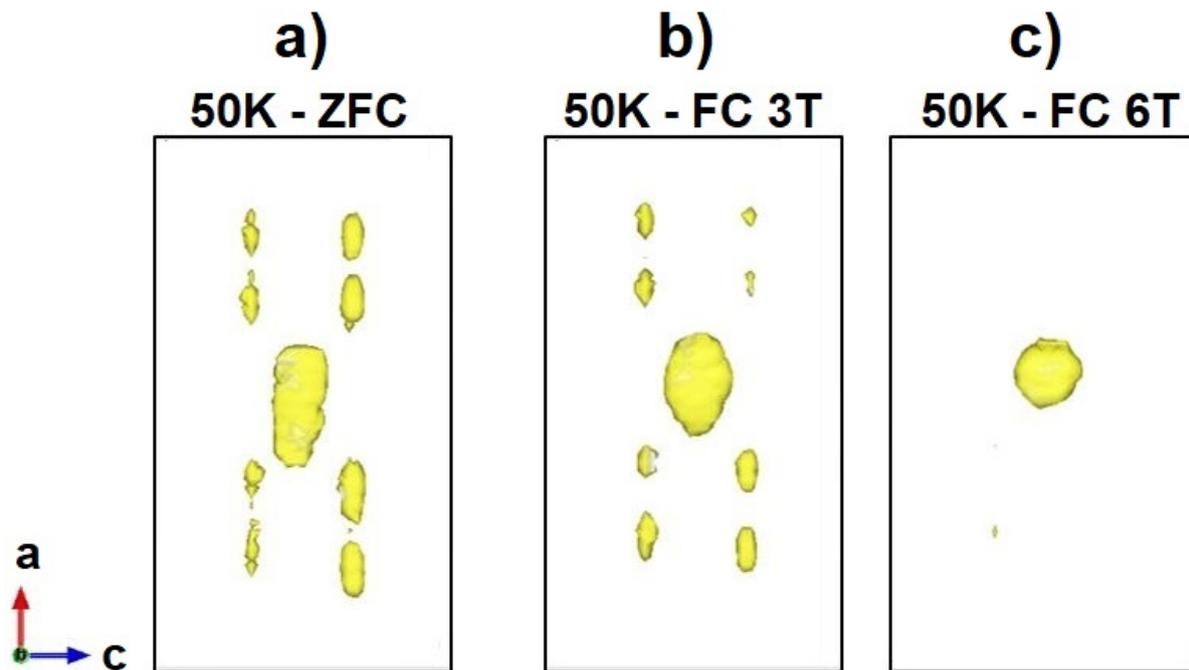


Figure 3.26 - Influence du champ magnétique sur un pic de Bragg $(10 - 1)$ et ses satellites associés. a) 50K sous 0T, b) 50K sous 3T en *FC* et c) 50K sous 6T en *FC*.

Conclusion

Lors de ce chapitre, les études menées aux grands instruments ont permis de déterminer la structure cristallographique des deux phases austénite et martensite de matériaux de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

Nous avons pu mettre en évidence la modulation de la structure basse température martensitique. Le cheminement a été le suivant : à l'aide de diffractogrammes, nous avons pu déterminer la structure cubique $Fm\bar{3}m$ haute température de la phase austénite ainsi que la structure moyenne de la phase martensite basse température que nous avons déterminé par descente en symétrie comme étant une phase monoclinique.

Des analyses de clichés de diffraction sur des poudres ont permis d'identifier les pics de Bragg s'indexant par un vecteur de modulation de $\vec{q} = \pm 0.33\vec{c}^*$. Par étude neutronique Laue, une investigation intégrale de l'espace réciproque d'échantillons monocristallins massifs a été menée et a permis de montrer la signature des macles et de la modulation sur les différents pics de Bragg de la phase monoclinique $I2/m(00\gamma)$. Dans ce cas, un vecteur de modulation selon l'axe c^* a été déterminé de $\vec{q} = \pm 0.11\vec{c}^*$. Nous avons donc montré que selon le mode de préparation des échantillons et selon leur microstructure, les vecteurs de modulation sont différents. Nous avons attribué ces différences à la présence ou non de contraintes internes au sein du matériau. Il s'ensuit que ces contraintes internes ont une forte influence sur les propriétés macroscopiques des matériaux étudiés. Il est ainsi nécessaire d'avoir un mode de préparation précis et une caractérisation spécifique de chaque échantillon.

Nous avons également étudié l'influence de paramètre extérieur sur la transformation de phase. Une cellule de contrainte uniaxiale a été développée et a permis d'étudier l'influence de la contrainte sur la transformation directe et indirecte. Cette étude a été réalisée sur *CYCLOPS@ILL*. Le comportement microscopique est comparable aux mesures macroscopiques de résistivité et d'aimantation. Les températures de transformation et les cycles hystérétiques sont fortement dépendants de la contrainte extérieure appliquée au système. Sous contrainte uniaxiale, des décalages en température de quelques dizaines de kelvins ainsi qu'un phénomène de blocage de la transformation ont été observés.

En outre, l'étude sur l'instrument *D10@ILL* nous a permis de montrer que l'application d'une contrainte uniaxiale de l'ordre de 150 MPa est suffisante pour privilégier une direction de variant.

L'effet du champ magnétique a également été étudié sur *D1B@ILL* et *D10@ILL*. Un décalage en température du cycle hystérétique est observé sous champ magnétique. De plus l'application d'un champ magnétique dans la phase austénite entraîne un phénomène de blocage de phase variable selon la nature des échantillons (polycristallin, monocristallin).

Références

- [Bro2002] P. J. Brown et al. *The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa* , (2002), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(43), 10159–10171.
- [Che1998] V.A. Chernenko et al. *Sequence of martensitic transformations in $Ni - Mn - Ga$ alloys*, (1998), *Phys. Rev. B* 57, 2659.
- [Che2005] V.A. Chernenko et al. *Stress-temperature phase diagram of a ferromagnetic $Ni - Mn - Ga$ shape memory alloy*, (2005), *Acta Materialia Volume 53, Issue 19, November 2005, Pages 5071-5077*.
- [Gai2007] U. Gaitzsch et al. *Structure formation in martensitic $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ MSM alloy*, (2007), *Journal of Alloys and Compounds Volume 443, Issues 1–2, 27 September 2007, Pages 99-104*.
- [Ito2007] W. Ito et al. *Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type $NiMnIn$ and $NiCoMnIn$ Metamagnetic Shape Memory Alloys*, (2007), *Metall and Mat Trans A (2007) 38: 759*.
- [Liu2001] Z. H. Liu et al. *Investigation on martensitic transformation and field-induced two-way shape memory effect of $Ni - Mn - Ga$ alloys*, (2001), *Acta Physica Sinica; 50 (2001) 233*.
- [Maz2016] W. Maziarz et al. *Magneto-structural transformations in $Ni_{50}Mn_{37.5}Sn_{12.5-x}In_x$ Heusler powders*, (2016), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 412, 15 August 2016, Pages 123-131*.
- [Pop2017] F. Popa et al. *$Ni - Mn - Sn$ Heusler : milling and annealing effect on structural and magnetic properties*, (2017), *Journal of Physics: Conference Series, Volume 903, conference 1*.
- [Por2017] L. Porcar et al. *Austenite avalanche evidenced by uniaxial stress in $Ni - Mn - In$ Heusler single crystal*, (2017), *Acta Materialia Volume 141, December 2017, Pages 83-91*.
- [Qur2018] N. Qureshi *Rplot, a simple program to visualize d10 (and other ill single-crystal diffractometers) raw data*, (2018), www.ill.eu
- [Rie1969] H. M. Rietveld *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, (1969), *J. Appl. Cryst. (1969). 2, 65-71*.
- [Rig2006] L. Righi et al. *Incommensurate modulated structure of the ferromagnetic shape-memory Ni_2MnGa martensite*, (2006), *Journal of Solid State Chemistry Volume 179, Issue 11, November 2006, Pages 3525-3533*
- [Rig2007] L. Righi et al. *Commensurate and incommensurate "5M" modulated crystal structures in $Ni - Mn - Ga$ martensitic phases*, (2007), *Acta Materialia 55 (15), 5237-5245*
- [Rig2008] L. Righi et al. *Crystal structure of 7M modulated $Ni - Mn - Ga$ martensitic phase*, (2008), *Acta Materialia 56 (16), 4529-4535*
- [Rig2009] L. Righi et al. *Incommensurate and Commensurate Structural Modulation in Martensitic Phases of FSMA*, (2009), *Materials Science Forum 882 (635), 33*
- [Rig2011] L. Righi et al. *Crystal structures of modulated martensitic phases of FSM Heusler alloys*, (2011), *Materials Science Forum 684, 105-116*

- [Rod1993] **J. Rodríguez-Carvajal** *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, (1993), Physica B: Condensed Matter Volume 192, Issues 1–2, October 1993, Pages 55–69.*
- [Rod2015] **J. Rodríguez-Carvajal et al.** *The Esmeralda suite for Laue diffraction data treatment, (2015), Conference: 6th European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2015)*
- [Rue2017] **C. T. Rueden et al.** *ImageJ2 : ImageJ for the next generation of scientific image data, (2017), BMC Bioinformatics 18:529, PMID 29187165.*
- [Sin2010] **S. Singh et al.** *Structural transformations in Mn_2NiGa due to residual stress, (2010), Appl. Phys. Lett. 96, 081904 (2010).*
- [Sin2015] **S. Singh et al.** *Premartensite to martensite transition and its implications for the origin of modulation in Ni_2MnGa ferromagnetic shape-memory alloy, (2015), Phys. Rev. B 92, 054112.*
- [Val2010] **K. Vallal Peruman et al.** *Internal stress dependent structural transition in ferromagnetic $Ni - Mn - Ga$ nanoparticles prepared by ball milling, (2010), Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 71, Issue 11, November 2010, Pages 1540–1544.*
- [Wan2002] **W. H. Wang et al.** *Thermoelastic intermartensitic transformation and its internal stress dependency in $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ single crystals, (2002), Phys. Rev. B 66, 052411.*
- [Wan2008] **Y.D. Wang et al.** *In situ high-energy X-ray studies of magnetic-field-induced phase transition in a ferromagnetic shape memory $Ni - Co - Mn - In$ alloy, (2008), Acta Materialia Volume 56, Issue 4, February 2008, Pages 913–923.*
- [Wor1996] **J. Worgull et al.** *Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in Ni_2MnGa , (1996), Phys. Rev. B 54, 15695.*
- [Yan2015] **H. Yan et al.** *Crystal structure determination of incommensurate modulated martensite in $Ni - Mn - In$ Heusler alloys, (2015), Acta Materialia Volume 88, 15 April 2015, Pages 375–388*

Chapitre IV : Étude du blocage de la transformation de phase sous l'influence de paramètres extérieurs par mesures de résistivités électriques

Introduction

Les phases martensite et austénite ont des conductivités électriques différentes et il est possible d'estimer le suivi de la fraction volumique au cours de la transition martensitique par l'intermédiaire de mesures de résistivité électrique. Cette connaissance nous permet de mieux comprendre les phénomènes physiques associés à la transition ainsi que leurs diverses conséquences sur les applications. Des études en résistivité électrique en fonction de la température sous différentes contraintes uniaxiales et champs magnétiques ont donc été menées sur des matériaux $Ni - Mn - X$, en particulier $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

Nous verrons dans un premier temps les modèles permettant de suivre l'évolution de la fraction volumique via des mesures de résistivité électrique et d'aimantation puis, nous étudierons les phénomènes de blocage de phase sous champ magnétique et sous contrainte uniaxiale qui conditionnent fortement l'utilisation des matériaux. Une meilleure compréhension ou un nouvel éclairage de ces blocages sont fondamentaux pour les applications notamment pour celles basées sur l'effet élastocalorique. En effet, l'étude des phénomènes de blocage, a été entreprise car la distorsion du cycle d'hystérésis est largement préjudiciable pour les applications calorifiques. Toutefois, la distorsion du cycle d'hystérésis pourrait être utilisée et mise à profit dans d'autres applications de niches.

Les mesures de transport ont été réalisées en couplant le champ magnétique H et la contrainte uniaxiale σ dans des dispositifs conçus à cet effet ou dans des inserts spéciaux s'adaptant sur des dispositifs existants. L'originalité des dispositifs réside dans la possibilité de réguler les contraintes uniaxiales tout au long du cycle en température. Ils se démarquent des cellules de pression ou la pression et/ou la contrainte uniaxiale sont imposées à température ambiante et ne permettent pas de compenser les variations volumiques engendrées par les dilatations thermiques différentielles et la transition du premier ordre. Ils sont plus complexes à utiliser mais présentent une plus grande validité.

La compréhension des phénomènes de blocage reste encore non entièrement résolue et ce chapitre permet d'éclairer le rôle probable de la microstructure sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la transition.

Chapitre IV : Étude du blocage de la transformation de phase sous l'influence de paramètres extérieurs par mesures de résistivités électriques 120

Introduction	120
1. Mise en évidence d'une dépendance temporelle de la nucléation martensitique	122
2. Détermination des fractions volumiques de phases issues de mesures de résistivité électrique ρ et d'aimantation m d'échantillons monocristallins de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	124
3. Blocage de la transition martensitique en présence d'un champ magnétique ou d'une contrainte uniaxiale dans $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	125
3.1. Blocage de la phase austénite sous champ magnétique	125
3.2. Blocage de la phase martensite sous contrainte uniaxiale	127
4. Blocage de la transformation et microstructure	130
4.1. Blocage de la phase martensite et de la phase austénite et influence des recuits	130
4.2. Blocage de la martensite sous contrainte uniaxiale et orientation cristallographique	134
5. Blocage de la phase martensite et de la phase austénite lors d'un couplage du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale	136
Conclusion	138
Références	139

1. Mise en évidence d'une dépendance temporelle de la nucléation martensitique

Rappelons qu'il est communément admis que les matériaux à mémoire de forme possèdent une transition displacive, donc non diffusive (**Chapitre I.2.3**). Toutefois, les exceptions à cette règle existent pour certains matériaux ou pour certaines conditions qui semblent propices à l'apparition d'une cinétique lors de la transition. M_s n'est alors pas définie parfaitement et dépend du temps. Des études ont été menées sur le temps d'incubation au-dessus de M_s . Kakeshita et al. ont construit une théorie phénoménologique basée sur les fluctuations thermiques qui donne une explication unifiée de la transformation athermale et isothermale [Kak1993]. Leur modèle permet de prédire la possibilité de passer d'un type de cinétique à l'autre sous l'influence de paramètres externes. Les alliages de Fe-Ni-Mn passent d'une transformation isothermale à une transformation athermale sous champ magnétique alors que les transformations des alliages $Fe_{68.3}Ni_{31.7}$ et $Fe_{67.7}Ni_{32.3}$ deviennent isothermales sous pression hydrostatique. Dans les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme, la cinétique de la transformation est très différente lorsqu'il s'agit de la transition vers la martensite en température descendante ou vers l'austénite en température montante. En effet, sans champ magnétique et sans contrainte uniaxiale, la transformation en température descendante est très largement dépendante du temps alors qu'elle ne l'est pas en température montante, c'est-à-dire sur la branche montante de l'hystérésis.

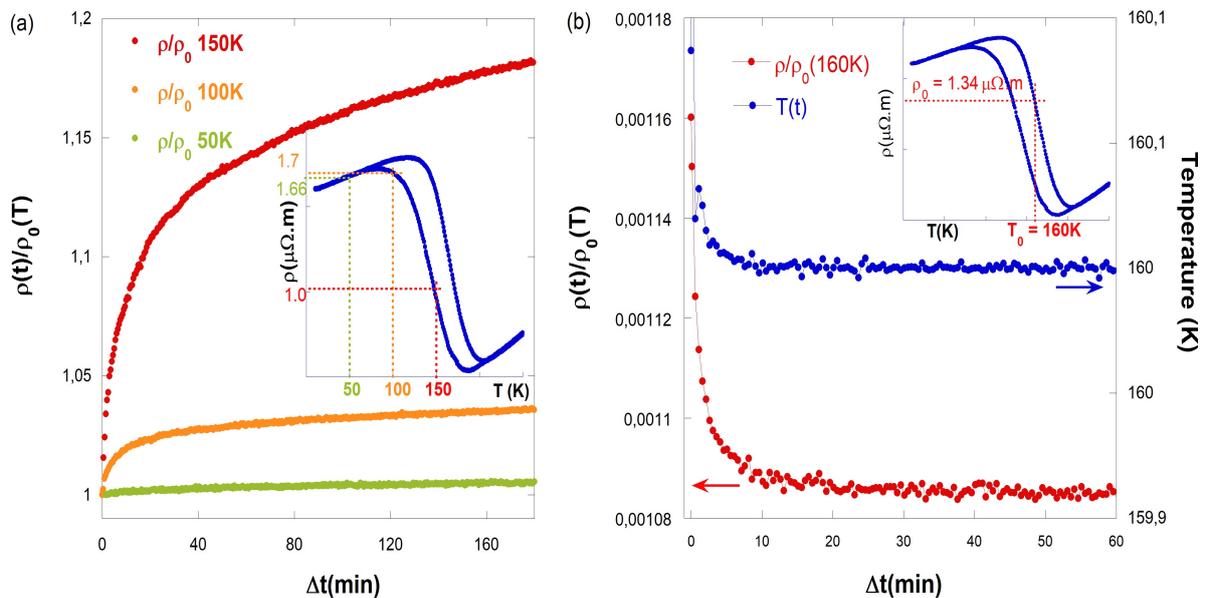


Figure 4.1 - a) Relaxation de la résistivité d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ pour trois températures constantes (150K, milieu de la transformation, 100K, fin de la transformation, 50K, en dessous de la transformation) prises à la descente en température.

b) Mesure de relaxation de la résistivité d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ à 160K prises à la montée en température. Également représenté T/T_0 correspond au paramètre température réelle/température consigne c'est-à-dire le temps de stabilisation.

La différence de résistivité entre les deux phases austénite et martensite est liée à la perturbation de la densité d'état électronique due au changement de structure et aux interactions antiferromagnétiques dans la martensite [Dube2012] et [Dubo2012].

Dans un premier temps, des études en résistivité ont été menées sur $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallin en fonction de la température et sans champ magnétique appliqué à l'aide du *Physical Property Measurement System* (PPMS) afin de mieux connaître les problèmes liés à la cinétique dans nos matériaux. Trois températures ont été atteintes sur la branche en température descendante du cycle et une unique sur la branche montante du cycle d'hystérésis. Des mesures de la relaxation de résistivité au cours du temps ont été réalisées à ces températures. Lorsque la transition est athermale et ne dépend pas du temps, aucune relaxation de la résistivité n'est attendue. Une température est située au milieu de la transformation, soit proche de $(M_s + M_f)/2$ en branche descendante (150K) ou $(A_s + A_f)/2$ en branche montante (160K); une deuxième température est située aux alentours de M_f (100K) et enfin, la troisième température est située en dessous de M_f en branche descendante (50K) et donc en dessous du cycle d'hystérésis lié à la transition martensitique.

Lorsqu'on observe la Figure 4.1 - a), on note que la résistivité électrique pour une température située dans la fenêtre de transformation $M_s - M_f$ est fortement dépendante du temps. La transition peut, à partir de ces mesures, être considérée isothermale. À basses températures, la résistivité relaxe moins, ce qui semble correspondre à une diminution des fluctuations thermiques permettant la nucléation de la martensite. Lorsqu'on observe la Figure 4.1 - b), on note que pendant le chauffage la résistivité ne relaxe presque pas et suit quasiment la dépendance temporelle de la consigne. Pour autant, il est difficile d'affirmer que la transformation est purement athermale; la mesure de résistivité ne permettant pas de mesurer proprement la cinétique d'une transformation.

Ainsi l'hystérésis thermique de la transformation constitue un domaine de métastabilité important des deux phases où la nucléation et la croissance de la martensite se produisent. Les mesures réalisées par l'intermédiaire du PPMS nous permettent de conclure que les branches descendantes de l'hystérésis ne se superposent pas lorsque la vitesse de refroidissement varie alors que les branches montantes se superposent pour toutes vitesses, dans la limite des possibilités de régulation thermique de l'appareillage. Autrement dit, nos échantillons semblent suivre le comportement classique des alliages magnétiques à mémoire de forme et possèdent un comportement isothermale en branche descendante et un comportement athermal en branche montante.

Dans nos dispositifs dans lesquels la régulation thermique est plus complexe, les problèmes de relaxation seront pris en compte. Pour cela, les mesures ne seront pas analysées pour des températures inférieures à 100K qui nécessitent une diminution de la vitesse de refroidissement pour s'adapter aux conditions cryogéniques.

2. Détermination des fractions volumiques de phases issues de mesures de résistivité électrique ρ et d'aimantation m d'échantillons monocristallins de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

De nombreuses mesures ont montré que la résistivité électrique était une mesure indirecte de la fraction volumique des phases en présence, ce que nous avons corroboré par des mesures optiques couplées à des mesures de résistivité. La fraction volumique de la martensite z_M est ainsi estimée à partir des valeurs de la résistivité électrique et celles d'aimantation, notamment par le modèle de mélange à deux phases en série telle que :

$$\text{Modèle série} \left\{ \begin{array}{l} z_M = \frac{\rho - \rho_A}{\rho_M - \rho_A} \\ z_M = \frac{m - m_A}{m_M - m_A} \end{array} \right. ; \quad \text{Modèle de Bruggeman [Brug1935]} \quad z_M = 1 - \frac{\rho - \rho_M}{\rho_A - \rho_M} \cdot \left(\frac{\rho_A}{\rho}\right)^{2/3}$$

où ρ_M (m_M) désigne la résistivité électrique (aimantation) de la martensitique, ρ_A (m_A) celle de l'austénite et ρ (m) la résistivité électrique (l'aimantation) de l'échantillon à la température T [Ged2010]. Nous pouvons définir la fraction volumique de la phase austénite par $z_A = 1 - z_M$.

D'autres modèles plus complexes (tels que le modèle de Bruggeman [Brug1935]) peuvent également décrire les fractions volumiques. Nous avons principalement utilisé le modèle en série car il est également adaptable à d'autres mesures (déformation...) pour décrire la cinétique de la transformation ainsi que les distorsions du cycle d'hystérésis qui peuvent apparaître en présence de champs externes. Entre le modèle série et le modèle de Bruggeman, peu de variations sont observées sur les résultats et ne changent pas les conclusions essentielles. Par la suite le modèle série a été utilisé.

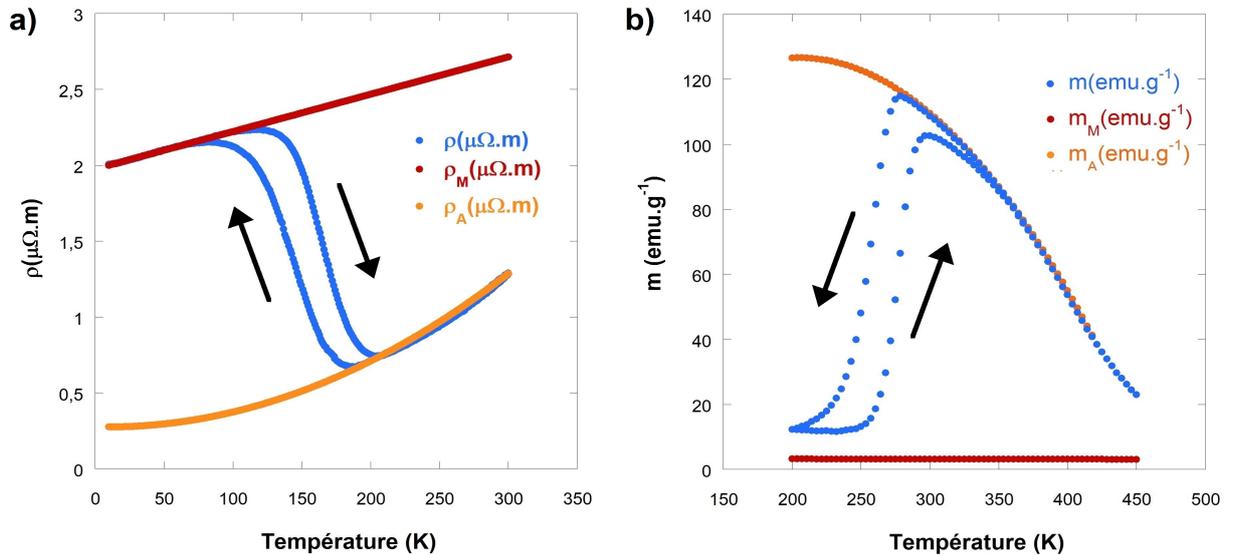


Figure 4.2 - a) Simulation du comportement des résistivités électriques ρ_M et ρ_A à basse et haute températures.

b) Simulation du comportement des aimantations m_M et m_A à basse et haute températures.

Au préalable, il faut simuler l'évolution de $\rho_M (m_M)$ et $\rho_A (m_A)$ avec la température.

- Les mesures réalisées au PPMS, montrent que ρ_M , est bien décrit par une fonction linéaire qui a donc été extrapolée aux hautes températures dans la gamme du cycle d'hystérésis (voir Figure 4.2 - a)). L'influence éventuelle du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale (magnétorésistance et piézorésistance) sur les conductivités de l'austénite et de la martensite ont été prises en compte au cas par cas, ce qui sera explicité pour chaque courbe. L'aimantation m_M de la martensite a été considérée nulle, ce qui est couramment obtenue dans la littérature.

- Pour simuler ρ_A et m_A , nous utilisons un polynôme de second ordre plus approprié à basse température (voir Figure 4.2 - b)). Pour cela, nous nous appuyons sur la courbe de l'austénite bloquée à $9T$ qui a été mesurée au PPMS en supposant qu'elle traduit le mieux physiquement la courbe de résistivité de l'austénite à basse température.

3. Blocage de la transition martensitique en présence d'un champ magnétique ou d'une contrainte uniaxiale dans $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

3.1. Blocage de la phase austénite sous champ magnétique

En présence d'un champ magnétique appliqué en *FC* (*Field Cooled*), la transition de la phase austénite vers la phase martensite peut être entièrement gelée comme le montre la Figure 1.4 du **Chapitre I** et la Figure 4.3 représentant la résistivité électrique et la fraction volumique de l'austénite calculée avec le modèle en série. Pour un champ magnétique suffisamment fort de $9T$, la totalité de l'austénite est figée et $z_{A \text{ série}} = 1$.

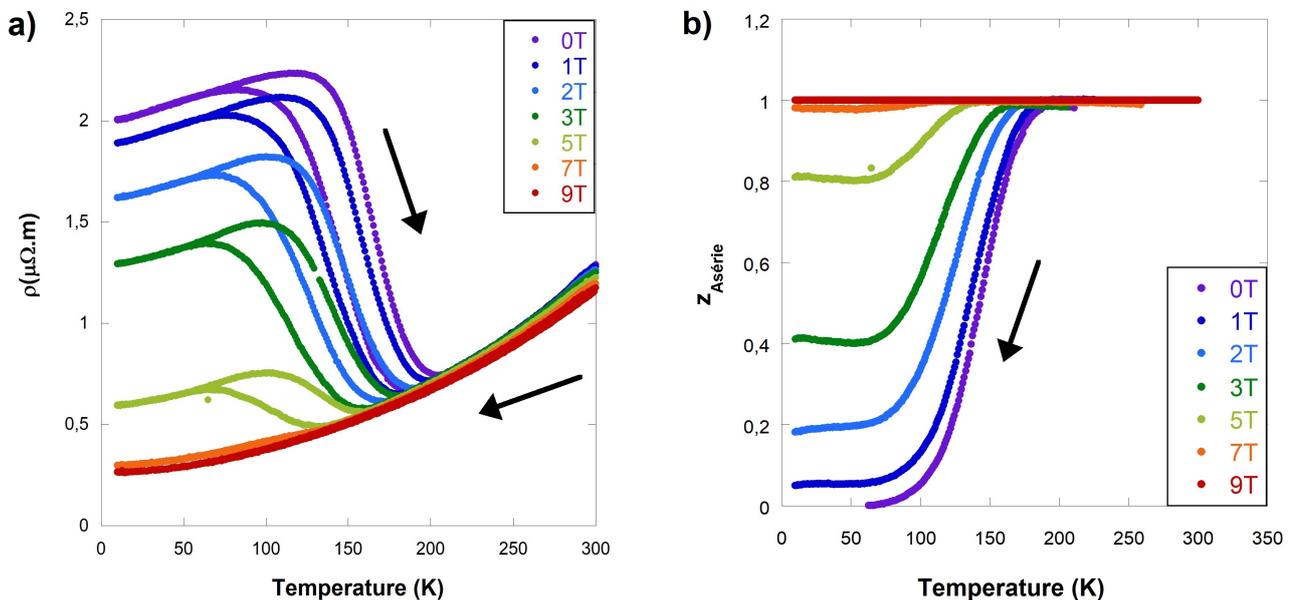


Figure 4.3 - Blocage de la transformation structurale d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué en *FC* pour une vitesse de descente constante de $2K.min^{-1}$. Résistivité électrique et fraction volumique de l'austénite. Stabilisation de la phase austénite sous champ magnétique.

On peut estimer que pour un champ proche de $9T$, nous ne transformons plus la phase austénite en martensite. Le taux de blocage dépend de l'intensité du champ et de la vitesse de refroidissement. Cet effet, nommé «*austenite arrest*», se produit car le champ a tendance à stabiliser la phase austénite ferromagnétique. Toutefois, pour des valeurs de champ inférieures à $9T$, la phase austénite relaxe vers la phase martensite dans des temps mesurables. C'est la raison pour laquelle certains auteurs ont parlé de *kinetic arrest* (blocage cinétique) pour décrire ce phénomène [Sha2007]. Ce phénomène a souvent été rapproché d'un état vitreux magnétique avec gel de la phase haute température dépendant à la fois de la cinétique de refroidissement et de l'amplitude du champ magnétique.

La manière dont les fluctuations thermiques ou le processus de diffusion influencent la cinétique de la transformation a été étudiée [Ots2001], [Per2001], [Pla2004]. Toutefois, certains auteurs n'approuvent pas la nature cinétique de la transition et pensent que le blocage a une origine essentiellement thermodynamique car le changement d'entropie de la transition martensitique diminue avec la diminution de la température pour devenir nulle à très basses températures. Sur nos courbes, un calcul rapide d'énergie permet d'éclairer ce point de vue.

La force motrice de la transformation, estimée à $\Delta G \approx \Delta S_{tr}^{A \rightarrow M} \cdot \Delta T$, où ΔT représente le sous-refroidissement, devient nulle en dessous d'une certaine température [Xu2013]. La nucléation de la martensite n'est plus possible quelque soit le sous-refroidissement [Ito2008]. Cette explication a été proposée à partir d'analyse des courbes d'aimantation sous champ variable et pour différentes températures. La nucléation de la martensite est entraînée par une différence négative [Fuk2014] entre les énergies libres de la martensite et de la phase mère, mais le changement dans l'ordre magnétique s'oppose à la transition structurale [Kus2010]. À certaines températures critiques et pour certaines valeurs de champ magnétique, la différence d'entropie magnétique entre les phases austénite et martensite est censée surmonter la différence d'entropie vibratoire entre les deux phases, entraînant la diminution puis l'annulation de l'entropie $\Delta S_{tr}^{A \rightarrow M} = S_{totalM} - S_{totalA} = 0$. Par conséquent, la barrière d'énergie libre entre les phases parentales et martensitique est liée à la nécessité de détruire ou d'abaisser l'ordre magnétique. Elle peut être réalisée à l'aide de fluctuations thermiques conduisant à une transformation de type isothermale à la descente. Les auteurs en ont conclu que les effets de relaxation dans les alliages magnétiques à mémoire de forme sont intrinsèques lors de la branche descendante de l'hystérésis et ne nécessitent pas un modèle basé sur l'introduction d'une cinétique lors de la nucléation martensitique. Elle est par contre facilitée lors de la conversion de la martensite en austénite sur la branche montante de l'hystérésis et la transition est de type athermale.

De plus, notons la présence d'une magnéto-résistance lors de l'application du champ dont on pourra normaliser l'effet lors du calcul de la fraction volumique.

Comme nous le verrons par la suite lors du **paragraphe 3.2.**, nous pensons qu'un autre élément en lien avec la microstructure intervient pour expliquer l'origine du blocage. Par ailleurs, des mesures sous contrainte uniaxiale ont été menées et un blocage de la phase martensite a été observé lors du réchauffement en température que nous allons décrire ci-après. Nous pensons que son intérêt réside dans le fait qu'il se produit sur la branche montante du cycle où la surchauffe de l'austénite est limitée thermodynamiquement.

3.2. Blocage de la phase martensite sous contrainte uniaxiale

La résistivité électrique de plusieurs monocristaux de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ en fonction de la température (300K à 100K) et de la contrainte uniaxiale constante a été mesurée. La contrainte uniaxiale appliquée suivant la direction cristallographique (110) de la phase cubique est constante pendant le refroidissement et le chauffage. Les vitesses de refroidissement et de chauffage sont de $3K.min^{-1}$, identiques à celles utilisées lors des mesures avec le PPMS. Cependant, comme mentionné auparavant, le système de refroidissement sous contrainte rend difficile le contrôle précis de la vitesse de refroidissement en dessous de 100K. C'est pourquoi les mesures ont été réalisées à des températures supérieures à 100K. La contrainte uniaxiale externe stabilise la martensite dans le cristal de $Ni - Mn - In$ en réduisant les paramètres de maille du réseau cristallin et la distance $Mn - Mn$ améliorant ainsi l'échange antiferromagnétique [Kre2007]. La température de transformation est ainsi décalée vers les plus hautes températures en présence d'une contrainte uniaxiale.

En présence d'une contrainte uniaxiale, la branche montante en température de l'hystérésis se distord et la résistance mesurée ne suit plus la diminution classique associée à la conversion de la martensite en austénite (Figure 4.4). Ce changement de résistance peut provenir de différentes sources : il peut être lié à un changement de dimension et/ou à un changement de la fraction volumique. Des observations optiques ont permis de montrer que c'est ce dernier point qui semble être responsable de la majeure distorsion du cycle d'hystérésis [Por2017]. Par contre, il existe un léger effet de piezorésistance (noté PR sur la Figure 4.4 - a)) qui apparaît à basse température en dessous de M_f qui peut être lié aux changements de dimension de l'échantillon et à un changement de conductivité électrique.

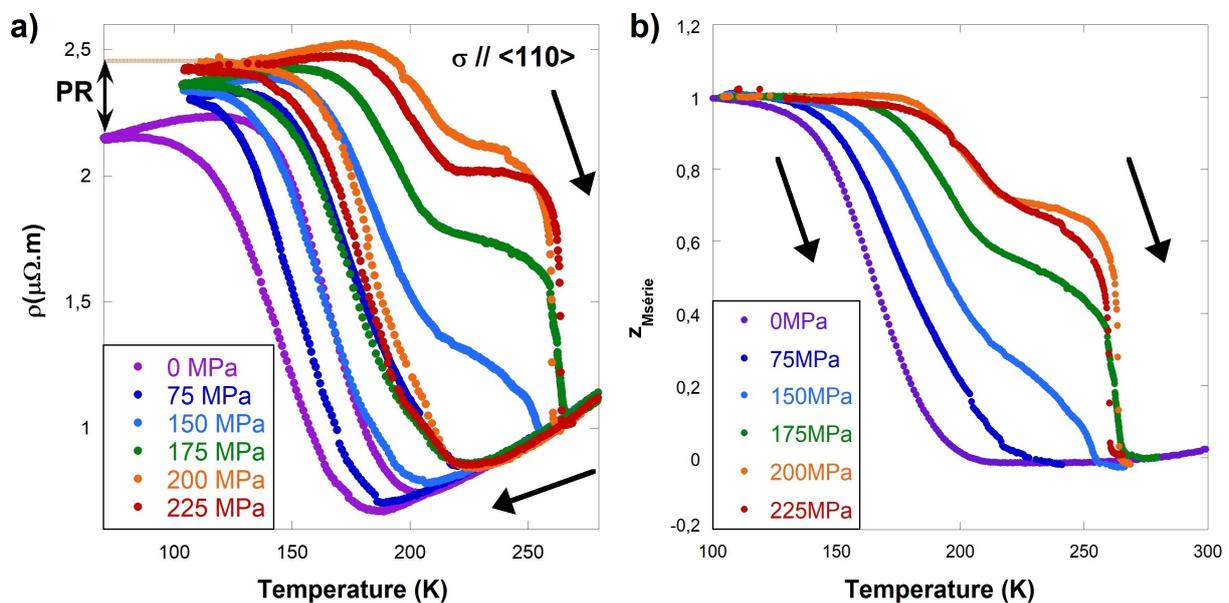


Figure 4.4 - a) Blocage de la transformation structurale d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ lors de l'application d'une contrainte uniaxiale.

PR : effet lié à la piézorésistance et aux dimensions. b) Fraction de martensite bloquée par application de la contrainte uniaxiale sur la direction (110) de la phase cubique déterminée par le modèle série pour la branche montante en température. Distorsion du cycle d'hystérésis apparaissant à la montée en température lors de l'application d'une contrainte uniaxiale.

La fraction volumique z_M a été estimée comme précédemment au cours de la montée en température en tenant compte de la piézorésistance. La fraction volumique est présentée Figure 4.4 - b) lors de la branche montante en température, la branche descendante ayant un comportement normal que l'on peut constater sur la courbe 4.4 - a). La similarité des branches montantes des courbes 4.4 a) et b) est évidente. À partir de ces courbes, il est aisé d'obtenir le taux de variation dz_M/dt qui est présenté sur la Figure 4.5. Une grande distorsion par rapport au taux de variation dz_M/dt obtenu à 0 MPa peut être observée pour une contrainte uniaxiale supérieure à 150 MPa. Elle montre que lorsqu'une contrainte uniaxiale constante est appliquée, la transformation en branche montante dépend du temps et non uniquement de la température. La transformation qui était quasiment athermale sans contrainte uniaxiale est manifestement devenue isothermale et son taux de variation dz_M/dt correspond à une mesure indirecte et moyenne de la cinétique de la transformation.

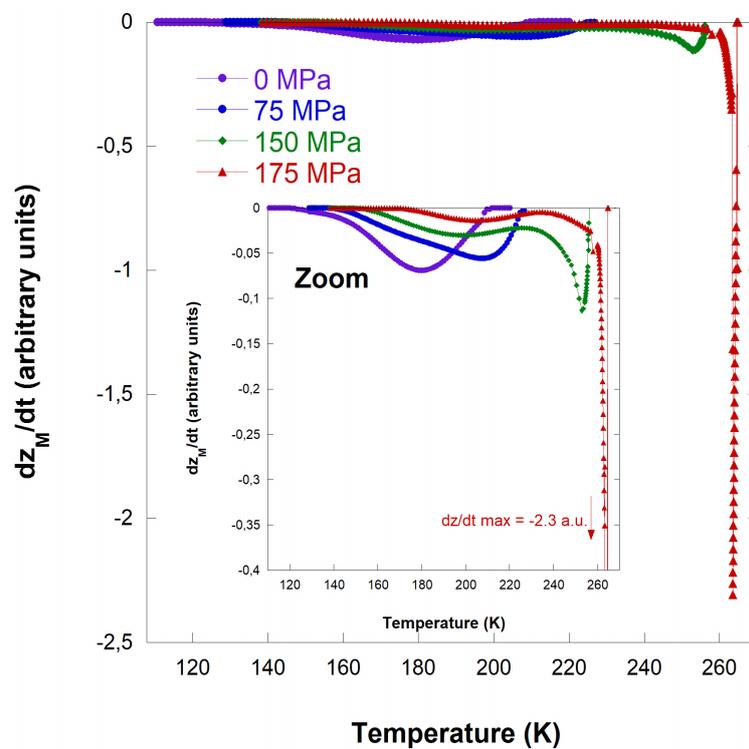


Figure 4.5 - Taux de variation de la cinétique de la transformation représentée par la dérivée temporelle de la fraction martensitique dz_M/dt . Une forte variation de la cinétique lors du phénomène d'avalanche se produit lors de la remontée en température sous contrainte uniaxiale.

Nous souhaitons dans le paragraphe suivant faire le parallèle entre le blocage de l'austénite et le blocage de la martensite.

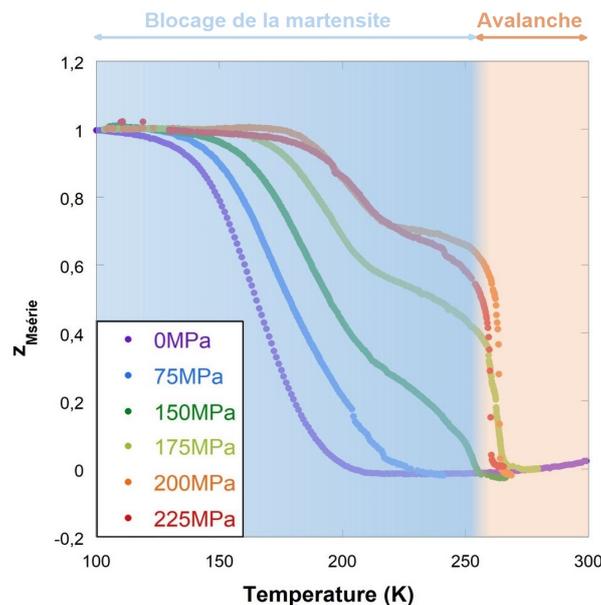


Figure 4.6 - Mise en évidence de la plage en température présentant un blocage de la fraction de martensite (en bleu) ainsi que de la plage en température montrant le phénomène d'avalanche de la fraction martensitique lié à la thermodynamique (en orange).

Nous voyons que les courbes de la fraction martensitique en fonction de la température sous différentes contraintes uniaxiales peuvent se décomposer en deux parties : une première partie correspondant au blocage de la martensite comparable aux courbes $z_{A\text{ série}}(H, T)$ et une deuxième partie à haute température correspondant au phénomène d'avalanche. La transformation inverse est une fonction complexe de la contrainte appliquée, de contraintes de cisaillement locale, d'interaction entre volumes transformés et volumes non transformés, de création et d'annihilation d'interfaces et de conversion de variantes martensite. L'interaction entre le volume transformé et le volume non transformé dans la transformation inverse où le volume d'austénite est en expansion et la conversion inter-variantes peut donner lieu à des contraintes internes et une énergie supplémentaire est alors nécessaire pour compléter la transformation.

À la descente, une augmentation du sous-refroidissement augmente la force motrice mais réduit la diffusivité atomique tandis que pour le réchauffement, une augmentation de la surchauffe augmente à la fois la force motrice et la diffusivité atomique, entraînant seulement une augmentation du taux de nucléation et conduisant irrémédiablement à un phénomène d'avalanche thermodynamique et non à un gel stable.

Il nous semble utile de mettre en regard les deux phénomènes de blocage, austénitique et martensitique car le blocage de l'austénite peut être gelé à basse température contrairement au blocage de la martensite qui ne peut dépasser un seuil critique thermodynamique. Il nous semble ainsi que ces deux mesures permettent également, tout comme l'a proposé [Bru2018], de montrer que le problème de blocage ne résulte pas uniquement d'un problème thermodynamique ou cinétique mais qu'un troisième élément d'ordre microstructural intervient.

4. Blocage de la transformation et microstructure

4.1. Blocage de la phase martensite et de la phase austénite et influence des recuits

L'influence des recuits secondaires sur le blocage de l'austénite a été clairement démontré par Bruno et al. et nous avons confirmé à de nombreuses reprises cet effet dans nos matériaux. Des recuits secondaires ont été effectués sur des rubans polycristallins préparés par la technique de trempe sur roue [Por2019]. Cette étude n'a pour le moment pas été réalisée sur les échantillons massifs mais il nous semble pertinent de présenter les résultats obtenus sur les rubans également maîtrisés par l'équipe. Les recuits sont effectués à des températures variant entre 700°C et 850°C puis ils sont systématiquement suivis d'une trempe à l'eau. L'influence du recuit a été directement montrée sur la fraction volumique de la martensite en fonction de la température et une amélioration du taux de conversion est engendrée par un recuit secondaire pour certaines compositions. Les recuits permettent une diminution du taux de blocage, une augmentation de la température de transformation et une diminution de la largeur d'hystérésis. La température de recuit et la durée influencent grandement les effets.

La température de recuit qui montre les meilleurs résultats se situe aux alentours de 850°C (24h00), bien au-dessus de la température de transformation cubique $B2/L2_1$. L'inverse est vrai également, à savoir : il est possible d'engendrer un blocage de la transformation, une augmentation de la largeur d'hystérésis lorsque le recuit se situe à basses températures (bien en dessous de la transition $B2/L2_1$). La plage de température de transformation est liée à l'énergie élastique stockée au niveau microstructural au cours de la transformation martensitique. Le recuit secondaire pourrait diminuer (augmenter) l'apparition de phases secondaires de taille nanométrique ainsi que la cohérence entre les phases austénite et martensite directement en lien avec l'énergie élastique de la transformation. On vérifie également dans nos mesures que plus M_s est bas, plus il y a du blocage sous champ magnétique. Bruno et al. estiment que la concentration de lacunes pourrait jouer un rôle conjoint avec la fraction volumique de phase $B2/L2_1$. La quantité de lacunes serait reliée au recuit et à la trempe consécutive au recuit. Des études ont montré que la température de transformation M_s diminue lorsque la quantité de lacunes augmente car les contraintes de réseau diminuent [Hsu1983], [Got2015]. Lorsqu'on effectue un recuit secondaire au-dessus de $B2/L2_1$, la température M_s augmente avec la diminution des lacunes ainsi que la fraction volumique d'ordre $B2$. Or, il est communément admis dans la littérature qu'une augmentation de l'ordre $L2_1$ tend à décroître la température M_s car elle stabilise l'austénite. C'est pourquoi Bruno et al. ont proposé qu'un nouvel élément d'ordre microstructural interagissant avec la cinétique de mise en ordre de la fraction volumique $B2/L2_1$ pourrait contrôler M_s . Il pourrait s'agir de défauts ponctuels, de lacunes possédant une barrière énergétique à la nucléation de la martensite. Dans tous les cas, le paysage thermodynamique, cinétique d'un recuit est complexe, non monotone et non trivial. La Figure 4.7 représente la fraction volumique de la martensite au cours de la transformation obtenue à partir des courbes d'aimantation réalisées à $7T$ avant et après recuit en *field cooled* sur un ruban de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.1}In_{12.9}$. On constate que la fraction volumique de la martensite n'est jamais égale à 1 et atteint 0.9 après recuit. Deux hypothèses peuvent être faites concernant cette valeur : il existe un blocage résiduel de l'austénite et/ou l'affirmation que la valeur de l'aimantation de la martensite (considérée comme antiferromagnétique donc nulle) n'est pas exacte. Même s'il ne s'agit pas de même composition et que la nature des échantillons est différente (ruban et monocristal),

la similitude avec la courbe montrant la fraction volumique de la martensite pour différentes valeurs de champ magnétique est assez frappante. Dans ce cas, on constate que le recuit augmente la valeur de M_s et réduit le blocage de l'austénite sous champ. Il permet donc une meilleure transformation.

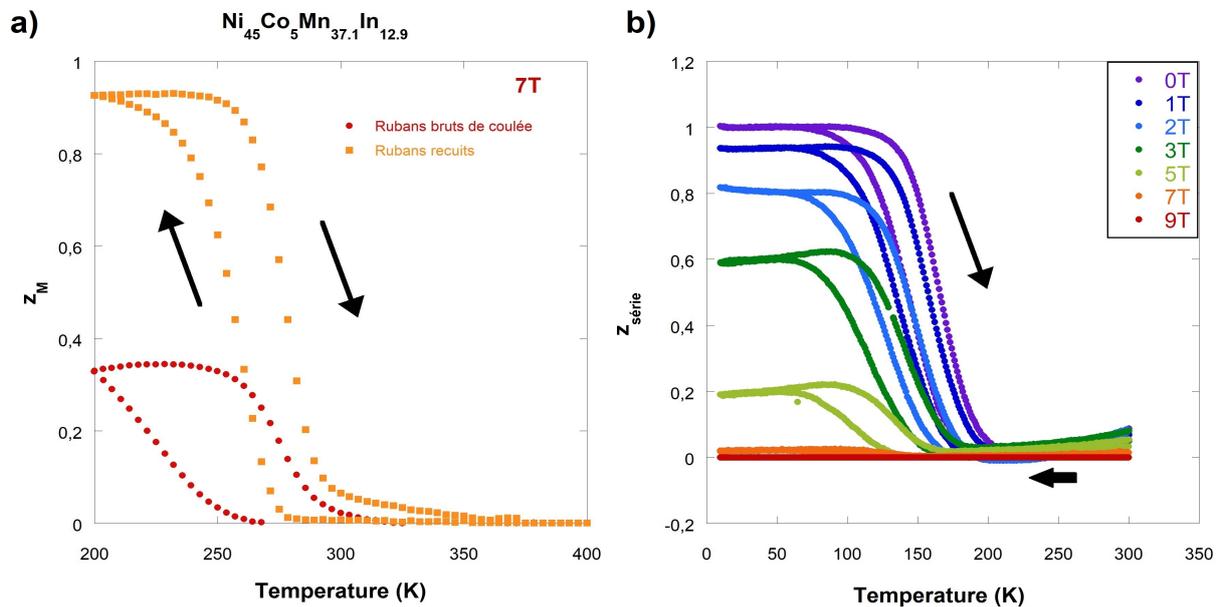


Figure 4.7 - Parallèle entre le blocage de l'austénite résiduel des matériaux bruts de coulée a) et celui obtenu sous champ magnétique b).

Tout aussi intéressant mais non observé jusque là est l'influence d'un recuit secondaire mené sur des alliages présentant des températures de transformation à haute température. La Figure 4.8 - a) représente la fraction volumique de la martensite sur des rubans de compositions $Ni_{45}Co_5Mn_{37.3}In_{12.7}$ obtenue à partir des courbes d'aimantation réalisées à $7T$. La composition en indium étant plus faible, on constate que les températures de transformation sont situées près de la température ambiante.

De nouveau on note lors du recuit une amélioration du taux de conversion de l'austénite en martensite pour la descente en température puisque la fraction volumique passe de 0.9 sur l'alliage brut de coulée à 1 après recuit. On constate également que le recuit augmente M_s et réduit la largeur d'hystérésis, du moins dans sa partie inférieure. La transformation de l'austénite vers la martensite a été favorisée par le recuit secondaire effectué au-dessus de $B2/L2_1$ [Pla1992]. Par contre, il est étonnant de constater qu'on induit un blocage de la martensite lors de la remontée en température sans présence d'une contrainte uniaxiale confirmant là encore le rôle couplé entre microstructure/thermodynamique/cinétique dans les blocages des deux phases à la montée et à la descente. Plus l'alliage présente une température de transformation à haute température, plus le recuit secondaire sera susceptible d'induire un blocage de la martensite lors de la remontée en température. Il n'est pas exclu qu'une température de transformation M_s trop haute et/ou un degré d'ordre $B2/L2_1$ trop élevé soit responsable de ce deuxième effet. Comme on sait que le paysage thermodynamique n'est pas identique à la montée en température et la descente en température, il n'est pas exclu que les défauts microstructuraux et la mise en ordre $B2/L2_1$ ne soit pas symétrique et qu'une amélioration de la transformation de l'austénite vers la martensite avec une conversion complète ($z_M = 1$) soit suivie d'un blocage lors de la remontée en

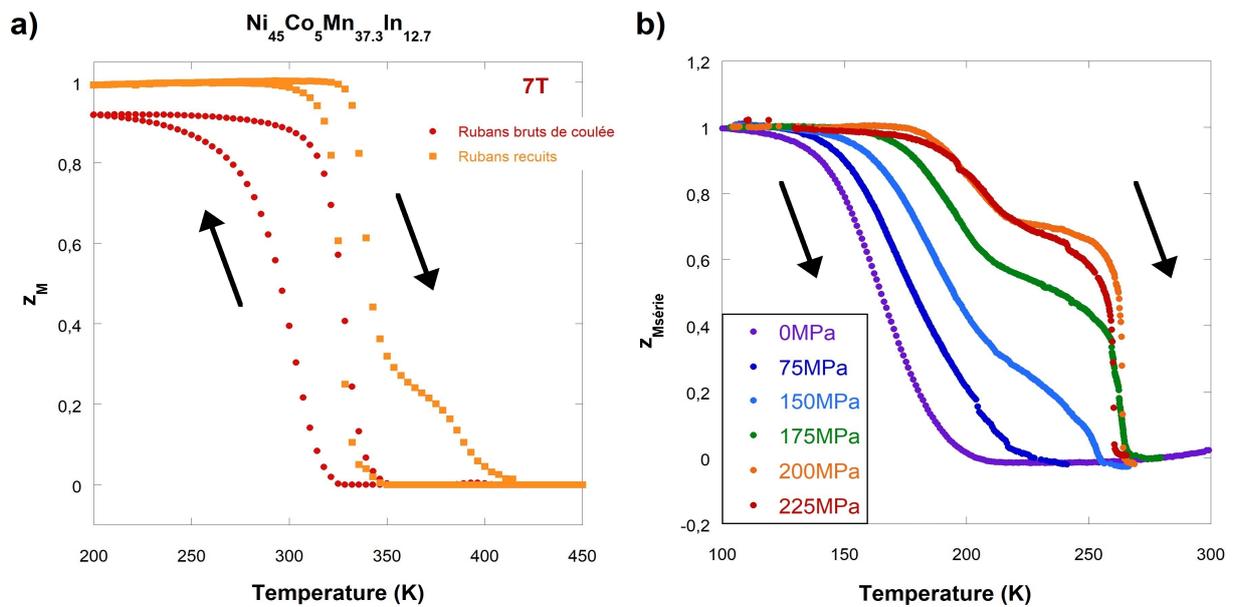


Figure 4.8 - Parallèle entre le blocage de la martensite résiduelle des matériaux bruts de coulée a) et celui obtenu sous contrainte uniaxiale b). Le recuit secondaire crée une amélioration de la transformation de l'austénite vers la martensite mais induit un blocage lors de la transformation de la martensite vers l'austénite.

température. Ces défauts structuraux seraient responsables du blocage de la martensite sous contrainte lors des courbes en montée en température (Figure 4.8 - b)).

Par contre, il n'est pas évident que ces défauts microstructuraux soient identiques puisqu'on peut voir une amélioration du taux de conversion de la martensite contrairement à celui de l'austénite à la montée. Il se pourrait également que le couplage microstructure/ordre structural/contraintes/volumes transformés et non transformés engendre la possibilité de nombreux paysages thermodynamiques et/ou de stabilisation de variants pendant la transformation.

4.2. Blocage de la martensite sous contrainte uniaxiale et orientation cristallographique

L'influence de l'orientation cristallographique sur le blocage de la martensite en présence d'une contrainte uniaxiale a également été étudiée. Comme le montre les Figures 4.9 - a) et b), des comportements électriques différents ont été observés selon la direction d'application de la contrainte sur les échantillons de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallins ce qui permet d'accréditer la possibilité de conversion d'un variant vers un autre variant lors de la remontée en température. Il en résulte que les effets élastocaloriques induits par contrainte mécanique seront donc très dépendants de la direction cristallographique des matériaux. Ce point est très important et n'a, à notre connaissance, à ce jour jamais été étudié.

Quelle que soit l'orientation de l'échantillon, nous constatons toujours que l'application de la contrainte uniaxiale décale la transformation martensite-austénite vers les hautes températures.

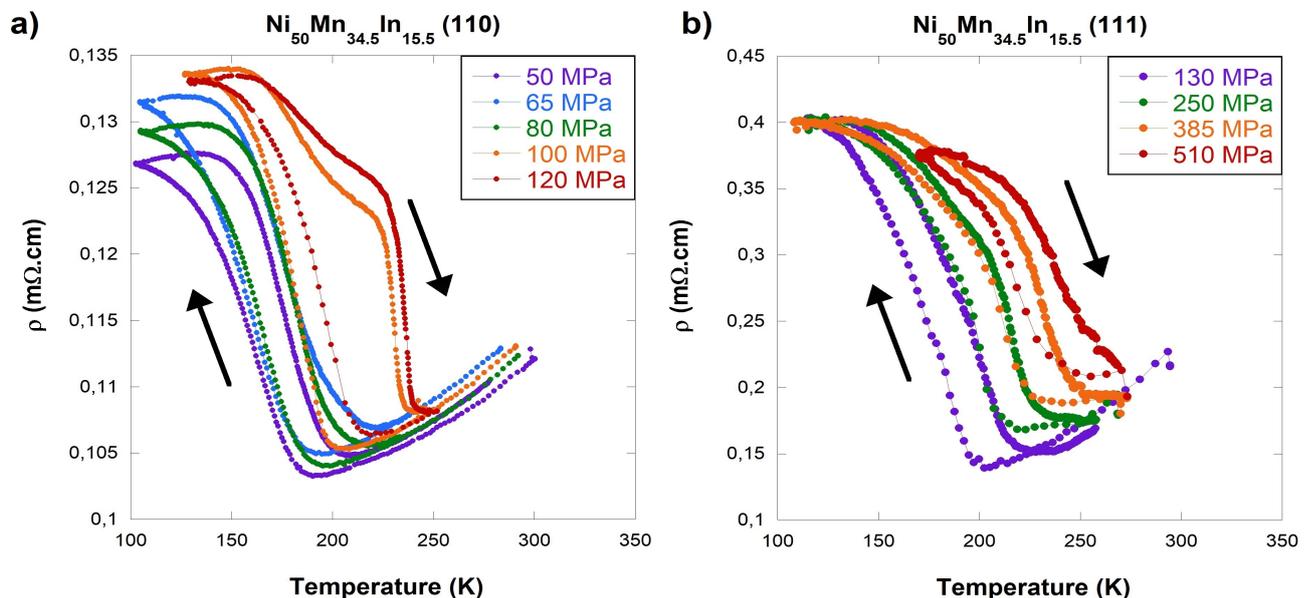


Figure 4.9 - a) Résistivité électrique d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ sous des contraintes de 50 MPa, 65 MPa, 80 MPa, 100 MPa et 120 MPa appliquées sur l'axe cristallographique (110) cubique et b) des contraintes uniaxiales de 130 MPa, 250 MPa, 385 MPa, et 510 MPa appliquées suivant l'axe cristallographique (111) cubique.

Le phénomène d'avalanche apparaît pour une contrainte de l'ordre de 100 MPa et supérieure pour l'orientation (110)_c et ne se produit pas pour l'orientation suivant (111)_c.

La Figure 4.9 montre que lorsque la contrainte est appliquée selon la direction (111)_c du cristal, il n'y a pas de blocage de la martensite. Cette direction particulière correspond à un équilibre des trois variants de la structure quadratique et donc à un équilibre des 12 variants monocliniques (Figure 4.10). Autrement dit, l'application de la contrainte ne permet pas de favoriser un variant particulier et la possibilité de convertir un variant vers

un autre variant ne semble pas non plus privilégiée. Il faut également souligner les différences de résistivité électrique de l'état martensitique entre les différents cristaux orientés. Un facteur 3 est observé révélateur d'une forte anisotropie en conductivité électrique de la phase martensitique.

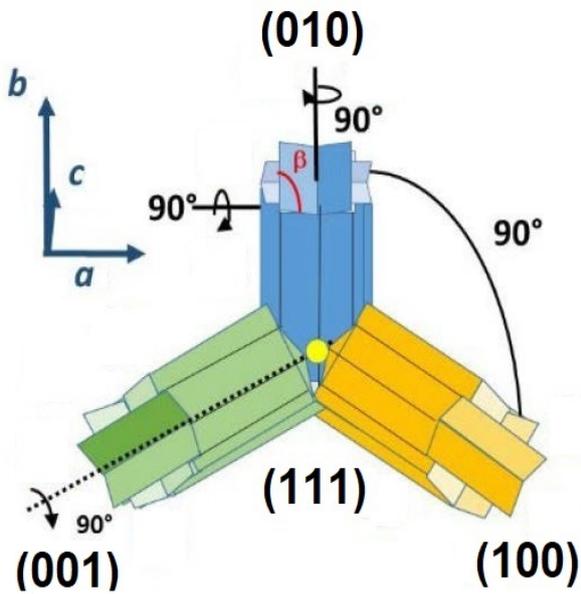


Figure 4.10 - Représentation des variants apparaissant lors de la transformation de la phase cubique vers monoclinique. Par les lois de macles identifiées les directions cristallologiques se créant lors de la transformation sont les directions (100) , (010) , (001) . L'application de la contrainte sur la direction cristallologique (111) ne favorise ainsi aucun variant.

5. Blocage de la phase martensite et de la phase austénite lors d'un couplage du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale

Des mesures de résistivité électrique ont été réalisées en couplant le champ magnétique et la contrainte uniaxiale appliquée suivant la direction (110). Notre intention était de déterminer si ces deux champs extérieurs ont un couplage que l'on peut traduire par une somme des deux effets étudiés précédemment ou s'il existe un couplage plus complexe. La résistivité électrique pour une contrainte appliquée de 300 MPa et un champ magnétique atteignant $4T$ est présentée en Figure 4.11.

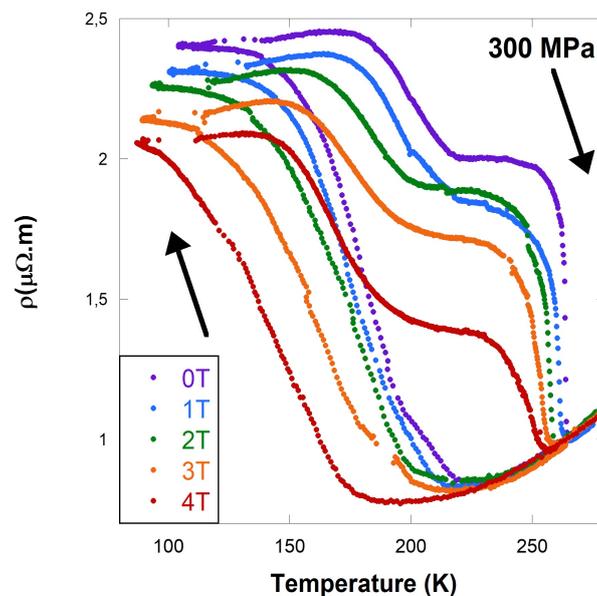


Figure 4.11 - Résistivité électrique en fonction de la température pour une contrainte appliquée de 300 MPa suivant la direction (110) et pour différentes valeurs de champs magnétiques.

Un blocage de l'austénite lors de la descente en température et un blocage de la martensite lors de la montée en température sont observés. Toutefois, on constate nettement que l'application du champ magnétique permet une plus grande conversion de la martensite en austénite lors de la remontée en température. Cet effet peut être visualisé de manière plus claire lorsqu'on trace la fraction volumique de la martensite lors de la remontée en température comme présenté en Figure 4.12. On note que la fraction volumique est toujours supérieure à 0.8 (alors que sans contrainte, elle atteint 0.6 pour 3T) ce qui montre bien l'effet antagoniste du champ magnétique par rapport à la contrainte uniaxiale. Pour 300 MPa , le blocage de l'austénite sous champ magnétique est également réduit et la fraction volumique est de 0.15 à 3T alors qu'elle est égale à 0.4 sans contrainte uniaxiale. On remarque donc que pour certaines valeurs de champ magnétique et certaines valeurs de contrainte uniaxiale, on peut parvenir à réduire les blocages lors de la transition.

De plus, comme nous le verrons dans le **Chapitre V**, il est possible de profiter de l'antagonisme des deux paramètres extérieurs sur la transformation de phase pour réduire le cycle hystérétique et donc les pertes hystérétiques au maximum afin d'avoir les meilleurs rendements possibles.

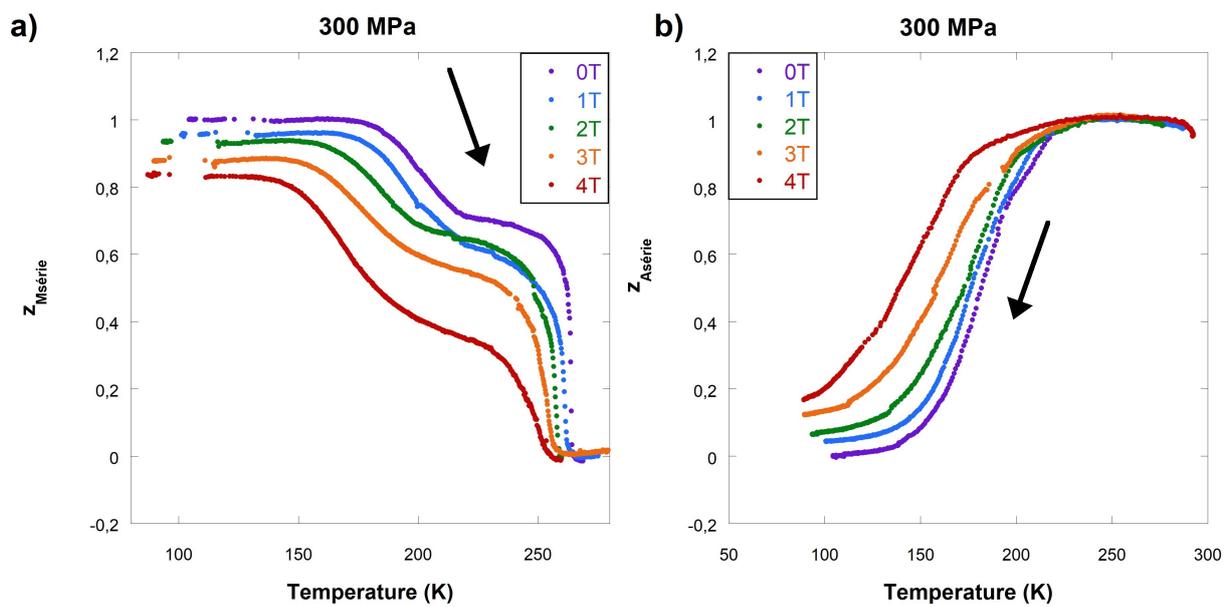


Figure 4.12 - a) Fraction volumique de martensite lors de la remontée en température et b) fraction volumique de l'austénite lors de la descente en température.

Conclusion

Nous avons pu, lors de ce chapitre, étudier l'influence de paramètres extérieurs sur la transformation de phase martensitique ainsi qu'estimer le suivi de la fraction volumique de phase. En effet, les décalages en températures ainsi que les variations du cycle hystérétique de la transformation sous champ magnétique et contrainte uniaxiale sont visibles sur les mesures de résistivité électrique. Un modèle a permis de quantifier les fractions volumiques de phase martensitique et austénitique en fonction de la température sous contrainte uniaxiale et champ magnétique.

Nous avons mis en évidence par ces mesures les différents phénomènes de blocage de phase sous champ magnétique et sous contrainte uniaxiale qui se produisent systématiquement pour ces compositions.

Le phénomène de blocage sous champ magnétique appelé *austenite arrest* permet de mettre en évidence le caractère dépendant de la cinétique de transformation interprété par les variations d'énergie libre lors de la transformation sous champ magnétique.

Le phénomène de blocage se produisant sous contrainte uniaxiale est également présenté et ce pour la première fois. En suivant la cinétique de la transformation nous avons montré que la transformation quasi-athermale sans contrainte uniaxiale devient isothermale par l'action d'une contrainte uniaxiale. Ce phénomène de blocage se produisant à haute température est soumis aux lois de la thermodynamique finalisant ce phénomène de blocage par un phénomène d'avalanche. Ce dernier permet d'affirmer que seule la cinétique ou seule la thermodynamique ne régissent pas les propriétés macroscopiques du matériau.

Afin de donner une interprétation à ces blocages, nous estimons que le caractère de la cinétique est aussi important que la thermodynamique qui régit le système, mais également et non négligeable, la microstructure et les recuits influencent énormément ces phénomènes. Ceci nous permet d'affirmer que les contraintes internes du matériau étudié ont un impact extrêmement important dans le pourcentage volumique de phases de la transformation. Des mesures de résistivité électrique ont également permis de montrer que la direction cristallographique d'application de la contrainte uniaxiale a une forte influence sur le mécanisme de blocage de la martensite.

Finalement, par des mesures couplées sous champ magnétique et contrainte uniaxiale, nous montrons l'effet antagoniste de ces deux paramètres extérieurs sur le cycle thermique de la transformation.

Références

- [Brug1935] **D. A. G. Bruggeman** *Calcul de différentes constantes physiques de substances hétérogènes. I. Constantes diélectriques et conductivités des corps mixtes de substances isotropes, (1935), Annalen der Physik Volume 416, Issue 7, Pages 636-664.*
- [Bru2018] **N. M. Bruno et al.** *On the microstructural origins of martensitic transformation arrest in a NiCoMnIn magnetic shape memory alloy, (2018), Acta Materialia Volume 142, 1 January 2018, Pages 95-106.*
- [Dube2012] **I. Dubenko et al.** *Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Ni – Mn–based Heusler alloys, (2012), Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 324, Issue 21, October 2012, Pages 3530-3534.*
- [Dubo2012] **J. Dubowik et al.** *Magnetoresistance and its relation to magnetization in Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ shape-memory epitaxial films, (2012), Appl. Phys. Lett. 100, 162403.*
- [Fuk2014] **T. Fukuda et al.** *An interpretation of the kinetics of martensitic transformation in a Ni₄₅Co₅Mn_{36.5}In_{13.5} alloy, (2014), Acta Materialia 81 (2014) 121–127.*
- [Ged2010] **P. A. Gédouin et al.** *Phase proportioning in CuAlBe shape memory alloys during thermomechanical loadings using electric resistance variation, (2010), International Journal of Plasticity Volume 26, Issue 2, February 2010, Pages 258-272.*
- [Got2015] **T. Gottschall et al.** *Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co, (2015), Applied Physics Letters 106, 021901 (2015).*
- [Hsu1983] **T. Y. Hsu et al.** *The effect of quenched in vacancies on the martensitic transformation, (1983), J. Mater. Sci. 18 3213.*
- [Ito2008] **W. Ito et al.** *Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy, (2008), Appl. Phys. Lett. 92, 021908.*
- [Kak1993] **T. Kakeshita et al.** *A New Model Explainable for both the Athermal and Isothermal Natures of Martensitic Transformations in Fe – Ni – Mn Alloys, (1993), Materials Transactions, JIM, Vol. 34, No. 5 (1993), pp 423 to 428.*
- [Kak2001] **T. Kakeshita et al.** *Time-dependent nature of displacive transformations in Fe – Ni and Fe – Ni – Mn alloys under magnetic field and hydrostatic pressure, (2001), Materials Science and Engineering A312 (2001) 219–226.*
- [Kak2011] **T. Kakeshita et al.** *Kinetics of martensitic transformations in magnetic field or under hydrostatic pressure, (2011), Science and Technology of Advanced Materials, Volume 12, Number 1.*
- [Kre2007] **T. Krenke et al.** *Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni – Mn – In, (2007), Phys. Rev. B 75, 104414.*
- [Kus2010] **S. Kustov et al.** *Isothermal martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys, (2010), Journal of Applied Physics 107, 053525.*
- [Ots2001] **K. Otsuka et al.** *Experimental test for a possible isothermal martensitic transformation in a Ni-Ti alloy, (2001), Scripta Materialia Volume 45, Issue 2, 31 July 2001, Pages 145-152.*
- [Per2001] **F. J. Pérez et al.** *Athermal Character of Structural Phase Transitions, (2001), Scripta Materialia 50 (2004) 181–186.*
- [Pla1992] **A. Planes et al.** *Neutron diffraction study of long-range atomic order in Cu-Zn-Al shape memory alloys, (1992), J. Phys.: Condens. Matter 4 553.*

- [Pla2004] **A. Planes et al.** *Kinetics of martensitic transitions in shape-memory alloys*, (2001), *Phys. Rev. Lett.* **87**, 195701.
- [Por2017] **L. Porcar et al.** *Austenite avalanche evidenced by uniaxial stress in Ni-Mn-In Heusler single crystal*, (2017), *Acta Materialia Volume 141*, December 2017, Pages 83-91.
- [Por2019] **L. Porcar et al.** *Long flexible melt-spun Ni-Co-Mn-In ribbons with shape memory effect and caloric performances above 300K*, (2019), *Materialia Volume 8*, December 2019, 100493.
- [Sha2007] **V. K. Sharma et al.** *Kinetic arrest of the first order austenite to martensite phase transition in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$: dc magnetization studies*, (2007), *Phys. Rev. B* **76**, (2007) 14040 - 14044.
- [Xu2013] **X. Xu et al.** *The Thermal Transformation Arrest Phenomenon in Ni-Co-Mn-Al Heusler Alloys*, (2007), *Metals* **2013**, 3, 298-311.

Chapitre V : Étude des effets élastocaloriques dans les matériaux Ni-Mn-In

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à la transformation de phase d'un point de vue microscopique par les études aux grands instruments (**Chapitre III**) ainsi qu'à l'influence de champs extérieurs tels que champ magnétique et contrainte mécanique sur la transformation et sur les phénomènes de blocages qui peuvent être rencontrés (**Chapitre IV**). Parmi les nombreuses propriétés fonctionnelles associées à la transformation du premier ordre, les effets caloriques sont particulièrement intéressants pour l'essor de nouvelles technologies dans le domaine de la réfrigération. De nombreuses études ont déjà été effectuées sur les effets magnétocaloriques engendrés par la transformation magnétostructurale des composés du système Ni-(Co)-Mn-In, en revanche au début de ce travail de thèse, les effets élastocaloriques associés à la transformation martensite-austénite n'avaient été que très peu abordés. Il nous a donc apparu intéressant et nécessaire d'estimer les potentialités élastocaloriques de ces composés à partir de mesures de déformation en utilisant le dispositif optimisé dans ce travail et décrit dans le **Chapitre II**.

Dans ce chapitre, les effets élastocaloriques et magnétocaloriques d'échantillons monocristallins Ni-Mn-In et Ni-Co-Mn-In sont présentés. Les différentes variations d'entropie obtenues lors de la transformation structurale et magnétique des matériaux $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ sont calculées à partir des mesures magnétiques et de déformation.

Nous mettons en avant un modèle qui permet d'utiliser une fonction de distribution pour décrire les variations d'entropie théoriques atteignables par nos matériaux. Au sein de cette fonction de distribution, la modification des paramètres influençant les variations d'entropie permet d'obtenir des réponses multicaloriques différentes du matériau.

Les variations d'entropie déterminées à partir de mesures magnétiques et de déformations sont comparées aux valeurs de variation d'entropie liées à la transformation martensite-austénite. L'étude est réalisée sur l'échantillon monocristallin $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ puis sur $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ et une confrontation expérience-modèle est montrée pour chaque échantillon. Le principal but de cette mise en place et de cette confrontation est de tester le caractère prédictif de ce modèle afin d'affirmer son exactitude pour toute composition ainsi que sous différents paramètres extérieurs.

Puis un résumé de ce que nous pouvons trouver comme prototype élastocalorique dans la littérature est présenté.

Chapitre V : Étude des effets élastocaloriques dans les matériaux Ni-Mn-In 141

Introduction	141
1. Variations d'entropie lors de la transformation martensitique au sein d'un cristal de type Ni-Mn-X (X=In, Co-In,...)	143
1.1. Les différentes contributions à la variation d'entropie lors de la transformation structurale austénite-martensite	143
1.2. Modèle par la fonction de distribution ν et détermination des paramètres en jeu	144
2. Étude des variations d'entropie dans les composés de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	151
2.1. Estimation des variations d'entropie structurales ΔS_{tr} par mesure de DSC dans un composé de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	151
2.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} par mesures de déformations sous σ dans des échantillons monocristallins de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	152
2.3. Calcul des variations d'entropie ΔS_M d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ par mesure d'aimantation	155
2.4. Comparaison Modèle-Expérience sur le monocristal $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	157
3. Étude des variations d'entropie dans le composé Ni-Co-Mn-In	159
3.1. Estimation des variations d'entropie structurales ΔS_{tr} par mesure de DSC dans un composé de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$	159
3.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} par mesures de déformations sous σ des échantillons $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ monocristallins	160
3.3. Calcul des variations d'entropie ΔS_M lors de la transformation de phase d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ par mesure d'aimantation	162
3.4. Comparaison Modèle-Expérience	164
4. Influence d'un champ magnétique fixe sur l'effet élastocalorique des composés de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$	166
4.1. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} lors de la transformation de phase sous différentes contraintes uniaxiales variables à champ magnétique fixe dans des monocristaux $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	166
4.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} sous différentes contraintes uniaxiales et à champ magnétique fixe dans des échantillons monocristallins $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$	168
4.3. Comparaison Modèle-Expérience	170
5. Potentialités des composés de Ni-Mn-In et Ni-Co-Mn-In	171
5.1. Relative Cooling Power	171
5.2. Prototype	176
5.3. Déformation induite magnétiquement dans des échantillons de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ couplé sous contrainte uniaxiale	180
Conclusion	182
Références	183
Conclusion générale	186
Publications	189

1. Variations d'entropie lors de la transformation martensitique au sein d'un cristal de type Ni-Mn-X (X=In, Co-In,...)

1.1. Les différentes contributions à la variation d'entropie lors de la transformation structurale austénite-martensite

La variation d'entropie lors de la transformation de phase ΔS_{tr} s'écrit comme la somme des contributions suivantes :

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_{tr}^{rés} + \Delta S_{tr}^{mag} + \Delta S_{tr}^{élec} \quad (31)$$

où $\Delta S_{tr}^{rés}$ correspond aux variations du réseau cristallin,

ΔS_{tr}^{mag} correspond aux contributions magnétiques,

$\Delta S_{tr}^{élec}$ est lié aux contributions électroniques.

Or, une étude expérimentale réalisée par [Kih2014] dans des composés Heusler de type Ni-Co-Mn-In a montré que la partie électronique des variations d'entropie au sein de ces matériaux est négligeable face aux contributions magnétiques et de réseau ; ces dernières jouant un rôle dominant.

Dans le cas d'un matériau à effet magnétocalorique inverse, l'aimantation augmente sous l'effet d'une élévation de la température pendant la transformation. Si la phase à basse température est paramagnétique, ou antiferromagnétique comme dans les matériaux de type Ni-Mn-In, l'entropie du système doit diminuer conduisant ainsi à un ΔS_{tr}^{mag} négatif en champ magnétique décroissant. Les variations d'entropie structurales étant quant à elles positives, sont en partie contrebalancées par les contributions magnétiques [Per2016].

Ainsi, réduire la contribution négative ΔS_{tr}^{mag} permettrait d'augmenter les variations d'entropie totale et d'exalter les propriétés élastocaloriques du matériau. Pour cela, il a été montré qu'en rapprochant la température de transformation martensitique M_s vers la température de Curie de l'austénite T_{Ca} , les variations d'entropie de la transformation ΔS_{tr} augmentent. Il est possible de jouer sur la composition [Rec2012], [Kus2009] afin de la faire varier.

ΔS_{tr}^{mag} dépend également fortement des variations d'aimantation de l'austénite en température. Ainsi par la variation de M_s induite par la contrainte appliquée, un effet élastocalorique plus fort peut être attendu en raison de la diminution de ΔS_{tr}^{mag} .

Afin de décrire les variations d'entropie que nous pouvons attendre, nous avons établi un modèle similaire à celui décrit dans les articles [Liu2012], [Qu2018] faisant appel à une fonction de distribution dépendante des différents paramètres extérieurs tels que le champ magnétique H et la contrainte uniaxiale σ .

Avant de présenter le modèle rappelons l'effet du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale sur la transformation de phase dans les matériaux de type Ni-(Co)-Mn-In. La Figure 5.1 montre l'évolution de la transformation directe et inverse martensite – austénite d'un alliage de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ en fonction de la température sans application de champ extérieur ($H = 0$ et $\sigma = 0$) et sous un champ magnétique et sous contrainte uniaxiale. On peut constater que :

- Pour un champ et une contrainte uniaxiale donnés, l'hystérésis thermique entre la transformation directe et inverse est clairement visible.

- L'application d'un champ magnétique et d'une contrainte uniaxiale décalent les températures de transformation respectivement vers les basses températures et les hautes températures. Il est alors possible d'une part en jouant sur le champ magnétique et la contrainte uniaxiale de transformer complètement le matériau d'un état à un autre et

d'autre part de réduire l'hystérésis de la transformation et donc les pertes hystériques. Ce dernier point est crucial pour le fonctionnement des machines de réfrigération.

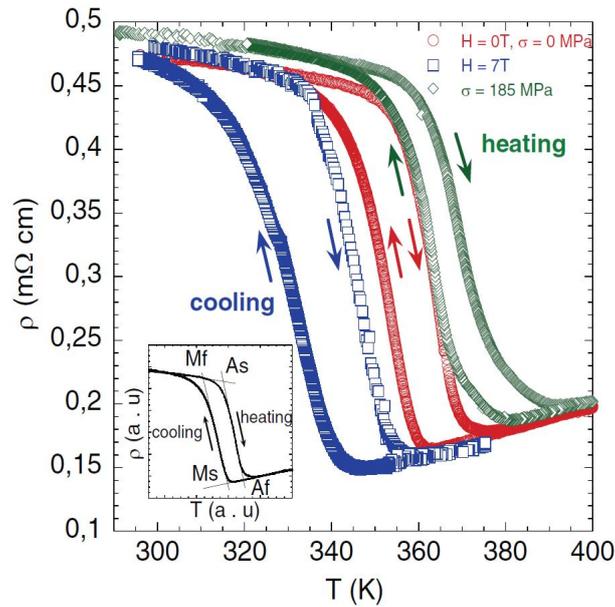


Figure 5.1 - Effet du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale sur la transformation de phase hystérique d'un polycristal de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

1.2. Modèle par la fonction de distribution ν et détermination des paramètres en jeu

L'équation (32) présente la fonction de distribution dépendante de la température T , du champ magnétique H et de la contrainte uniaxiale σ :

$$\nu(T, H, \sigma) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(T - T_p - k.H + n.\sigma)^2}{2\delta^2}\right] \quad (32)$$

avec $k = dT_m/dH$ et $n = dT_m/d\sigma$ qui représentent les déplacements de la température de transformation T_m respectivement sous champ magnétique et sous contrainte uniaxiale. Le paramètre δ , dépend de la largeur de la transition de phase et le paramètre T_p , le maximum de la fonction de distribution, correspond à la température moyenne de la transformation en descente $T_p = \frac{M_s + M_f}{2}$ ou en montée $T_p = \frac{A_s + A_f}{2}$ en température.

Suite à la détermination des paramètres $k \simeq 9.8 \text{ K.T}^{-1}$ et $n \simeq 0.40 \text{ K.MPa}^{-1}$ grâce aux courbes de déformation (Figure 5.2 - a)) et d'aimantation (Figure 5.2 - c)) en fonction de la température respectivement sous contrainte uniaxiale et sous champ magnétique, nous représentons en Figure 5.3 - a), c), la fonction $\nu(T, H, \sigma)$ pour des variations de contrainte uniaxiale et de champ magnétique.

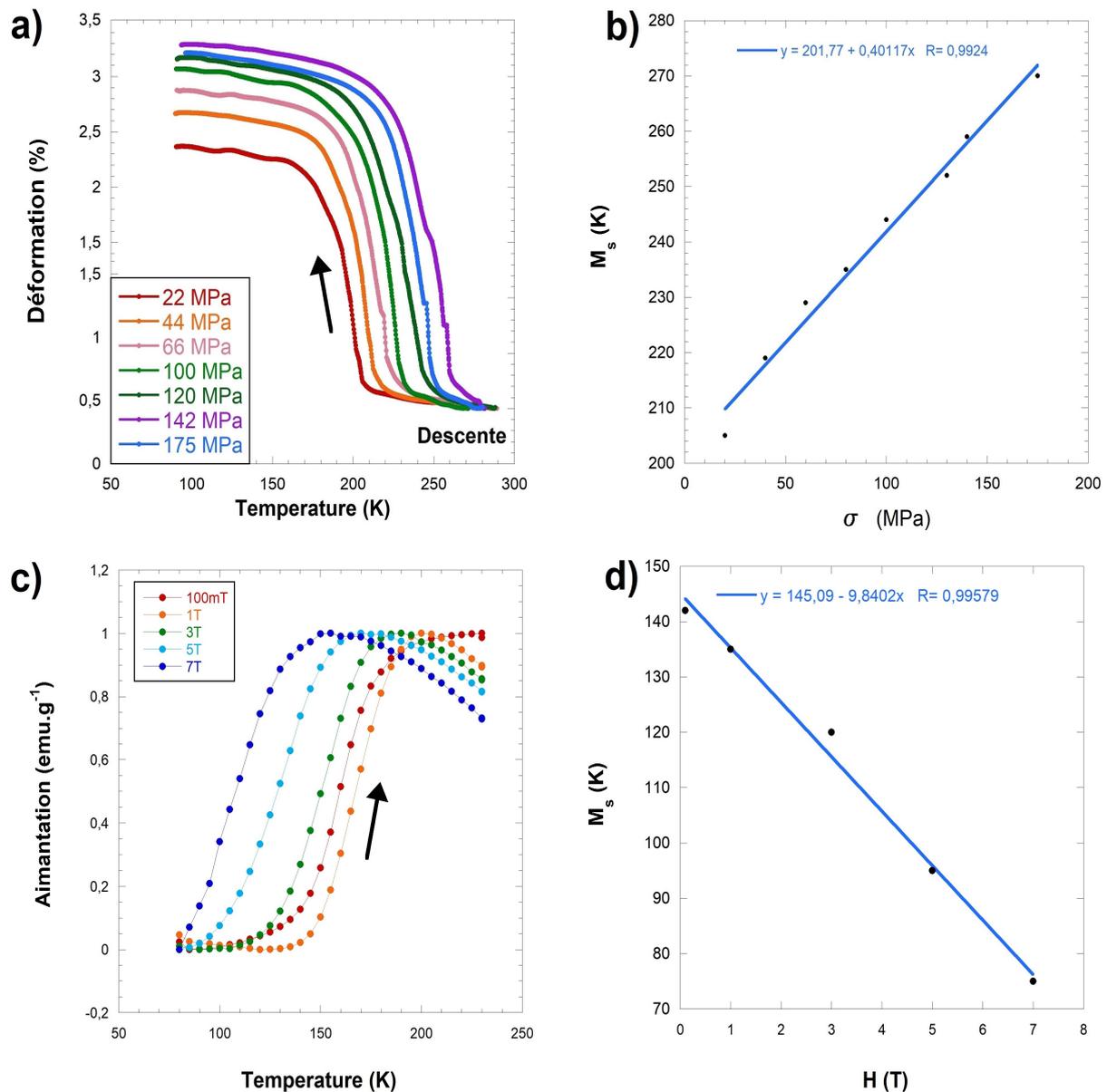


Figure 5.2 - a) Courbes de déformation en fonction de la température en descente d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ pour des contraintes uniaxiales de 20 MPa à 175 MPa. b) Influence de la contrainte uniaxiale sur la température de transformation M_s lors des mesures de déformation.

c) Courbes d'aimantation en fonction de la température en montée d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ pour des champs magnétiques de 0.1 T à 5 T. d) Influence du champ magnétique sur la température de transformation M_s lors des mesures d'aimantation.

Les pentes des courbes b) et d) permettent de déterminer les paramètres $k = dM_s/dH$ et $n = dM_s/d\sigma$.

La température T_p a été fixée à 180 K pour cet exemple. La variation de la température de transformation structurale avec le champ magnétique k est dépendante de la proximité de la température de Curie, qui si elle est trop proche, réduit l'aimantation maximale de la phase austénitique et donc la différence d'aimantation ΔM entre les deux phases [Nie2011] [Ces2011].

Dans un second temps, nous pouvons représenter la fraction de phase austénitique variant sous champ magnétique et/ou sous contrainte uniaxiale par la fonction différentielle suivante :

$$df = \int_{-\infty}^T \nu(T, H + dH, \sigma + d\sigma) dT' - \int_{-\infty}^T \nu(T, H, \sigma) dT' \quad (33)$$

Finalement, la variation d'entropie sous champ magnétique et/ou contrainte uniaxiale peut être exprimée par

$$\Delta S_{M, \text{Elast}} = df \cdot \Delta S_{tr} \quad (34)$$

Comme montré sur les Figures 5.3 - a), on peut observer que l'application d'une contrainte uniaxiale décale les températures de transformation de manière importante sur la fonction de distribution. L'application d'une contrainte uniaxiale de 100 MPa, par exemple, va décaler la température de transformation de $\sim 50K$ vers les hautes températures.

De manière similaire, le champ magnétique va décaler les températures de transformations de la fonction de distribution, de l'ordre de dizaines de kelvins, vers les basses températures. Sur les courbes de la Figure 5.3, ΔS_{tr} a été fixé à $\Delta S_{tr} = 14.4 J.kg^{-1}.K^{-1}$.

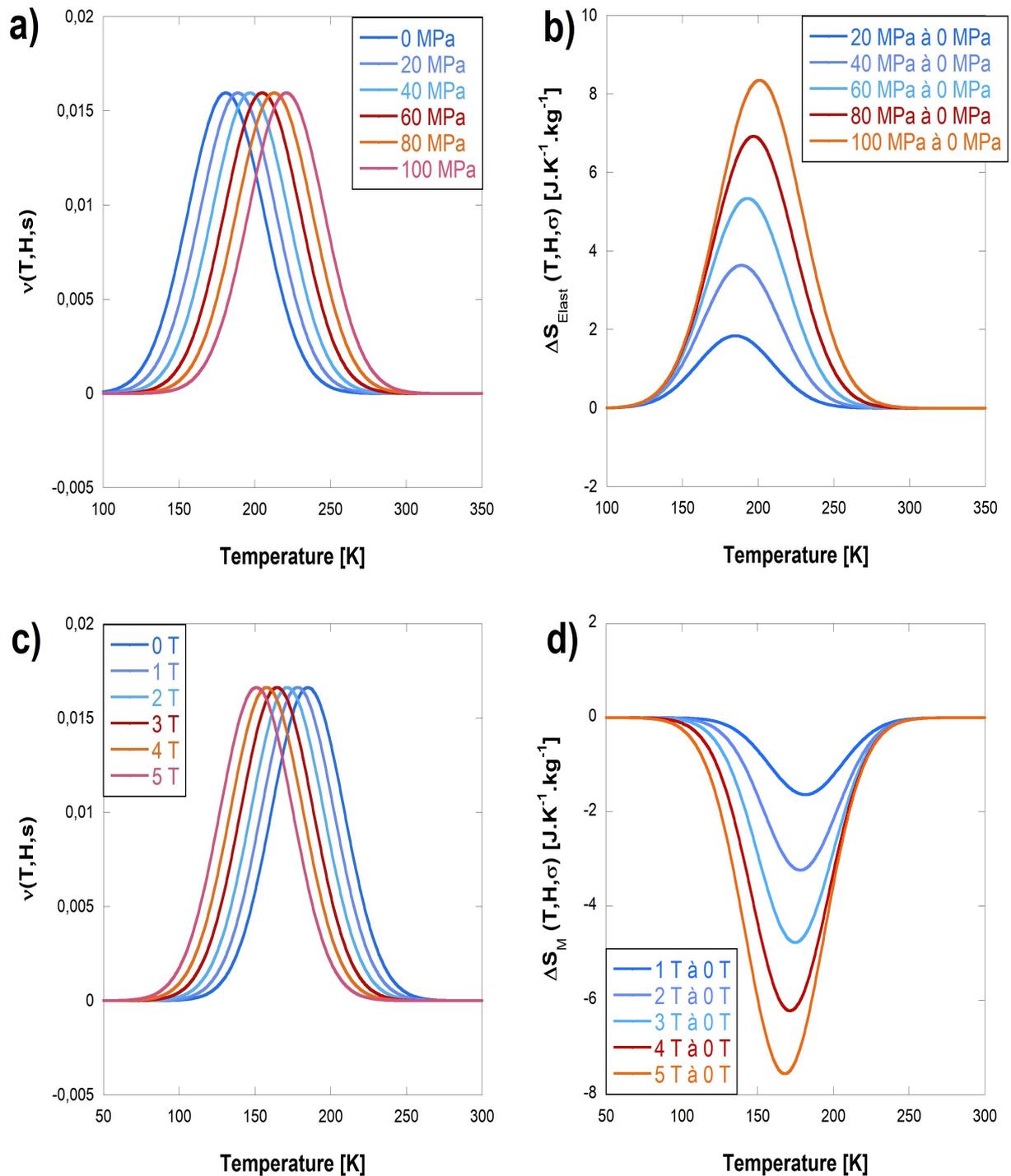


Figure 5.3 - Représentation de la fonction de distribution $\nu(T, H, \sigma)$ pour des contraintes uniaxiales de 0, 20, 40, 60, 80 et 100 MPa (a) et pour des champs magnétiques de 0, 1, 2, 3, 4 et 5T (c). Variations d'entropie ΔS théoriques déterminées par les équations (2), (3) et (4) pour des contraintes (b) variants de σ_{max} à 0 MPa ($\sigma_{\text{max}} = 20, 40, 60, 80$ et 100 MPa) et pour des champs magnétiques (d) variants de $H_{\text{max}} = 1, 2, 3, 4$ et 5T à 0T.

Combinaison du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale sur la variation d'entropie :

Comme le champ magnétique et la contrainte uniaxiale ont des effets antagonistes, la transformation est totale quand le champ magnétique est diminué conjointement à l'application de la contrainte uniaxiale.

Ainsi nous pouvons tracer la fraction volumique $f(T, H, \sigma)$ dans différentes conditions $f(T, 5T, 0MPa)$ (bleue) et $f(T, 0T, 200MPa)$ (verte) ainsi que la courbe de référence $f(T, 0T, 0MPa)$ (rouge) (Figure 5.4 - a)). Les flèches noires permettent de mettre en évidence les états initiaux et finaux.

Lorsqu'on calcule df avec ν possédant comme état initial (5T, 0 MPa, austénite) et état final (0T, 0 MPa, mélange martensite - austénite), on observe bien que la variation d'entropie est inférieure à la variation d'entropie structurale ΔS_{tr} . Lorsqu'on calcule df entre (5T, 0 MPa, austénite) et (0T, 200 MPa, martensite), la variation d'entropie est égale à la variation d'entropie structurale en accord avec le fait que l'austénite est entièrement transformée en martensite lorsque le champ magnétique décroît de 5T à 0T et que dans un même temps on applique une contrainte de 0 jusqu'à 200MPa. C'est ce que nous pouvons observer sur les variations d'entropie $\Delta S_M(T, H, \sigma)$ représentées en Figure 5.4 b).

Augmentation de la plage de température à variation d'entropie élevée :

Afin d'améliorer les rendements magnétocaloriques ou élastocaloriques des systèmes il est possible d'augmenter les largeurs à mi-hauteur des variations d'entropie en appliquant des contraintes fixes ou des champ magnétiques fixes. Sans contrainte uniaxiale, les variations d'entropie présentent une certaine courbe pour une variation de champ magnétique de 5T à 0T. Pour une valeur de contrainte non nulle, le ΔS_M va donner une seconde courbe pour la variation de 5T à 0T mais qui est décalée vers les hautes températures. Les courbes ont le même maximum. La Figure 5.4 - d) montre les variations d'entropie ΔS_M pour les variations de champ magnétique de 5T à 0T pour quatre valeurs de contrainte uniaxiale fixe (0, 100, 200 et 400 MPa). On peut constater que la largeur à mi-hauteur du ΔS_M est fortement augmentée en appliquant successivement ces contraintes uniaxiales au système (dans notre cas un facteur 4).

Dans une machine de réfrigération magnétique basé sur un effet magnétocalorique par variation de 5T à 0T par exemple, une superposition de plusieurs matériaux judicieusement espacés par rapport à la circulation d'un fluide et soumis à des contraintes de 0, 100, 200, 300 et 400MPa pourrait ainsi améliorer le rendement de réfrigération RCP (Figure 5.4 - d) flèche noire pointillée). Il en est de même pour un système élastocalorique pour des matériaux soumis à des champs magnétiques différents (Figure 5.4 - e)).

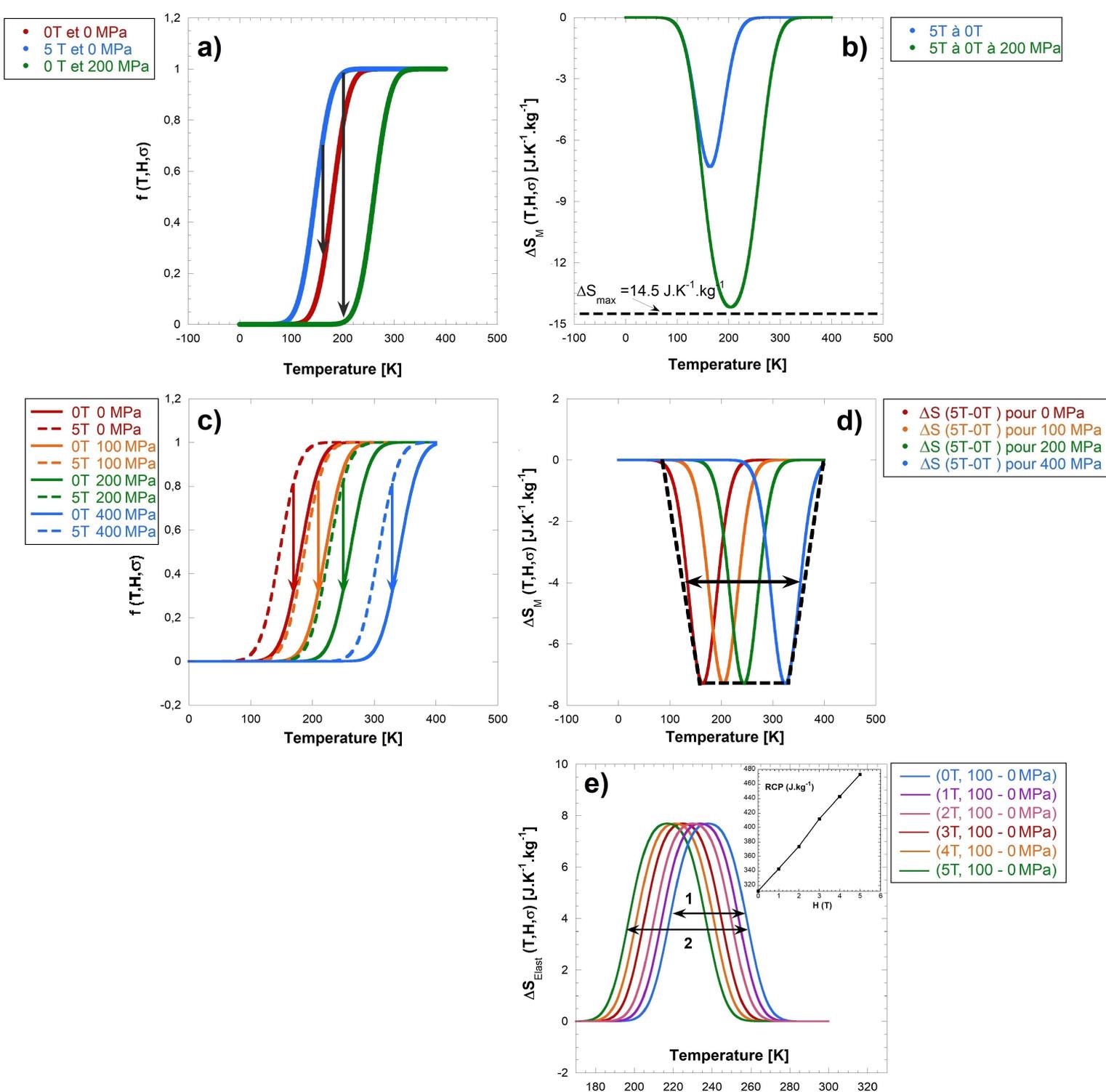


Figure 5.4 - a) Fraction volumique de l'austénite en fonction de la température pour différentes valeurs de H et σ . Les flèches symbolisent un état initial et un état final pour $f(T, 5T, 0MPa)$ (bleue) et $f(T, 0T, 200MPa)$ (verte).

b) Variation d'entropie calculée à partir des fractions tracées en a).

c) Fraction volumique de l'austénite en fonction de la température pour différentes valeurs de H et σ . Les flèches de couleur correspondent à des décroissances de 5T à 0T pour plusieurs valeurs de contraintes (rouge : 0 MPa, orange : 100 MPa, verte : 200 MPa et bleue : 400 MPa).

d) Variation d'entropie en fonction de la température pour des décroissances de 5T à 0T pour 0 MPa (rouge), 100 MPa (orange), 200 MPa (vert) et 400 MPa (bleu). L'élargissement de la largeur à mi-hauteur est symbolisé par les pointillés et la flèche noire.

e) Variation d'entropie en fonction de la température pour des décroissances de 100 MPa à 0 MPa pour 0T (bleu) jusqu'à 5T (vert). L'élargissement de la largeur à mi-hauteur est symbolisé par la flèche noire notée 2. Insert : Puissance de refroidissement RCP "Relative Cooling Power" en fonction du champ magnétique appliqué.

Par la suite nous reviendrons sur ce modèle dépendant de la température, du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale en le confrontant aux valeurs expérimentales obtenues sur les matériaux Ni-Mn-In et Ni-Co-Mn-In.

Nous souhaitons vérifier le caractère prédictif de ce modèle afin de l'adapter pour toutes compositions et toutes variations de paramètres extérieurs.

2. Étude des variations d'entropie dans les composés de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$

Cette partie est consacrée à la variation d'entropie d'échantillon monocristallin de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$. La variation d'entropie ΔS_{Elast} déterminée par des mesures de déformation en fonction de la température sous différentes contraintes ainsi que ΔS_{M} déterminée par les courbes $M(T,H)$ sont calculées et comparées à la variation d'entropie de la transformation ΔS_{tr} . Une confrontation modèle et expérience est ensuite réalisée. Ainsi nous vérifions son caractère prédictif.

2.1. Estimation des variations d'entropie structurales ΔS_{tr} par mesure de Differential Scanning Calorimetry (DSC) dans un composé de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage ou "*Differential Scanning Calorimetry*" (DSC) ont pu être menées afin d'estimer, de manière directe, les variations d'entropie induites par la transformation structurale du composé de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$. Le principe de cette mesure est expliquée en **Chapitre II.3.4**.

Ces expériences sont particulièrement délicates pour nos matériaux car la transformation est étalée en température. Le pic exothermique est peu marqué mais très large.

Les mesures ont été effectuées dans un environnement de gaz d'hélium contrôlé avec une vitesse de chauffage et refroidissement de 10K.min^{-1} avec la tête de DSC refroidie à l'azote pour permettre le balayage en température sur la fenêtre de transformation (100K - 250K).

La Figure 5.5 montre le signal thermique en fonction de la température croissante. Sur la courbe de refroidissement, il n'a malheureusement pas été possible d'extraire du bruit le pic lié à la transformation inverse. Une variation d'enthalpie de $\Delta H = 2.25\text{J.g}^{-1}$ est obtenue à la température de 156.5K. La variation d'entropie de la transformation est alors estimée à $\Delta S_{\text{tr}} = 14.4\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Dans la littérature [Ito2007], pour des composés polycristallins de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$, il a été montré par DSC que les variations d'entropie sont proches de $\Delta S_{\text{tr}} = 30\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Ces différences entre les résultats de la littérature et les nôtres sont dues aux variations des contributions magnétiques ΔS_{M} qui sont très dépendantes de l'ordre magnétique et des défauts atomiques.

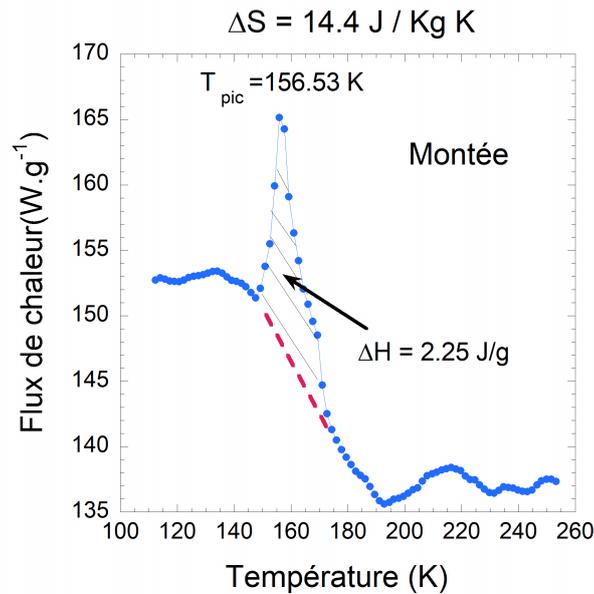


Figure 5.5 - Variation en température du flux thermique lors d'une mesure de DSC sur un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. La variation d'enthalpie mesurée est de $2.25 J.g^{-1}$ pour un pic situé à $156.5 K$. Nous obtenons ainsi une variation d'entropie de la transformation de $\Delta S_{tr} = 14.4 J.kg^{-1}.K^{-1}$

2.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} par mesures de déformations sous σ dans des échantillons monocristallins de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

Pour estimer les performances élastocaloriques, la variation d'entropie et l'élévation de température adiabatique sous contrainte uniaxiale sont des données essentielles. Une méthode indirecte consiste à mesurer la déformation ϵ en fonction de la contrainte σ pour différentes températures T et d'utiliser ces courbes $\epsilon(\sigma, T)$ pour en tirer les variations d'entropie totales suivant la relation de Maxwell. Par analogie, les mesures magnétiques permettent d'estimer l'effet magnétocalorique.

Comme discuté dans le **Chapitre I.3**, des contraintes extérieures comme la pression (contrainte uniaxiale), le champ magnétique ou encore le champ électrique engendrent des déplacements de température de transformation. Dans cette étude, nous avons fait varier deux paramètres extérieurs, le champ magnétique et la contrainte uniaxiale. Le champ ou la contrainte extérieure peuvent être appliqués simultanément, indépendamment ou de façon antagoniste (H augmente, σ diminue ou H diminue, σ augmente).

Les mesures de déformations en fonction de la température pour différentes contraintes uniaxiales ont été réalisées sur un échantillon $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallin en chauffage et refroidissement. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.6 en température croissante (Figure 5.6 - a)) et décroissante (Figure 5.6 - b)).

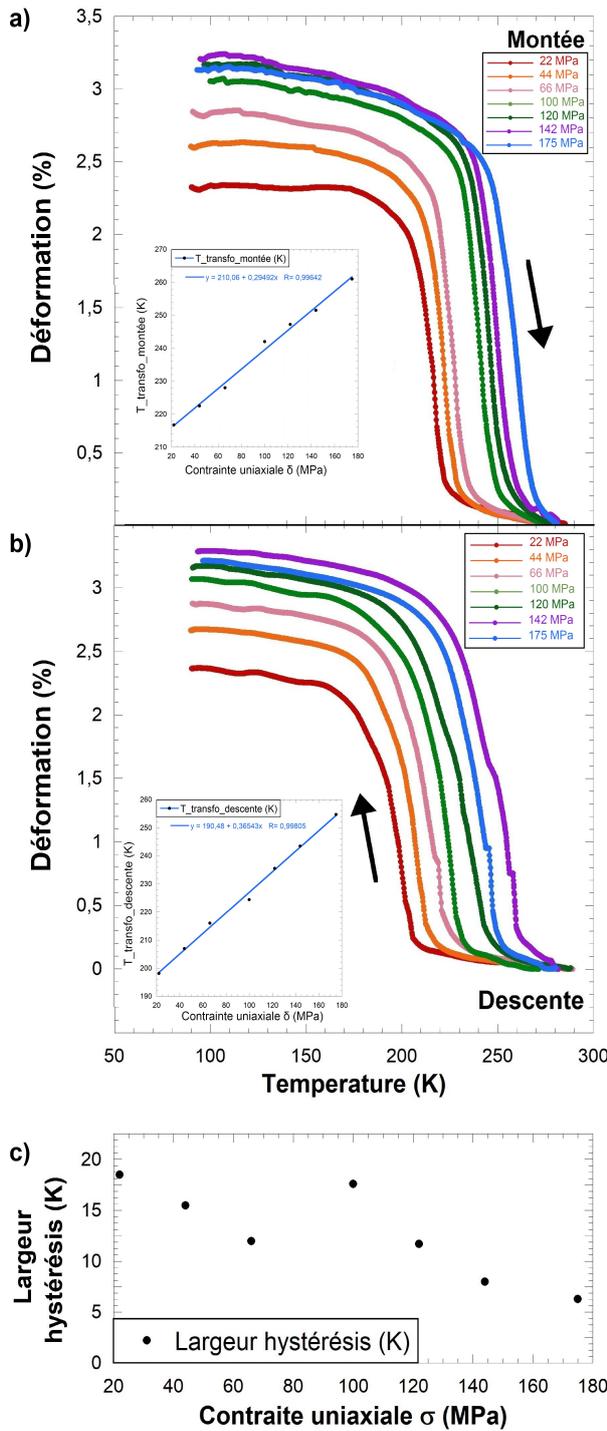


Figure 5.6 - Mesure de déformation d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallin et orienté (110) en a) montée et b) en descente en température. c) Évolution de la largeur d'hystérésis en fonction de la contrainte uniaxiale σ .

La valeur maximale $|\Delta S_{max}|$ a été représentée (en insert dans la Figure 5.7) pour chaque contrainte uniaxiale appliquée expérimentalement. Cette large variation d'en-

De part ces mesures, il est possible de déterminer les températures de transformation par la méthode des tangentes. En insert sur les Figures 5.6 - a) et b) sont tracées les évolutions des températures de transformation en fonction de la contrainte. Le décalage des températures de la transformation austénite-martensite est de l'ordre de 50K entre 22 MPa et 175 MPa (0.3 K.MPa^{-1}). Nous relevons également la diminution de la largeur d'hystérésis en fonction de la contrainte uniaxiale σ (Figure 5.6 - c)). Pour cet échantillon, la déformation est de 3% comparable à ce qui est obtenu dans la littérature [Cza2018].

En utilisant l'équation de Maxwell suivante, la variation d'entropie ΔS_{Elast} est alors calculée.

$$V_0 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial S_{Elast}}{\partial \sigma} \right)_T$$

$$\Delta S_{Elast}(T, \sigma_1 \rightarrow \sigma_2) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} V_0 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad (35)$$

où V_0 correspond au volume spécifique (inverse de la densité $\rho \approx 8000 \text{ kg.m}^{-3}$).

Des calculs effectués en utilisant les courbes de déformation permettent d'obtenir un ΔS_{Elast} proche de $12.5 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$ à 220K sous une contrainte uniaxiale de 175 MPa. Pour la même contrainte, ΔS_{Elast} lors de la montée en température est de $13.5 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$ à 240K.

troupe induite par contrainte uniaxiale correspond à environ 86% de la valeur maximale atteignable c'est-à-dire à une variation d'entropie de la transformation de $\Delta S_{tr} = 14.4 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (ce résultat est conforme à la littérature [Ume2014]). La contrainte uniaxiale de 175MPa est légèrement trop faible pour transformer totalement le matériau. Par comparaison, pour transformer totalement le matériau il faut un champ magnétique de l'ordre de 5 à 7T.

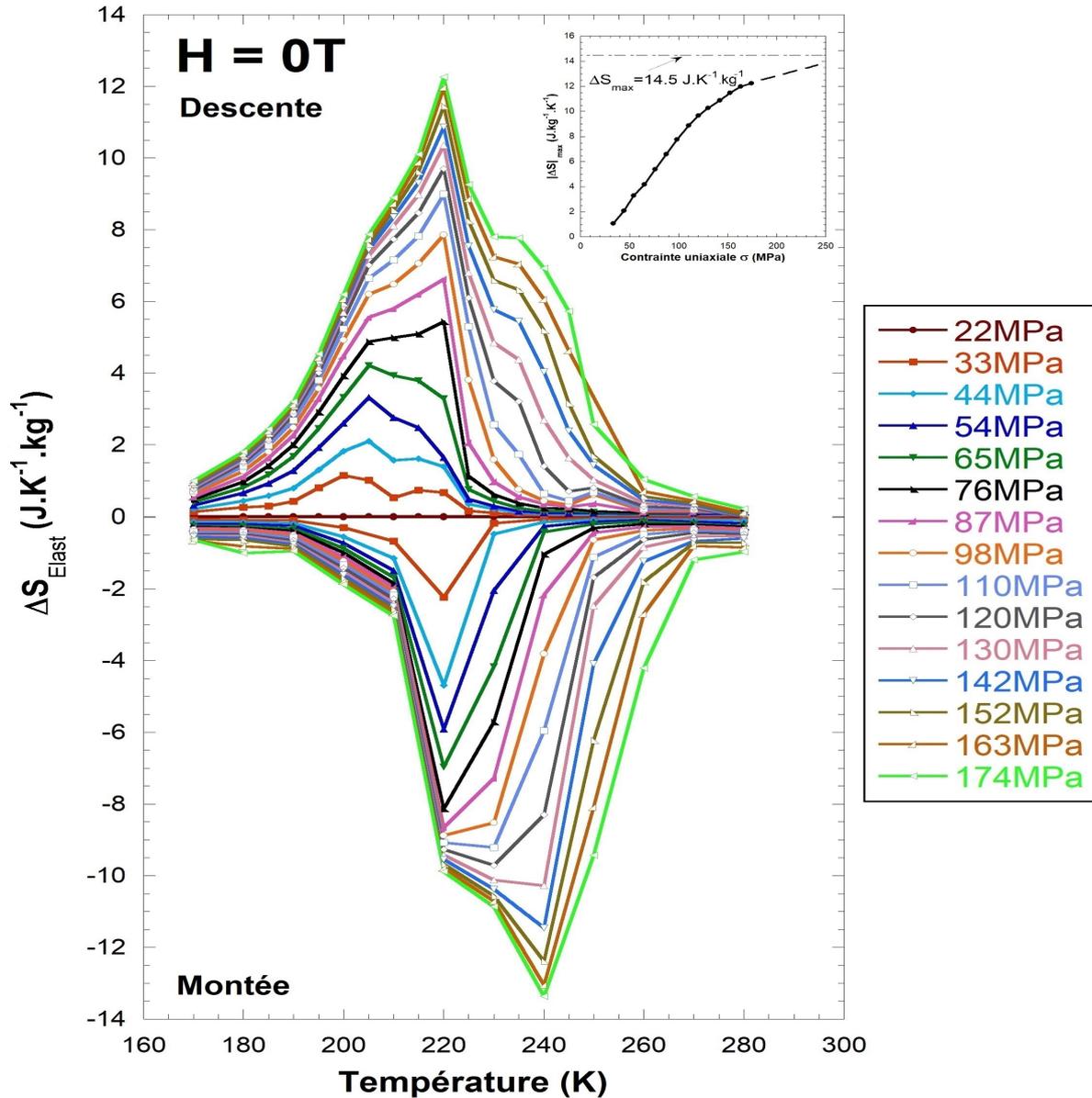


Figure 5.7 - Dépendance en température de la variation d'entropie ΔS_{Elast} engendrée par déformation structurale d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ orienté cristallographiquement selon l'axe $(110)_c$. Les mesures de déformations se rapportant à ces variations d'entropie ont été mesurées en Figure 5.6 en variation en température et en contraintes uniaxiales pour $H = 0$. La courbe insérée représente la valeur maximale du ΔS_{Elast} ($|\Delta S_{max}|$) en fonction de la contrainte uniaxiale appliquée.

La relation de Clausius-Clapeyron $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta S_{CC}} = \frac{dT}{d\sigma}$ entre 22 MPa et 175 MPa permet d'estimer $\Delta S_{CC} = \frac{1}{8000 \times 0.033 \times 150} \cdot \frac{10^6}{50} = 12.4 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2.3. Calcul des variations d'entropie ΔS_M d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ par mesure d'aimantation

Des mesures d'aimantation ont été effectuées dans le but de calculer les variations d'entropie ΔS_M lors de la transformation structurale par l'équation de Maxwell suivante :

$$\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\sigma, H} = \left(\frac{\partial S_{mag}}{\partial H} \right)_{\sigma, H}$$

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\sigma, H} dH \quad (36)$$

Le cycle thermique sous H a été réalisé en ZFC-FC (Figure 5.8 - a)). L'échantillon est dans un premier temps refroidi à 75K en champ magnétique nul. Le champ magnétique de 0.1, 3, 5 puis 7T est alors appliqué avant le chauffage jusqu'à 230K ("Zero Field Cooled (ZFC)"). La descente en température se poursuit alors sous champ magnétique H ("Field Cooled (FC)").

L'échantillon a été refroidi puis réchauffé à une vitesse de $2K.min^{-1}$.

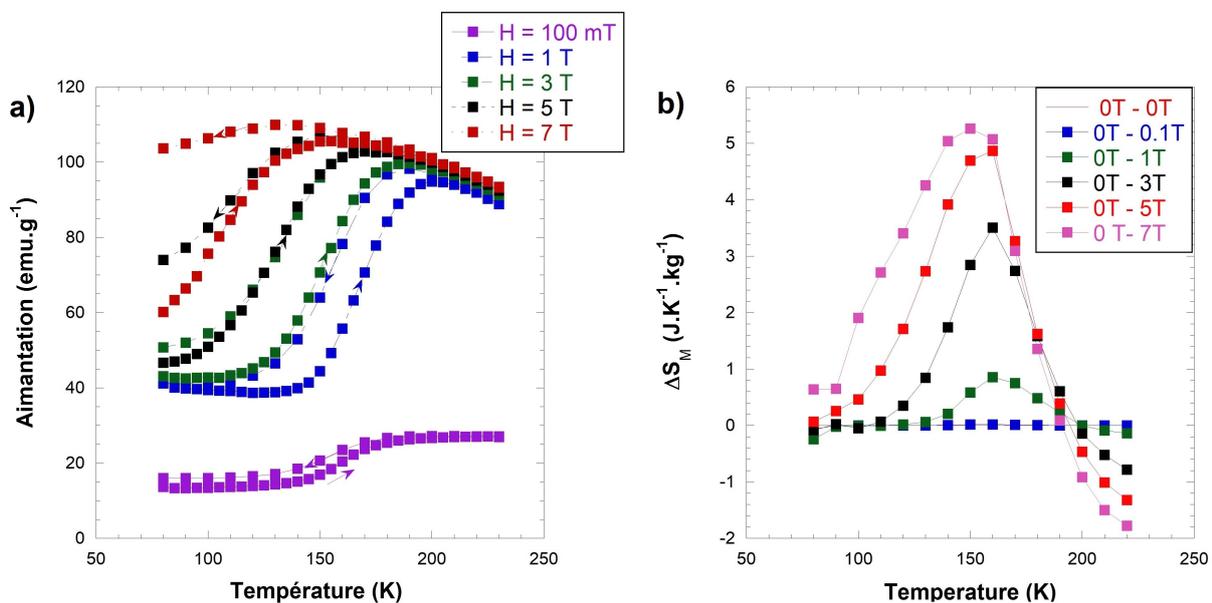


Figure 5.8 - a) Dépendance en température des variations d'aimantation mesurées et b) des variations d'entropie ΔS_M engendrées par mesures magnétiques en montée en température d'un échantillon monocristallin de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

L'échantillon $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ mesuré est monocristallin mais non orienté.

Cet échantillon n'est pas issu du même cristal que celui qui a été mesuré par mesures de déformation sous contrainte uniaxiale, c'est pourquoi les températures de transformation sont différentes. Nous mesurons $M_s = 175K$ en aimantation tandis qu'en déformation nous avons $M_s = 225K$ du fait de légères variations de compositions.

À 100mT, l'échantillon présente une aimantation de $20emu.g^{-1}$ dans sa phase austénitique. Lors du refroidissement, l'échantillon monocristallin passe en phase martensitique et présente une aimantation de $14emu.g^{-1}$. À 1T, l'échantillon présente une aimantation de $40emu.g^{-1}$ en martensite et un maximum de $110emu.g^{-1}$ dans sa phase austénite. Au-delà de ces valeurs de champ magnétique, à partir de 3T, nous constatons que l'échantillon

présente une partie d'austénite bloquée sur les courbes de refroidissement. Le blocage de phase va avoir une forte influence sur les variations d'entropie induites puisqu'une partie seulement de la phase austénite se transforme.

L'influence du champ magnétique sur la transformation de phase dans ce composé possédant une transition magnétique d'un ordre ferromagnétique vers un autre ordre ferromagnétique n'est pas très importante. C'est la raison pour laquelle une forte différence entre les variations d'entropie mesurées par mesures de déformation sous contrainte et celles mesurées par aimantation sous champ magnétique est obtenue.

Nous constatons que les variations d'entropie magnétique dans cette composition du matériau s'élèvent à $5J.K^{-1}.kg^{-1}$ à 7T (Figure 5.8 - b)).

Par comparaison, nous constatons que lors de l'application d'un champ magnétique de 7T, les variations d'entropie ne représentent que 25% de la variation d'entropie structurale obtenue par mesures de DSC.

Par la relation de Clausius-Clapeyron $\frac{\Delta M}{\Delta S_{CC}} = \frac{dT}{dH}$ et les mesures d'aimantation nous obtenons $\Delta S_{CC} \approx 60/(50/6) = 7.25J.K^{-1}.kg^{-1}$. Un champ magnétique largement supérieur à 7T est alors nécessaire pour avoir la transformation complète et se rapprocher de la valeur ΔS_{tr} de 14.4 J/KgK.

2.4. Comparaison Modèle-Expérience sur le monocristal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$

2.4.a. Mesures de déformation

Nous pouvons comparer les variations d'entropie mesurées indirectement par mesures de déformation ou d'aimantation en fonction de la température sous contrainte uniaxiale ou champ magnétique avec les variations d'entropie calculées par le modèle présenté initialement.

Dans le modèle nous avons fixé la température de transformation $T_p(\text{descente}) = 200\text{K}$, $T_p(\text{montée}) = 213\text{K}$, le paramètre lié à la largeur de transition $\delta = 17\text{K}$ et la variation de température de la transformation en fonction de la contrainte $n = 0.25\text{K.MPa}^{-1}$ et nous intégrons ces paramètres dans la fonction de distribution

$$\nu(T, \sigma) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(T - T_p + n.\sigma)^2}{2\delta^2}\right] \quad (37)$$

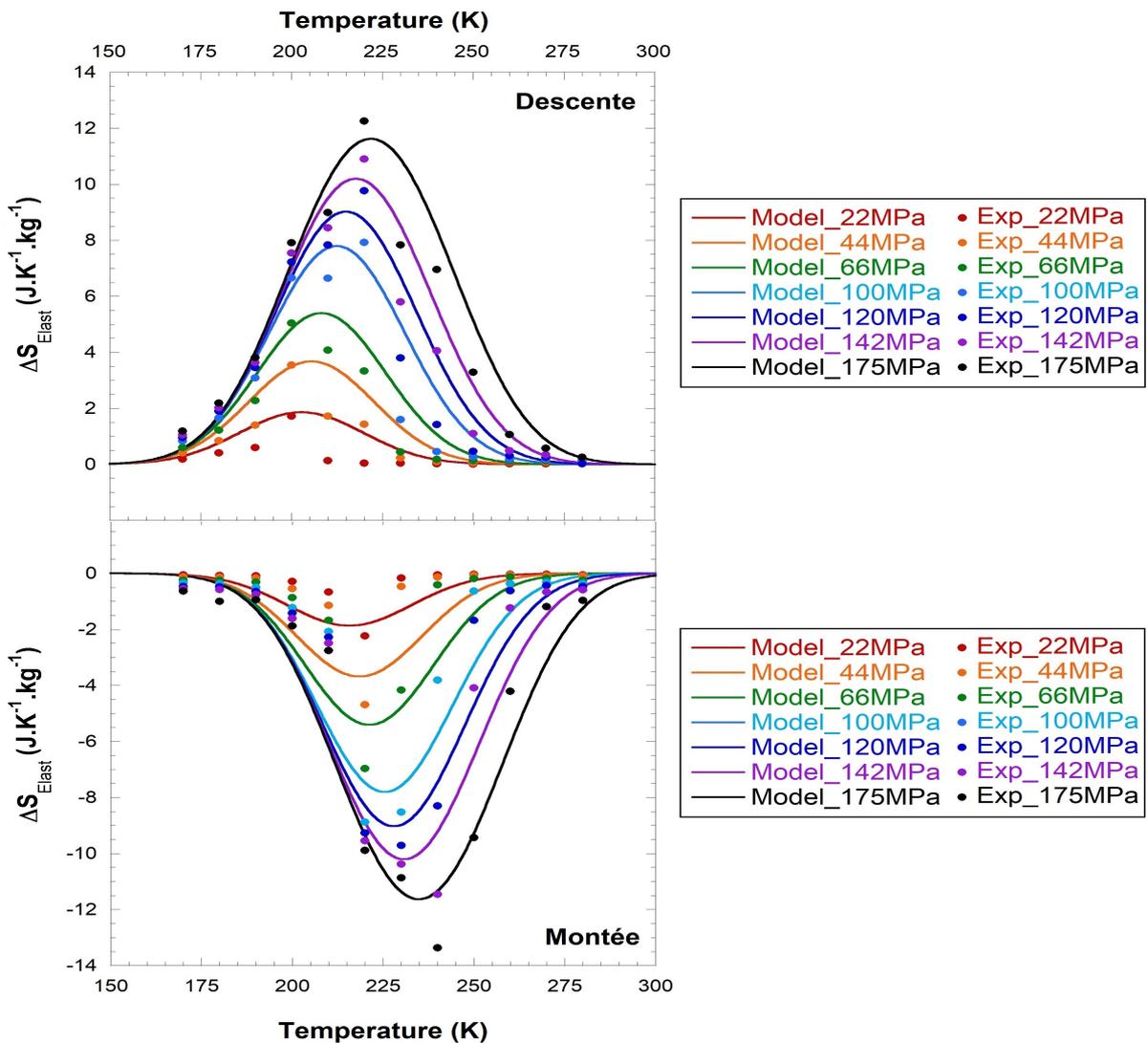


Figure 5.9 - Comparaison des points expérimentaux de variation d'entropie provenant de mesures de déformation en a) descente et b) montée en température et du modèle avec les paramètres $T_p(\text{descente}) = 200\text{K}$, $T_p(\text{montée}) = 213\text{K}$, $n = 0.25\text{K.MPa}^{-1}$ et $\delta = 17\text{K}$.

Nous constatons qu'il y a un bon accord entre le modèle (en trait continu) et les valeurs expérimentales (en points) mesurées que ce soit en valeur de $\Delta S_{\text{Elast}}^{\text{max}}$ pour chaque σ appliquée ou en température pour laquelle le maximum de ΔS_{Elast} est atteint (220K en descente et 240K en montée).

2.4.b. Mesures magnétiques

De manière similaire nous comparons les points expérimentaux obtenus lors des mesures d'aimantation avec le modèle représenté par l'équation

$$\nu(T, H) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(T - T_p - k.H)^2}{2\delta^2}\right] \quad (38)$$

Les paramètres sont les suivants $T_p = 175K$, $\delta = 17K$, $k = 9K.T^{-1}$.

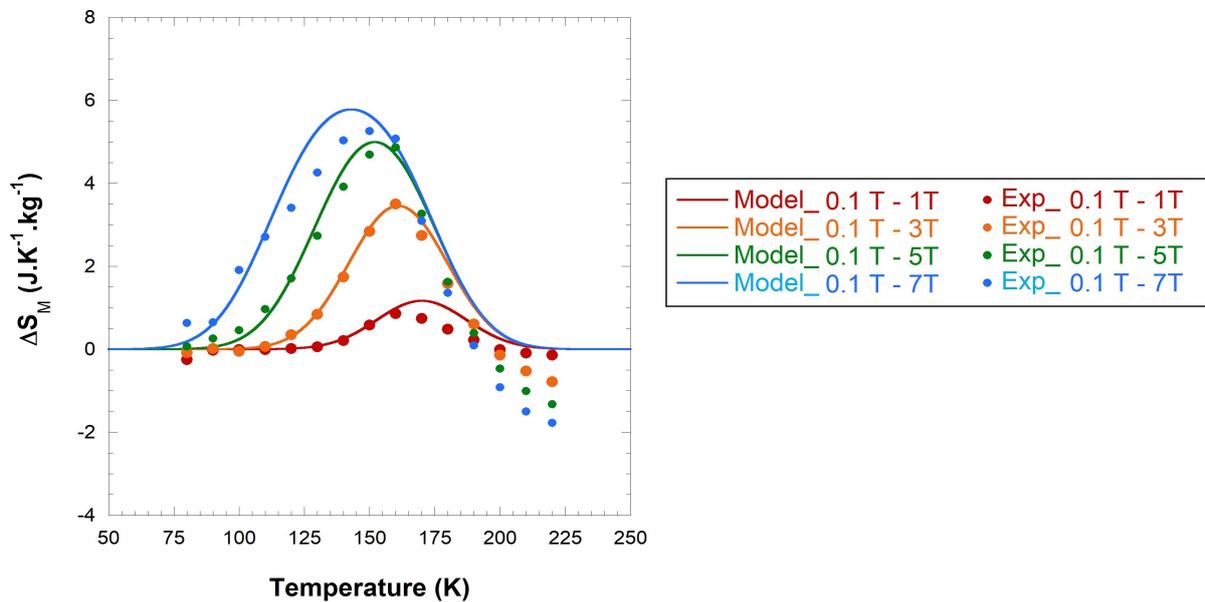


Figure 5.10 - Comparaison des points expérimentaux de variation d'entropie provenant de mesures d'aimantation en montée et du modèle avec les paramètres $T_p = 175K$, $k = 9K.T^{-1}$ et $\delta = 17K$.

Nous obtenons de très bons accords entre la température de transformation du modèle et celle de l'expérience ainsi que les maxima de variations d'entropie expérimentales et modélisés. Par Clausius-Clapeyron nous avons calculé $\Delta S_{CC} = 7.25J.K^{-1}.kg^{-1}$.

Pour ce composé, notre modèle peut donc avoir une valeur prédictive. Ils montrent également que le champ magnétique et la contrainte uniaxiale semblent être deux variables indépendantes du problème et ne sont pas reliés par des lois plus complexes.

L'intérêt de ce modèle est qu'avec une mesure de DSC et les courbes $\epsilon(\sigma, T)$ ou $M(H, T)$, les courbes de ΔS peuvent être aisément obtenues et reflètent facilement les potentialités élastocaloriques ou magnétocaloriques d'un composé.

3. Étude des variations d'entropie dans le composé Ni-Co-Mn-In

Un second échantillon monocristallin de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ a été étudié en variation d'entropie. Lors des paragraphes suivants, nous adoptons une démarche similaire de comparaison des données expérimentales et du modèle pour des températures de transformation comprises en 300K et 400K.

Comme précédemment, nous estimons la variation d'entropie générée lors de la transformation austénite-martensite par mesure de calorimétrie différentielle. Cette valeur sera le facteur permettant de multiplier la variation d'entropie df du modèle afin d'obtenir les variations d'entropie ΔS_{Elast} et ΔS_M .

Les mesures de déformation sous contrainte uniaxiale permettant de calculer les variations d'entropie élastocaloriques lors de la transformation structurale ΔS_{Elast} sont présentées ensuite. Nous les comparons par la suite avec le modèle pour lequel nous éliminons la contribution magnétique. La comparaison expérience-modèle est également effectuée pour la variation d'entropie ΔS_M .

3.1. Estimation des variations d'entropie structurales ΔS_{tr} par mesure de Differential Scanning Calorimetry (DSC) dans un composé de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$

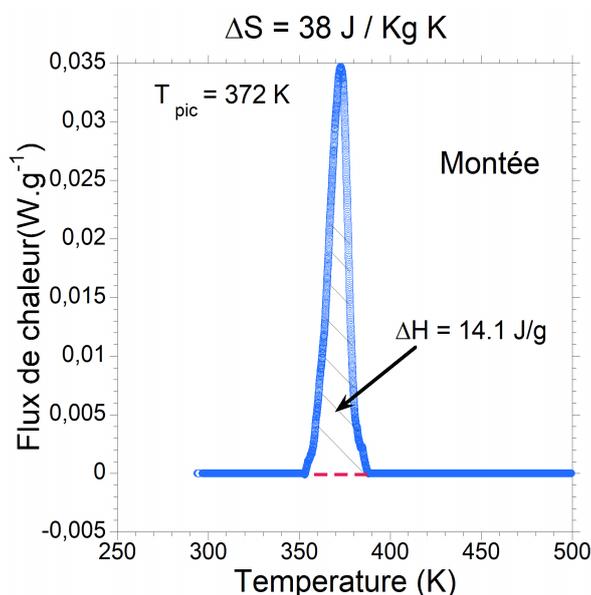


Figure 5.11 - Variation en température croissante du flux thermique lors d'une mesure de calorimétrie sur un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. La variation d'enthalpie mesurée est de $14.1 J.g^{-1}$ pour un pic situé à $372 K$. Nous obtenons ainsi une variation d'entropie de la transformation de $\Delta S_{tr} = 38 J.kg^{-1}.K^{-1}$.

La mesure directe de la variation d'entropie d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ lors de la transformation de phase en température est représentée en Figure 5.11.

La variation d'enthalpie est de $\Delta H = 14.1 J.g^{-1}$. Le maximum du pic est situé à la température de $372 K$ en accord avec les mesures de résistivité du **Chapitre IV**. La variation d'entropie de la transformation calculée est de $\Delta S_{tr} = 38 J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Cette valeur est en accord avec la littérature [Ito2007]. Nous reviendrons par la suite sur les raisons pour lesquelles le ΔS de l'échantillon de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ est plus élevé que celui des échantillons de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

3.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} par mesures de déformations sous σ des échantillons $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ monocristallins

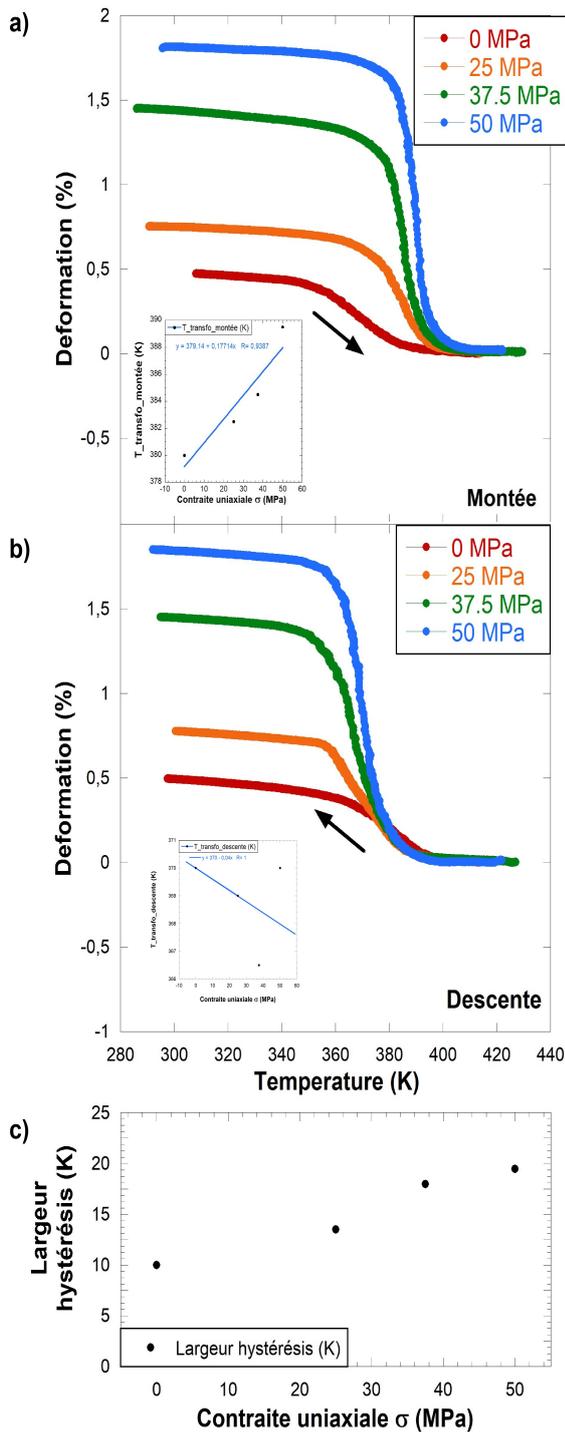


Figure 5.12 - Mesure de déformation en (%) lors de a) la montée et b) la descente en température d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

La Figure 5.12 présente les déformations d'un matériau monocristallin $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ en fonction de la température pour différentes valeurs de contrainte uniaxiale σ variant de 0 à 50 MPa. Les excursions thermiques vont de 300K à 420K à la vitesse de $3K.min^{-1}$, le dispositif ne permettant pas de monter à des températures plus élevées.

Nous relevons des déformations de 1.75% à 50 MPa sur cet échantillon monocristallin. Ces valeurs sont faibles contrairement à ce que l'on trouve dans la littérature [Kar2009]. Les faibles valeurs de contrainte uniaxiale σ appliquées à l'échantillon sont dues aux problèmes mécaniques rencontrés au cours des mesures (ϵ, σ). En effet, cet échantillon a été brisé lorsque σ a dépassé 50 MPa. Le façonnage de l'échantillon étant très délicat, s'il existe un léger problème de parallélisme entre les faces sur lesquelles la contrainte est appliquée, l'échantillon ne supporte pas les fortes contraintes. Rappelons que ces échantillons sont très fragiles [Kre2005].

Le comportement obtenu reflète le fait que de faibles contraintes ne sont pas suffisantes pour engendrer la transformation de l'échantillon en un seul variant de martensite, et qu'il y a de l'auto-accommodation des variants. Grâce à ces mesures de déformation sous différentes contraintes uniaxiales et par les relations de Maxwell (équation (5)), les variations d'entropie liées aux variations de contraintes uniaxiales lors des excursions thermiques de l'échantillon monocristallin sont déterminées.

Cette détermination indirecte des variations d'entropie est présentée en Figure 5.13.

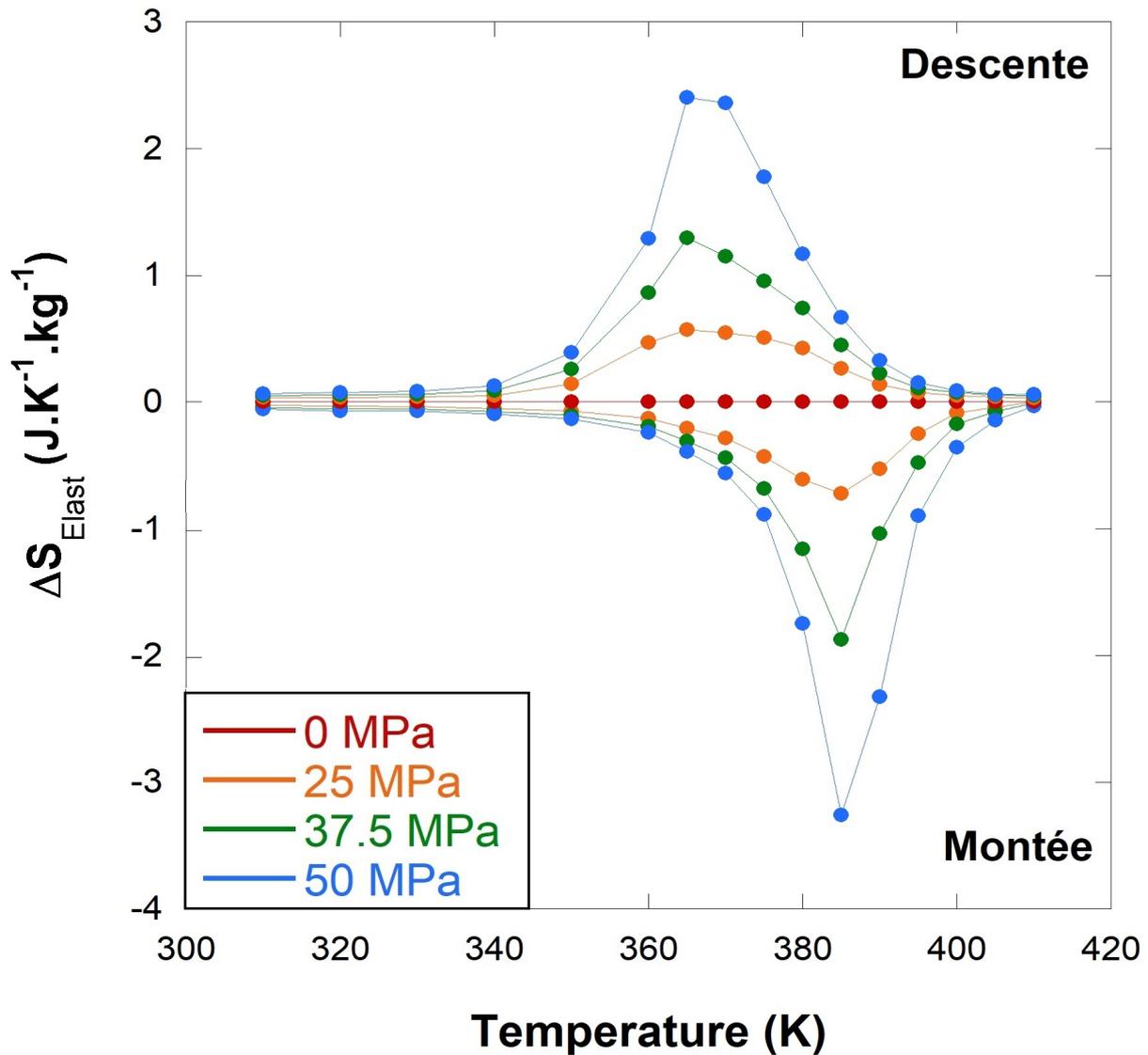


Figure 5.13 - Dépendance en température de la variation d'entropie ΔS_{Elast} lors de la descente et de la montée en température d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Les mesures de déformation se rapportant à ces variations d'entropie ont été mesurées en Figure 5.12 en fonction de la température sous différentes contraintes uniaxiales σ .

Nous voyons qu'avec les mesures de déformation lors de la montée en température l'échantillon présente une faible variation d'entropie de $\Delta S_{\text{Elast}} = 3.5 J.kg^{-1}.K^{-1}$ sous 50 MPa c'est-à-dire à peine 10% de ce que l'on pourrait obtenir en traversant entièrement la transformation. Il faut un décalage bien plus important, pour une contrainte plus élevée, afin d'obtenir la transformation entière mais les problèmes de fragilité de l'échantillon ne nous ont pas permis d'augmenter la contrainte uniaxiale appliquée.

En effet les mesures de DSC présentent lors de la montée en température une variation d'entropie de $\Delta S_{tr} = 38 J.kg^{-1}.K^{-1}$ (Figure 5.11).

Nous pouvons calculer $\Delta T = \pm \frac{T\Delta S}{C}$ où C correspond à la chaleur spécifique de l'échantillon et que nous trouvons dans [Mil2014] être égale à $C = 400 \pm 50 J.K^{-1}.kg^{-1}$. Nous obtenons $\Delta T_{\text{descente}} = 2.3 K$ et $\Delta T_{\text{montée}} = 3.4 K$. Dans leur article, [Mil2014] obtenaient 15K pour une contrainte uniaxiale de 100MPa. Nous sommes donc bien en dessous de ce qui est attendu.

On peut constater que le ΔS de Ni-Co-Mn-In pour 50 MPa est du même ordre de grandeur que celui du Ni-Mn-In pour cette valeur de σ . Le ΔS en montée est légèrement supérieur à celui mesuré en descente tout comme dans la composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. Tout comme montré dans [Zha2017a], nous estimons que cela est dû aux contributions magnétiques.

3.3. Calcul des variations d'entropie ΔS_M lors de la transformation de phase d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ par mesure d'aimantation

Des mesures d'aimantation ont été effectuées sur un échantillon de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ monocristallin. La Figure 5.14 présente deux mesures à 200mT et 7T lors d'excursions thermiques de 300K à 550K à la vitesse de $1K.min^{-1}$. Nous constatons que l'aimantation du matériau augmente avec la valeur de champ magnétique appliqué. La phase austénite présente un maximum d'aimantation de $60emu.g^{-1}$ à 200mT et $90emu.g^{-1}$ à 7T. L'aimantation est quasi-nulle en martensite pour toute valeur de champ magnétique. Nous relevons une température de Curie de $T_c = 411K$ à 200mT. Le décalage en température entre 200mT et 7T est estimé de 55K.

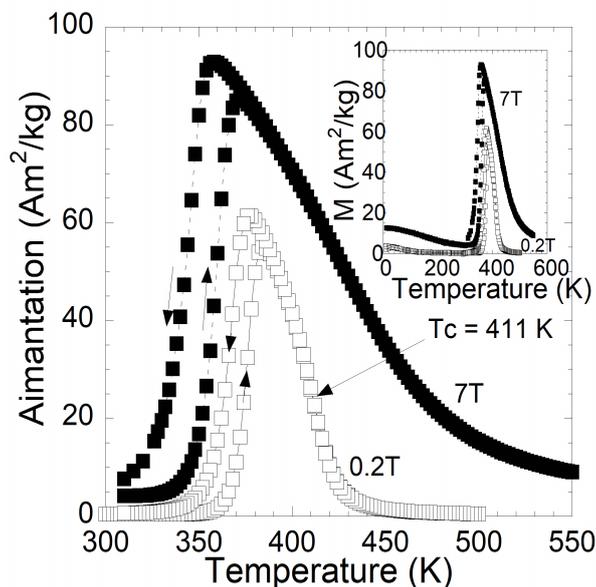


Figure 5.14 - Aimantation d'un composé de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ sous 200mT et 7T lors de la descente et de la remontée en température.

Nous utilisons l'équation (36) afin de calculer de manière indirecte les variations d'entropie sous l'influence de champ magnétique.

Rappelons que les mesures de calorimétrie présentaient lors de la montée en température une variation d'entropie de $\Delta S_{tr} = 38J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Les mesures d'aimantation, lors de la montée en température de l'échantillon, entraînent une variation d'entropie de $\Delta S_M = 30J.kg^{-1}.K^{-1}$ sous 7T c'est-à-dire 80% de ce que l'on pourrait obtenir en traversant entièrement la transformation. Le champ magnétique appliqué n'est pas suffisant pour obtenir de manière totale la variation d'entropie maximale du matériau.

Ces valeurs se situent parmi les moins élevées obtenues sur les systèmes Ni-Co-Mn-In. Par exemple, des variations d'entropie de $38J.kg^{-1}.K^{-1}$ à 5T ont été obtenues par mesures d'aimantation faites sur un polycristal recuit de $Ni_{44.95}Mn_{38.59}In_{11.34}Co_{5.12}$ [Zha2016]. Dans ce composé la transition magnétique se fait entre une phase haute température ferromagnétique et une phase anti-ferromagnétique ou faiblement magnétique à basse température.

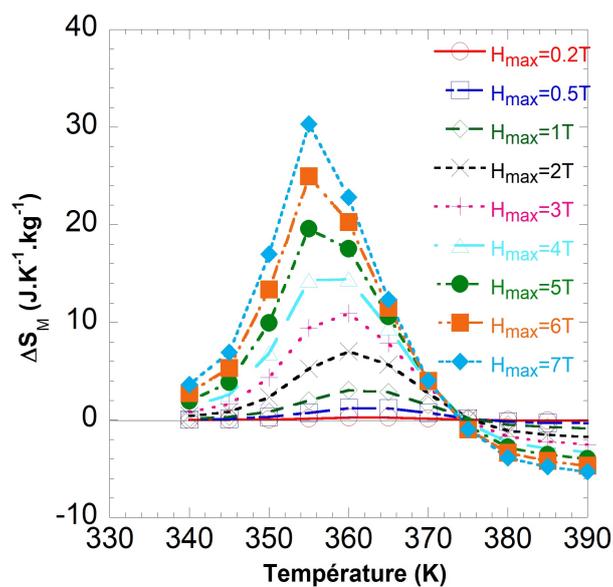


Figure 5.15 - Évolution sous champ magnétique de la variation d'entropie ΔS_M en fonction de la température d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

Ces valeurs importantes dans ces systèmes substitués au cobalt s'explique par le fait que la température de transformation est proche de la température de Curie. Il s'ensuit des contributions magnétiques à la variation d'entropie ΔS_{tr}^{mag} plus faibles. Les contributions magnétiques et de réseau étant de signe opposés, la variation d'entropie de transformation est alors plus importante (voir équation 31).

3.4. Comparaison Modèle-Expérience

Lors des mesures de déformation sous contrainte uniaxiale, de très faibles valeurs sont obtenues. Les variations d'entropie sont de ce fait fortement amoindries. Nous expliquons cet effet par le fait que les contraintes uniaxiales appliquées sont faibles et se situent dans une gamme de contrainte uniaxiale σ pour lesquelles plusieurs variants martensitiques nucléent au sein du matériau en petite quantité. La déformation consécutive à l'application de la contrainte est donc minimale et reflète que la transition martensitique est très incomplète. Ainsi les déformations mesurées sont très faibles pour les basses contraintes σ et une martensite multivariants.

De ce fait, les comparaisons du modèle et des points expérimentaux présentent une très forte différence (Figure 5.16 - a)). Nous constatons avec le modèle que nous obtenons des variations d'entropie dix fois plus importantes que celles mesurées expérimentalement.

Les paramètres utilisés sont les suivants Figure 5.16 - a) en montée $T_p(\text{montée}) = 385K$, $n = 0.31K.MPa^{-1}$, $\delta = 12K$ et en descente $T_p(\text{descente}) = 365K$, $n = 0.31K.MPa^{-1}$, $\delta = 15K$.

En effet, nous constatons que les déformations expérimentales sont très faibles. Nous n'initions pas le régime transitoire permettant de transformer l'austénite en martensite par compression uniaxiale. Les faibles décalages en température et en déformation incitent à dire qu'au sein du matériau un réarrangement de variants s'opère engendrant une déformation de quelques pour-cents. Mais les valeurs de contrainte étant possiblement trop faibles, nous n'atteignons pas des déformations suffisantes. De plus notre montage expérimental n'aurait hélas pas permis de monter plus haut en température, la contrainte décalant la transformation vers les plus hautes températures, nous ne pouvions malheureusement pas monter plus en valeur de contraintes uniaxiales.

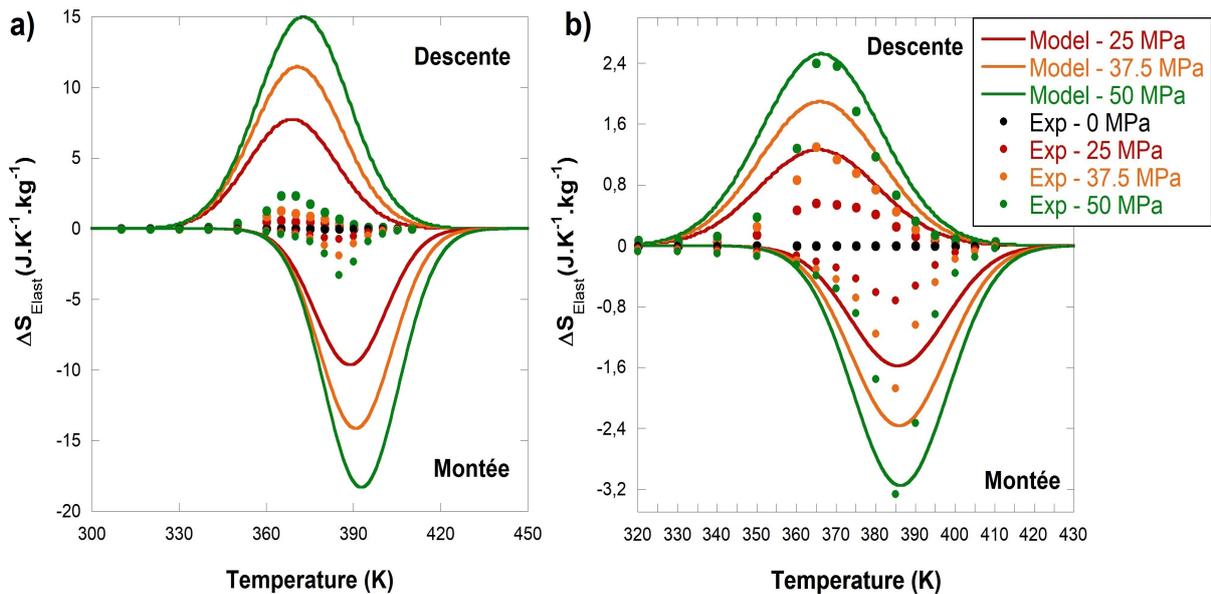


Figure 5.16 - Comparaison des points expérimentaux de variation d'entropie provenant de mesures de déformation en descente en température d'un échantillon de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ monocristallin et du modèle dépendant de la contrainte mis en place avec les paramètres

a) en montée $T_p = 385K$, $n = 0.31K.MPa^{-1}$, $\delta = 12K$ et en descente $T_p = 365K$, $n = 0.31K.MPa^{-1}$, $\delta = 15K$ puis

b) en montée $T_p = 385K$, $n = 0.05K.MPa^{-1}$, $\delta = 12K$ et en descente $T_p = 365K$, $n = 0.05K.MPa^{-1}$, $\delta = 15K$.

Nous pouvons également signaler que les valeurs de $n = dT_m/d\sigma$ peuvent présenter des barres d'erreurs importantes car le cycle d'hystérésis présenté est très étalé en température en particulier pour des contraintes faibles. Ainsi la méthode des tangentes nous permettant de déterminer les températures de transformation peut présenter des erreurs engendrant une erreur d'estimation sur le ΔS du modèle mis en place.

De manière générale, pour une cinétique d'excursion thermique de $3K.min^{-1}$, nous obtenons des valeurs de n de l'ordre de $0.3 - 0.4K.MPa^{-1}$. Cependant nous relevons pour des mesures effectuées très lentement une valeur de n dix fois moins importante [Por2012] sur un échantillon similaire issu du même cristal. Ainsi si la cinétique influence fortement ce paramètre n et en changeant la valeur de n dans le modèle, nous obtenons une variation d'entropie en accord avec les points expérimentaux. Les paramètres utilisés pour la fonction de distribution sont alors les suivants en montée $T_p = 385K$, $n = 0.05K.MPa^{-1}$, $\delta = 12K$ et en descente $T_p = 365K$, $n = 0.05K.MPa^{-1}$, $\delta = 15K$ (voir Figure 5.16 - b)). Dans [Kar2009], le paramètre n est montré dépendant de l'orientation cristallographique sur lequel le champ de contrainte est appliqué. Il varie de 0.09 à $0.48K.MPa^{-1}$. Dans [Mil2014], en fonction de la composition du cristal étudié une très légère variation de $0.01K.MPa^{-1}$ est démontrée.

Par la suite nous prendrons la valeur de $n=0.05K.MPa^{-1}$ afin d'avoir une comparaison entre modèle et expérience en admettant que notre cristal présente cette particularité.

4. Influence d'un champ magnétique fixe sur l'effet élastocalorique des composés de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$

Afin d'entièrement vérifier le modèle, nous soumettons les deux compositions à des champs de contraintes couplés, à savoir champ magnétique et contrainte uniaxiale simultanément. Les paramètres extérieurs sont appliqués avant la mesure dans la phase austénite, c'est-à-dire à haute température.

La comparaison des modèles et des valeurs expérimentales est illustrée dans cette partie.

4.1. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} lors de la transformation de phase sous différentes contraintes uniaxiales variables à champ magnétique fixe dans des monocristaux $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$

La Figure 5.17 montre les déformations en fonction de la température d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallin et orienté (110) sous des contraintes uniaxiales variant de 0 à 50 MPa sous 0T et sous 2T. Les mesures n'ont malheureusement pas pu être effectuées sous des champs magnétiques et des contraintes plus élevées de par des problèmes de fragilité mécanique des monocristaux. On peut constater que la déformation est de l'ordre de 3% sous des contraintes de 55 MPa, que la transformation se décale vers les hautes températures lorsque la contrainte augmente. L'effet de l'application d'un champ magnétique de 2T sur les courbes est peu marqué mais un léger décalage vers les basses températures est présent.

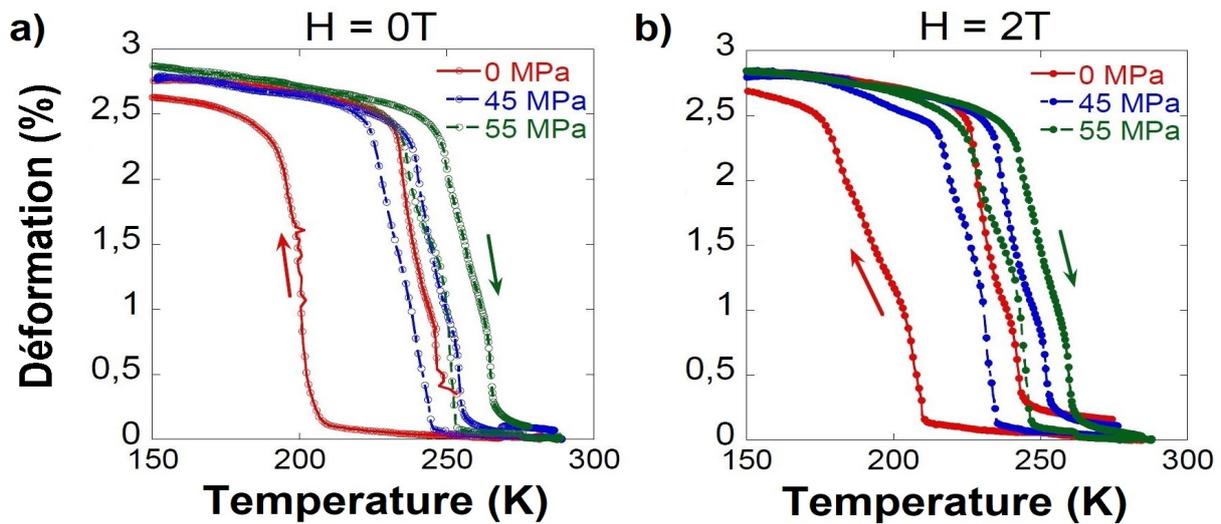


Figure 5.17 - Mesure de déformation en fonction de la température pour différentes contraintes uniaxiales d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallin et orienté (110) sous a) 0T, et b) 2T.

La dérivée de la déformation en fonction de la température $\frac{d\epsilon}{dT}$ permet d'obtenir les variations de la température de transformation sous différentes valeurs de contraintes. La température de transformation varie linéairement avec la valeur de contrainte appliquée, avec une pente $\frac{dT_p}{d\sigma}$ de $0.32K.MPa^{-1}$.

La comparaison entre les points expérimentaux obtenus par mesures de déformation et le modèle mis en place pour décrire les variations d'entropie est présentée en Figure 5.18.

Nous constatons un très bon accord sur les décalages en température sous contrainte uniaxiale et sous champ magnétique ainsi que sur les variations d'entropie maximales obtenues.

Cet échantillon présentait, d'après les courbes en Figure 5.18, un ΔS_{tr} moins important que l'échantillon mesuré précédemment dans le **paragraphe 2.2**. Nous trouvons $\Delta S_{tr} = \frac{1}{8000 \times 0.025} \cdot \frac{10^6}{0.32} = 9.7 J.kg^{-1}.K^{-1}$. Les paramètres utilisés pour le modèle mis en place sont en montée $T_p(\text{montée}) = 230K$, $n = 0.4K.MPa^{-1}$, $k = 4K.T^{-1}$ et $\delta = 11K$ et en descente $T_p(\text{descente}) = 205K$, $n = 0.4K.MPa^{-1}$, $k = 4K.T^{-1}$ et $\delta = 11K$.

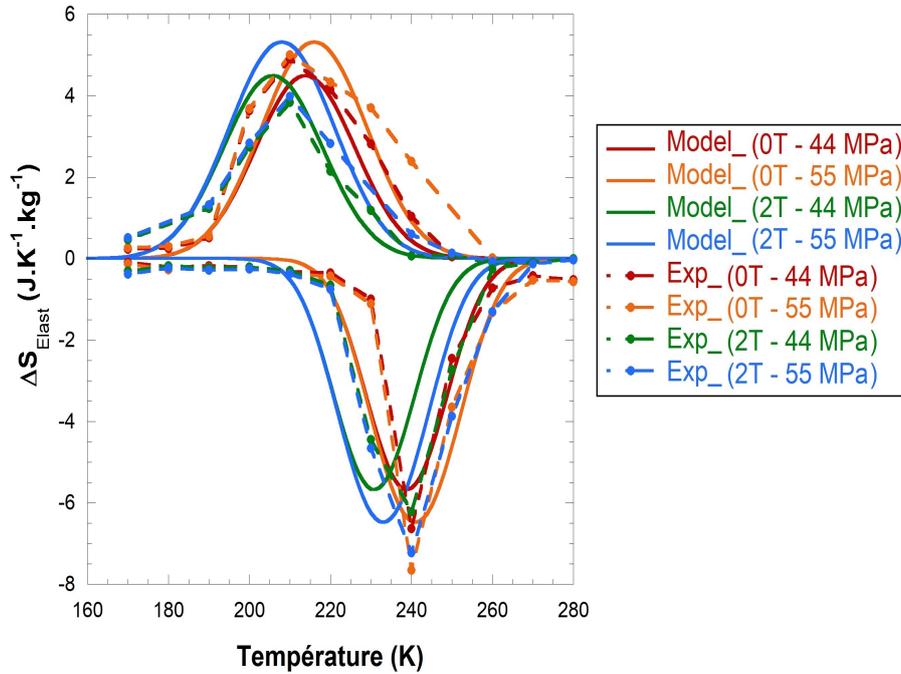


Figure 5.18 - Variations d'entropie totale d'un échantillon de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ monocristallin et orienté (110) sous 0T et 2T lors de la montée et de la descente en température. Les points sont expérimentaux et les courbes correspondent à des fonctions gaussiennes. Les paramètres sont $T_p(\text{descente}) = 205K$, $T_p(\text{montée}) = 230K$, $n = 0.4K.MPa^{-1}$, $k = 4K.T^{-1}$ et $\delta = 11K$.

4.2. Détermination des variations d'entropie ΔS_{Elast} sous différentes contraintes uniaxiales et à champ magnétique fixe dans des échantillons monocristallins $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$

Les variations d'entropie de l'échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ ont été calculées à partir des courbes de déformations en fonction de la température pour différentes contraintes uniaxiales présentées en Figure 5.19. Ces courbes sont présentées sous un champ magnétique de 2T et de 4T.

Ces mesures de déformation ont été effectuées en privilégiant des valeurs de contraintes plus élevées pour deux valeurs de champ magnétique imposées 2T et 4T. La courbe à 0T était inexploitable et n'est pas présentée dans ce travail. Des déformations de l'échantillon monocristallin plus élevées ont été mesurées en particulier pour 2T et 125 MPa, avec des valeurs proches de 2.5%. Pour une contrainte de 125 MPa et un champ de 4T, la déformation atteint dans ce cas 2%. Le champ magnétique et la contrainte uniaxiale ne privilégiant pas les mêmes directions de variants, il est possible d'induire pour des couples champ-contrainte des situations de réarrangements des variants ne privilégiant pas la plus grande intensité de la déformation, cette dernière étant toujours a priori obtenue pour les couples (0T, σ_{max}) ou (H_{max} , 0 MPa).

Nous constatons cependant une diminution de l'hystérésis thermique sous 4T pour les mêmes valeurs de contraintes uniaxiales. Ainsi on s'aperçoit qu'il est possible de jouer sur les paramètres du couple (H, σ) pour réduire (ou augmenter) les pertes hystérétiques, et donc améliorer les fonctionnalités qui en découlent.

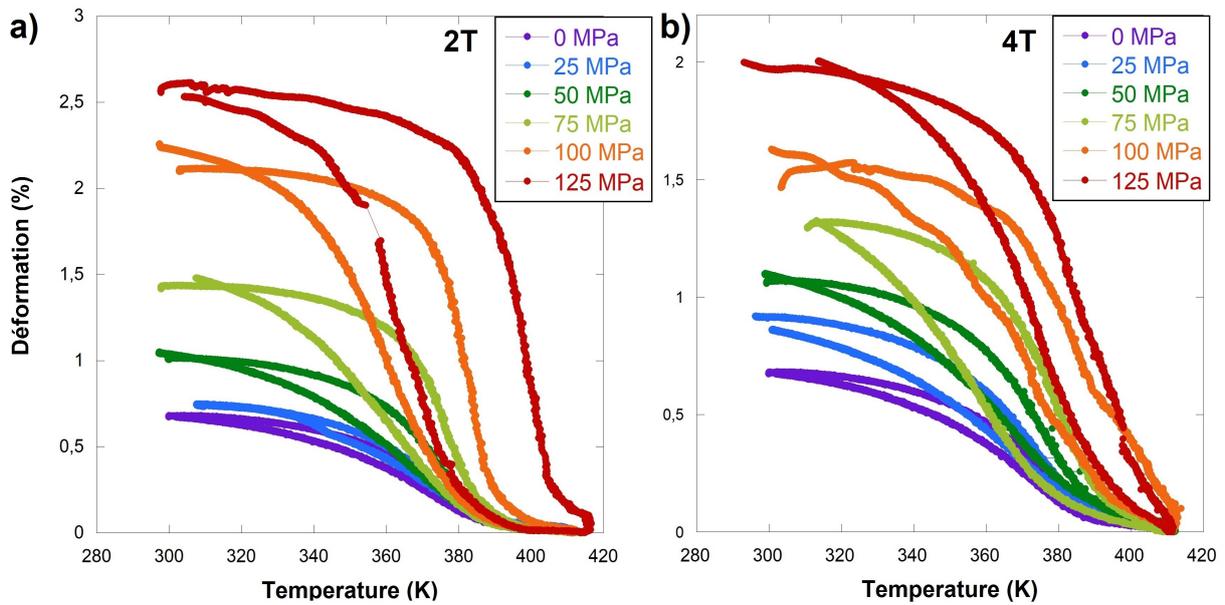


Figure 5.19 - Mesures de déformation en fonction de la température d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ soumis à des contraintes uniaxiales de 0 MPa à 125 MPa sous a) 2T et b) 4T.

Les variations d'entropie ΔS_{Elast} sous champ magnétique fixe estimées pour les différentes contraintes σ appliquées à l'échantillon sont illustrées en Figure 5.20.

Par comparaison avec la mesure sans champ magnétique présentée en **paragraphe 3.2**, nous pouvons observer une valeur plus élevée de $6.5 J.K^{-1}.kg^{-1}$ à 380K pour une contrainte de 125 MPa. Ceci s'explique par le fait que les contraintes appliquées dans cette étude sous champ fixe sont plus élevées.

La baisse des variations d'entropie sous champ est liée au blocage de l'austénite par le champ magnétique H . C'est ce que l'on voit pour 50 MPa de 0 à 2T et pour 125 MPa de 2 à 4T.

Cette valeur ne correspond qu'à 25% de la valeur maximale possiblement atteignable par la transformation qui est rappelons-le de $\Delta S_{tr} = 38 J.K^{-1}.kg^{-1}$. Nous pouvons l'expliquer par le fait que la contrainte appliquée de 125 MPa n'est encore pas suffisante pour engendrer de manière totale la transformation.

L'effet du champ magnétique appliqué conjointement à une contrainte uniaxiale permet d'élargir la fenêtre de transformation structurale. Ainsi nous pouvons augmenter l'effet élastocalorique en jouant avec le champ magnétique couplé aux variations en contraintes uniaxiales.

De plus, dans [Zha2017b], il a été montré que l'hystérésis thermique peut être réduite en jouant sur des conditions de compatibilité entre phase c'est-à-dire en jouant sur les "conditions de cofacteurs" [Che2013]. Ils utilisent un modèle similaire à celui mis en place ici, afin de montrer qu'il est possible de réduire l'hystérésis magnétique en appliquant un champ magnétique sans contrainte uniaxiale puis en démagnétisant sous une contrainte uniaxiale.

Bien sûr, le décalage en température peut être problématique pour certaines compositions mais il est possible de conserver ces effets sur la thermodynamique en ne changeant que 0.1% d'un élément dans la composition et ainsi avoir des températures de transformation adaptées à ce que l'on recherche (proche de la température ambiante par exemple).

Nous pouvons de nouveau calculer ΔT en, utilisant la formule $\Delta T = \pm \frac{T\Delta S}{C}$ avec $C = 400 \pm 50 J.K^{-1}.kg^{-1}$. Nous obtenons à 2T $\Delta T_{descente} = 3.9K$, $\Delta T_{montée} = 6.65K$.

À 4T, le même calcul donne $\Delta T_{descente} = 2.8K$, $\Delta T_{montée} = 4.75K$.

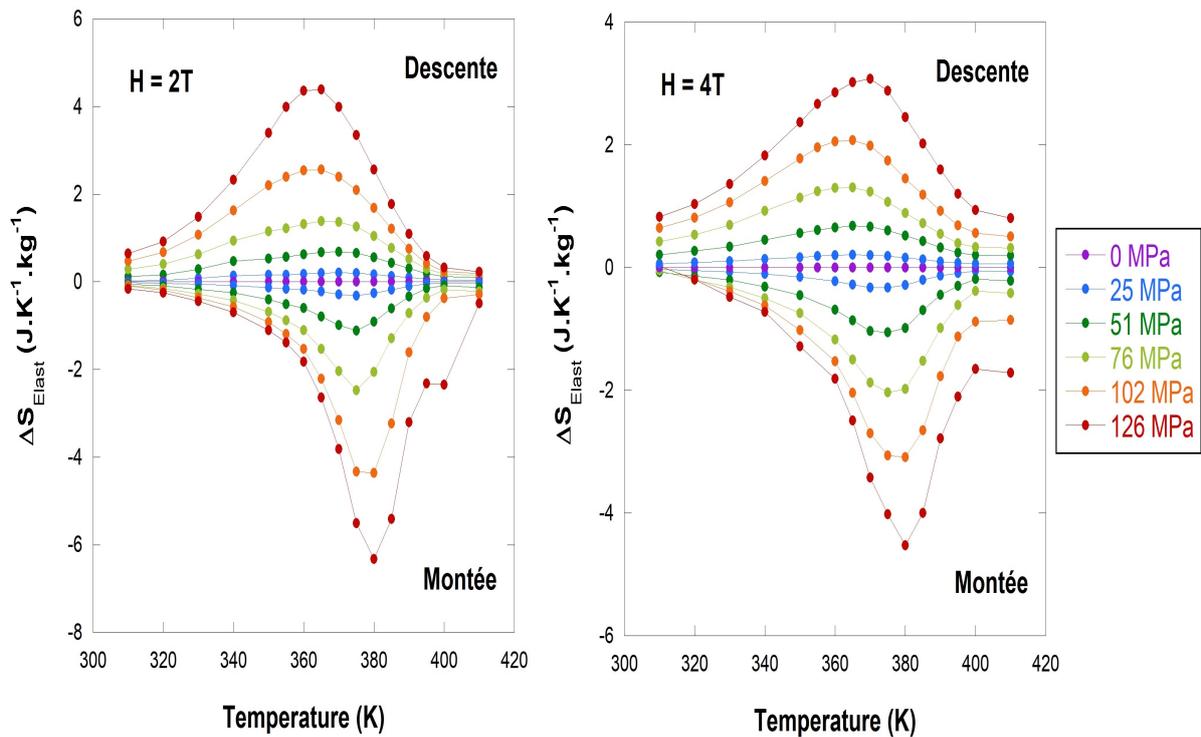


Figure 5.20 - Dépendance en température de la variation d'entropie ΔS_{Elast} engendrée par déformation structurale d'un échantillon monocristallin de $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ sous champ magnétique 2T à gauche et 4T à droite. Les mesures de déformations se rapportant à ces variations d'entropie ont été mesurées en Figure 5.19 en fonction de la température et sous différentes contraintes uniaxiales pour les deux valeurs de champ magnétique H.

4.3. Comparaison Modèle-Expérience

La comparaison entre le modèle et l'expérience effectuée sur la composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ permet de mettre en évidence de nombreux problèmes. En effet à 2T et 4T, nous constatons que les données expérimentales obtenues à faibles contraintes sont en désaccord avec le modèle. Ceci s'explique par le fait que, lors de l'expérience les valeurs de contraintes appliquées ont été surestimées, l'échantillon était mal comprimé. Soit l'échantillon présentait un mélange de phase lors de l'application de la faible contrainte uniaxiale, soit les pistons de compression étaient perturbés par le frottement sur le guide intérieur du dispositif.

De plus, nous avons constaté que les températures de transformation ne se décalaient pas suffisamment sous 4T. Par exemple, les variations d'entropie obtenues par le modèle, en montée en température, sont situées vers 360K pour 4T et 125 MPa alors qu'elles sont situées à 380K pour l'expérience. Nous n'expliquons pas ce phénomène par un problème technique. De plus nous n'obtenons pas les variations d'entropie maximales attendues par le modèle. Il est possible que la température maximale de 420K ne soit pas suffisante pour engendrer la transformation martensite-austénite de manière complète. Nous avons constaté qu'un changement du paramètre δ dans le modèle permettait d'obtenir un bien meilleur accord. Or nous savons que le dispositif atteint des limites de régulation thermique pour ces températures de 420K. La vitesse n'est en effet plus constante de part l'importante masse thermique liée à la présence des pistons. Ces différences entre modèle et points expérimentaux proviennent sans doute de ces problèmes de régulation qui ont une influence sur la cinétique de la transformation.

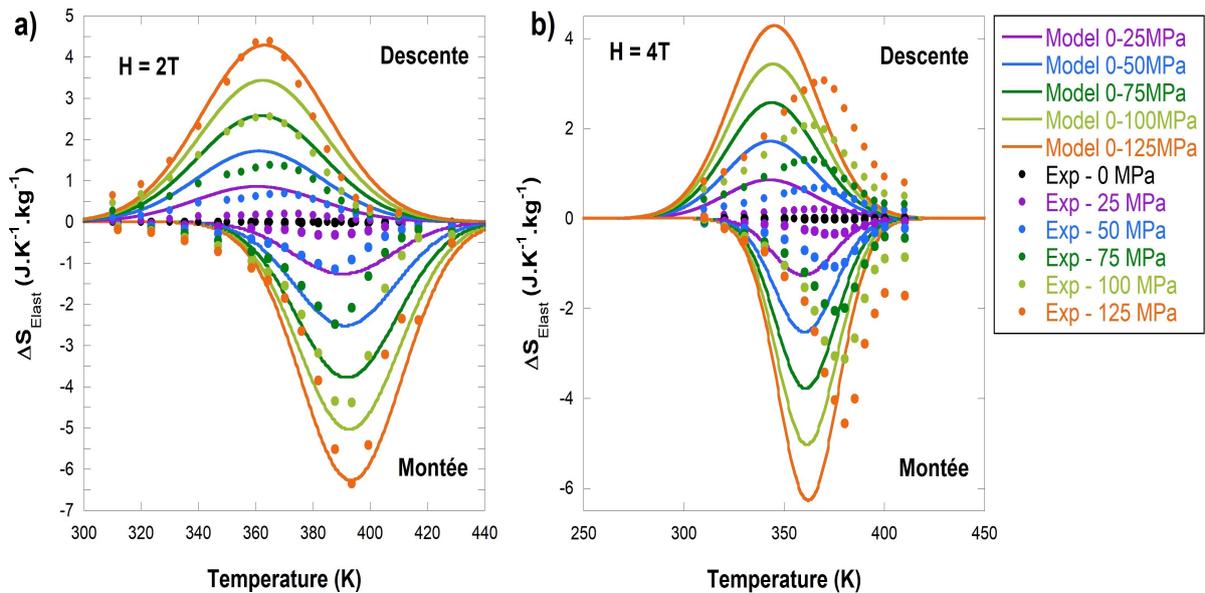


Figure 5.21 - Comparaison entre variations d'entropie calculées à partir de mesures de déformation en descente en température sous a) 2 et b) 4T d'un échantillon de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ monocristallin et du modèle dépendant de la contrainte et du champ magnétique avec les paramètres en montée $T_p = 395\text{K}$, $n = 0.05\text{K.MPa}^{-1}$, $k = 9\text{K.T}^{-1}$, $\delta = 15\text{K}$ et en descente $T_p = 378\text{K}$, $n = 0.05\text{K.MPa}^{-1}$, $k = 9\text{K.T}^{-1}$, $\delta = 22\text{K}$ pour a) 2T et b) 4T.

5. Potentialités des composés de Ni-Mn-In et Ni-Co-Mn-In

5.1. Relative Cooling Power

Ce n'est que très récemment que les potentialités de l'effet élastocalorique ont été reconnues comme remarquables pour le refroidissement à température ambiante [Bon2008], [Qua2004].

Les matériaux élastocaloriques idéaux doivent permettre d'atteindre des températures adiabatiques de l'ordre de $\Delta T \approx 10\text{K}$ sous l'application de pression/contrainte uniaxiales de l'ordre de $10^2 - 10^3$ MPa pour une température proche de la température ambiante. La quantité de chaleur qu'un dispositif calorifique peut échanger avec une source chaude/froide est variable et dépend du nombre de matériaux calorifiques utilisés et de leurs formes. Dans la littérature on trouve des matériaux sous forme de films fins, de tubes ou de massifs pouvant être associés en série ou en parallèle.

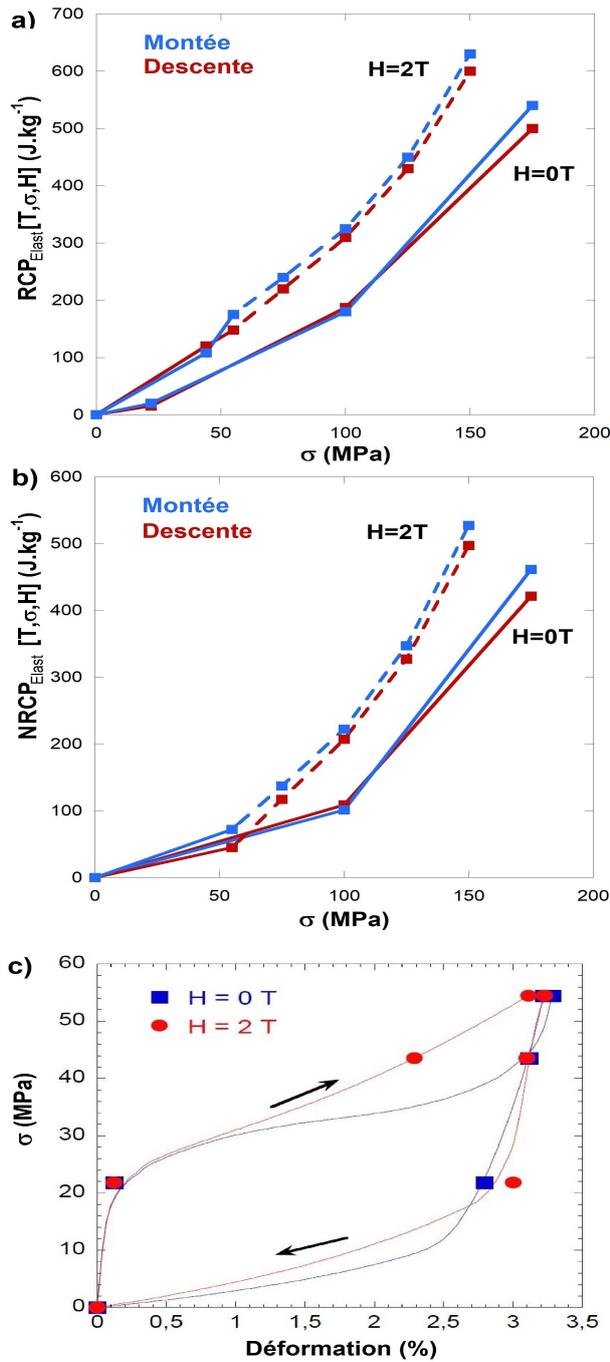


Figure 5.22 - Évolution du a) RCP_{Elast} et b) $NRCP_{Elast}$ (estimé en soustrayant les pertes hystérétiques en c)) calculées pour l'échantillon monocristallin $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ soumis à des mesures de déformation sous contrainte uniaxiale et sous champ magnétique. Les valeurs en pointillés sont estimées suite à la tendance obtenue à 2T de 0 MPa à 55 MPa.

En général, les grandeurs caractéristiques des potentialités caloriques sont la variation d'entropie exposée précédemment ainsi que le RCP pour "Relative Cooling Power". Le RCP se calcule par la relation suivante

$$RCP = \Delta S_{max} \times \Delta T_{FWMH}$$

où ΔT_{FWMH} correspond à l'intervalle de température à la mi-hauteur du pic de variation d'entropie, et ΔS_{max} est la variation d'entropie maximale.

Plus rigoureusement, à cette valeur doit être soustraite l'énergie associée aux pertes hystérétiques, ainsi nous pouvons calculer également

$$NRCP = \Delta S_{max} \times \Delta T_{FWMH} - E_{pertes}$$

appelé le RCP net.

Nous pouvons ainsi ici caractériser les RCP_{Elast} élastocaloriques que nous obtenons lors de nos mesures présentées précédemment.

Par exemple, nous relevons avec la Figure 5.7, pour 174MPa :

- en descente en température $\Delta T_{FWMH, descente} = 40K$ et $\Delta S_{Elast, descente} = 12.5 J.K^{-1}.kg^{-1}$, conduisant à un $RCP_{Elast-descente} = 500 J.kg^{-1}$.

- en montée en température $\Delta T_{FWMH, montée} = 40K$ et $\Delta S_{Elast, montée} = 13.5 J.K^{-1}.kg^{-1}$, conduisant à un $RCP_{Elast-montée} = 540 J.kg^{-1}$.

Afin d'estimer les pertes hystérétiques (énergie dissipée), nous construisons un cycle déformation-contrainte en relevant les déformations obtenues pour différentes contraintes uniaxiales comme montré sur la Figure 5.22 - c).

L'évolution de déformation sous contrainte a été relevée à 220K et est en lien avec la Figure 5.17.

Nous estimons les pertes hystériques avec la formule suivante :

$$E_{\text{pertes}} = \frac{1}{\rho} \left(\int_0^\epsilon \sigma_{\text{montée}} d\epsilon - \int_0^\epsilon \sigma_{\text{descente}} d\epsilon \right)$$

Les pertes sont de $78.5 J.kg^{-1}$ et de $102.9 J.kg^{-1}$ pour respectivement 0T et 2T. Ces pertes sont soustraites au RCP_{Elast} afin d'obtenir le $NRCP_{\text{Elast}}$ présenté en Figure 5.22 - b).

Nous constatons que l'influence du champ magnétique va permettre d'atteindre des valeurs de $NRCP_{\text{Elast}}$ plus élevées ou de conserver le RCP_{Elast} pour des contraintes uniaxiales plus faibles. Ainsi le couplage de ces deux paramètres extérieurs est bénéfique aux performances du matériau.

Par comparaison, dans [Cas2011], un RCP élastocalorique sous faible champ magnétique permet de mettre en évidence un RCP_{Elast} de l'ordre de $15 J.kg^{-1}$ pour une contrainte uniaxiale de 10MPa dans un composé de Ni-Mn-Co-Ga. Dans [Cas2013], un échantillon de Ni-Mn-Sn(Cu) présente un RCP de $6 J.kg^{-1}$ pour un champ magnétique inférieur à 1T et 5MPa.

De manière similaire, nous avons estimé les pertes pour différentes températures pour 0T, 2T et 4T sur les échantillons de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

Comme précisé précédemment, la transformation n'est pas complète car les contraintes uniaxiales appliquées n'ont pas été suffisantes. Nous n'obtenons ici que le début des courbes de RCP_{Elast} en fonction de la contrainte appliquée. Il est légitime d'affirmer que le RCP_{Elast} devrait être bien plus élevé si la transformation est totale.

Il en va de même pour les courbes de σ en fonction de ϵ . Nous n'obtenons pas de cycle similaires à ceux présentés en Figure 5.22 - c). La transformation étant très étalée, nous avons tracé des courbes $\sigma - \epsilon$ pour 360K, 370K, 380K et 390K afin d'estimer si les pertes sont fortement variables en fonction de la température ou non. Les calculs montrent que les pertes sont peu variables et en moyenne peuvent être estimées à $25 J.kg^{-1}$.

Cette valeur est retranchée au RCP_{Elast} (Figure 5.24 - a)) afin d'obtenir le $NRCP_{\text{Elast}}$ représenté en Figure 5.24 - b).

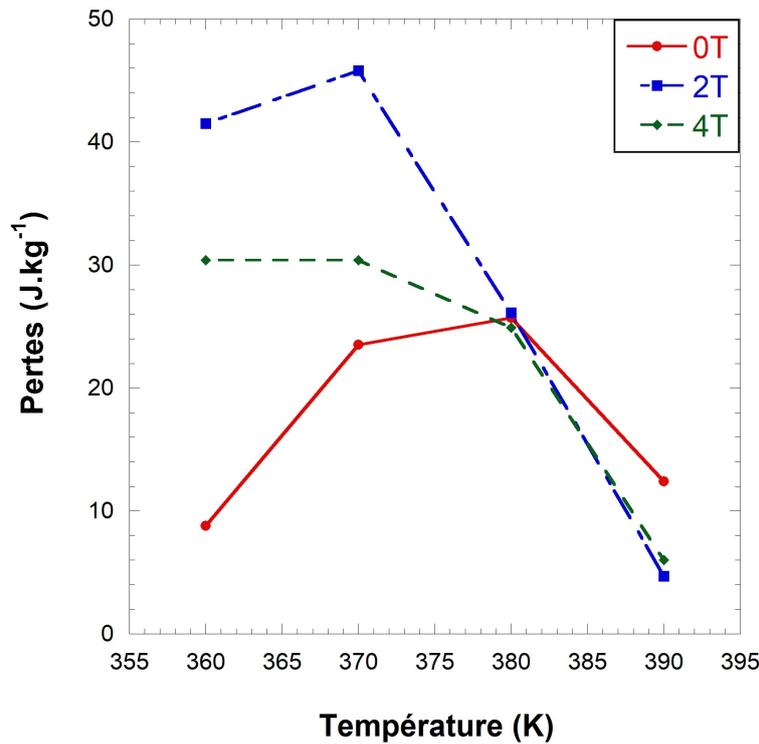


Figure 5.23 - Représentation des pertes obtenues pour différents champs magnétiques de 0T, 2T et 4T en fonction de la température.

Remarque : Il faut noter que pour les applications pratiques de refroidissement, le coefficient de performance COP, défini comme le rapport entre la chaleur extraite par rapport au travail d'entrée un cycle de réfrigération, est également un paramètre calorique clé pour évaluer l'efficacité de la réfrigération tout comme le RCP.

Le COP est défini par

$$COP = \frac{|Q|}{W} = \frac{m \cdot c \cdot |\Delta T|}{\frac{1}{\rho} \oint \sigma \cdot d\epsilon}$$

ou $|Q|$ et W représentent le montant de chaleur échangé et de travail mécanique échangé au sein de l'échantillon respectivement, m est la masse molaire, et c la capacité thermique molaire, ρ la densité et σ et ϵ sont la contrainte uniaxiale appliquée et la déformation obtenue respectivement.

En effet, de nombreux problèmes d'ingénierie fortement liés aux propriétés des matériaux surviennent comme les pertes thermiques parasites, de fatigue, etc...

Dans ce cas, le COP, plutôt que l'efficacité du matériel, doit être utilisé pour caractériser les performances des dispositifs car il est directement lié au cycle de réfrigération thermodynamique qui tient compte des contributions pratiques.

Très récemment, des performances élastocaloriques élevées ont été obtenues sur un composé de type Ni-Mn-Ti [Con2019]. Par la présence du titane, le matériau présente des résistances mécaniques très fortes et permet ainsi de résister à la fatigue et au cyclage thermique ou cyclage sous l'influence de paramètres extérieurs.

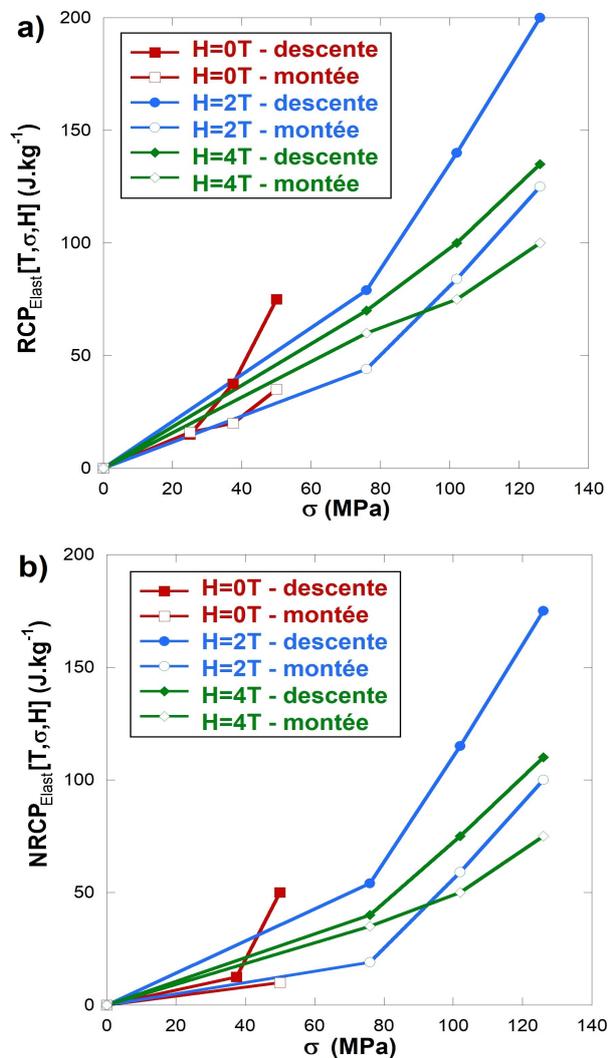


Figure 5.24 - Évolution du a) RCP et b) NRCP calculés pour l'échantillon monocristallin $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ soumis à des mesures de déformation sous contrainte uniaxiale et sous champ magnétique.

Nous constatons ici que le champ magnétique ne permet pas clairement d'augmenter le RCP.

Les déformations obtenues dans ce matériau ne sont pas maximales car l'échantillon est dans un régime d'orientation de variant et ne possède pas de variant unique, régime atteint seulement sous contraintes assez fortes. Des mesures supplémentaires à plus fortes contraintes seraient nécessaires. Cependant pour une contrainte de 100MPa, les valeurs de NRCP sont du même ordre de grandeur que celle obtenues sur l'échantillon $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$.

5.2. Prototype

Parallèlement aux recherches sur les matériaux élastocaloriques menées ces dernières années, des progrès significatifs ont également été réalisés dans le développement de dispositifs de refroidissement et de pompage de chaleur élastocaloriques.

Des dispositifs réfrigérants élastocaloriques (c'est-à-dire comprenant des échangeurs de chaleur, des matériaux élastocaloriques, un fluide de transfert de chaleur et un actionneur pour charger/décharger le matériau) ont déjà été conçus [Tus2015a], et il a été récemment démontré qu'un dispositif de régénération de l'électricité dépassait les performances des dispositifs réfrigérants précédents sur la base de l'effet magnétocalorique [Tus2016].

Dans plusieurs travaux, une évaluation de différents cycles thermodynamiques élastocaloriques [Sch2016], des simulations numériques de différents types de dispositifs et de leurs performances [Qia2015a], [Qia2015b], [Tus2015a] ainsi que les premiers prototypes expérimentaux, [Sch2015], [Oss2016a], [Qia2015c], [Oss2016b], [Tus2016] ont été présentés.

Bien que certains aspects techniques sont à améliorer (la cyclabilité, la fatigue des matériaux et le transfert de chaleur), ces prototypes illustrent très bien le grand potentiel des matériaux élastocaloriques dans le contexte du refroidissement à l'état solide.

Comme répertorié dans [Qia2016], nous présentons différents prototypes en Figure 5.25.

Le premier prototype de refroidissement élastocalorique par traction [Say2012] a été développé à l'aide de tubes Ni-Ti, comme le montre la Figure 5.25 - a). Les tubes de Ni-Ti sont montés entre deux plaques rotatives synchronisées non parallèles, la distance entre les deux plaques au point B (situé à droite sur le schéma) étant légèrement supérieure à celle du point A, ce qui induit la contrainte et la déformation lors de la rotation des deux plaques. Les tubes sont étirés en martensite et libèrent une chaleur latente qui, simultanément, se déplace vers le point B. Après avoir atteint le point B, les tubes amorcent le changement de phase inverse pour absorber la chaleur et assurer le refroidissement.

Le premier prototype de refroidissement élastocalorique par compression [Qia2015c] est présenté en Figure 5.25 - b). Plusieurs tubes de Ni-Ti sont comprimés par un vérin à vis entraîné par un moteur. Les matériaux élastocaloriques sont fixes et le fluide caloporteur circule de façon cyclique pour transférer la chaleur. La disposition symétrique du système permet à l'actionneur linéaire de récupérer entièrement l'énergie de déchargement, si les tubes sont précomprimés à 50 %. Ces mêmes auteurs présentent également le prototype en Figure 5.25 - c) qui fonctionne de manière similaire et pourrait produire 4 fois de plus de capacité réfrigérante grâce à 4x37 tubes de Ni-Ti.

En Figure 5.25 - d), un prototype de refroidissement élastocalorique par traction de rubans de Ni-Ti est présenté [Sch2015]. Ce prototype n'utilise pas de fluide caloporteur. Deux moteurs linéaires permettent de contrôler le contact entre les rubans et les deux réservoirs, où le rejet de chaleur et l'absorption de chaleur sont réalisés par conduction solide-solide uniquement.

La Figure 5.25 - e) présente un "pont" contenant un ruban de Ni-Ti en traction [Oss2015]. Au sein du prototype, plusieurs ponts sont empilés, de sorte que lorsqu'une plaque est soumise à une contrainte, l'autre est entièrement libérée. Les rubans de Ni-Ti sont entraînés par des moteurs pour entrer en contact avec la source de chaleur fixe tandis que l'air ambiant est utilisé comme dissipateur thermique.

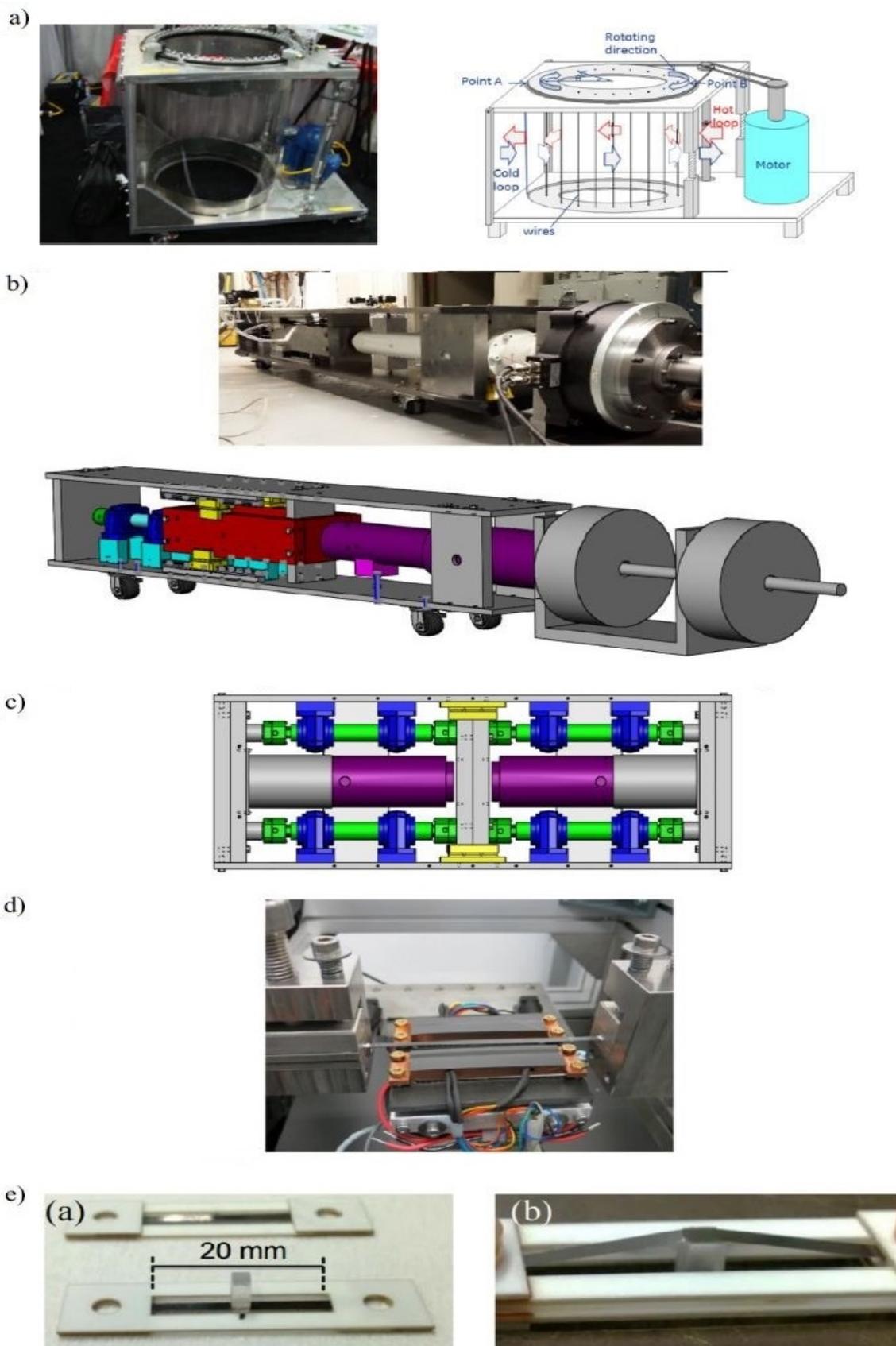


Figure 5.25 - Photos et schémas de prototypes élastocaloriques. a) Prototype rotatoire de tubes de Ni-Ti en traction [Say2012]. b) Prototype, actionné par verrin, de tubes de Ni-Ti en compression [Qia2015c]. c) Prototype, actionné par des cylindres hydrauliques, de tubes de Ni-Ti en compression. d) Prototype, entraîné par des moteurs linéaires, de rubans de Ni-Ti en traction [Sch2015]. e) Prototype, entraîné par moteur, de rubans de Ni-Ti, en tension [Oss2015]. Extrait de [Qia2016].

Nous pouvons également citer la référence [Tus2016] dans laquelle un nouveau prototype est présenté. Les polycristaux de Ni-Ti sont soumis à des compressions ou tension afin d'obtenir la chaleur dégagée par effet élastocalorique au sein d'un fluide caloporteur (Figure 5.26).

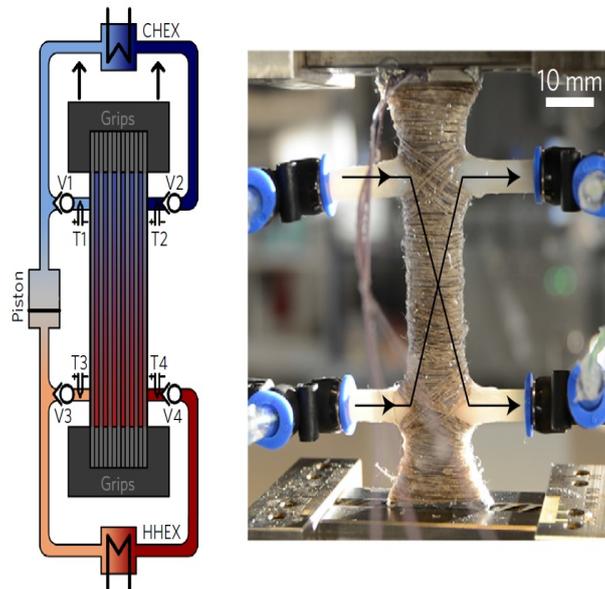


Figure 5.26 - Schéma et photo du dispositif élastocalorique conçu par [Tus2016].

Nous constatons que pour toute application industrielle, les matériaux utilisés possèdent plusieurs formes : tubes, rubans, films... ; les cristaux ne sont pas utilisables car leur synthèse est trop coûteuse/chronophage. Le matériau idéal pour la réfrigération doit présenter des valeurs élevées de ΔS_{tr} , RCP , ΔT_{ad} et de faibles pertes hystérétiques sous des valeurs de contraintes uniaxiales raisonnables. De plus, il ne doit pas être très coûteux au niveau des éléments présents.

Suite à ces constatations, il faut envisager un prototype à base de matériaux de différentes compositions (synthétisables plus facilement que des cristaux) que l'on disposerait en parallèle les uns des autres comme en Figure 5.27. Les configurations en compression ou en traction des échantillons sont envisageables.

La taille et l'espacement des matériaux devront être choisis pour obtenir un transfert de chaleur adéquat. L'application des contraintes pourrait être ajustable au niveau des différentes compositions afin d'entraîner un effet élastocalorique le plus important possible.

Nous rappelons également, que comme montré dans le **Chapitre IV**, pour les applications liées à la réfrigération, toute déformation du cycle d'hystérésis peut produire des pertes supplémentaires nuisibles en terme d'efficacité. L'origine du blocage n'est pas totalement claire et une meilleure compréhension de ce phénomène est extrêmement importante pour améliorer l'efficacité des dispositifs.

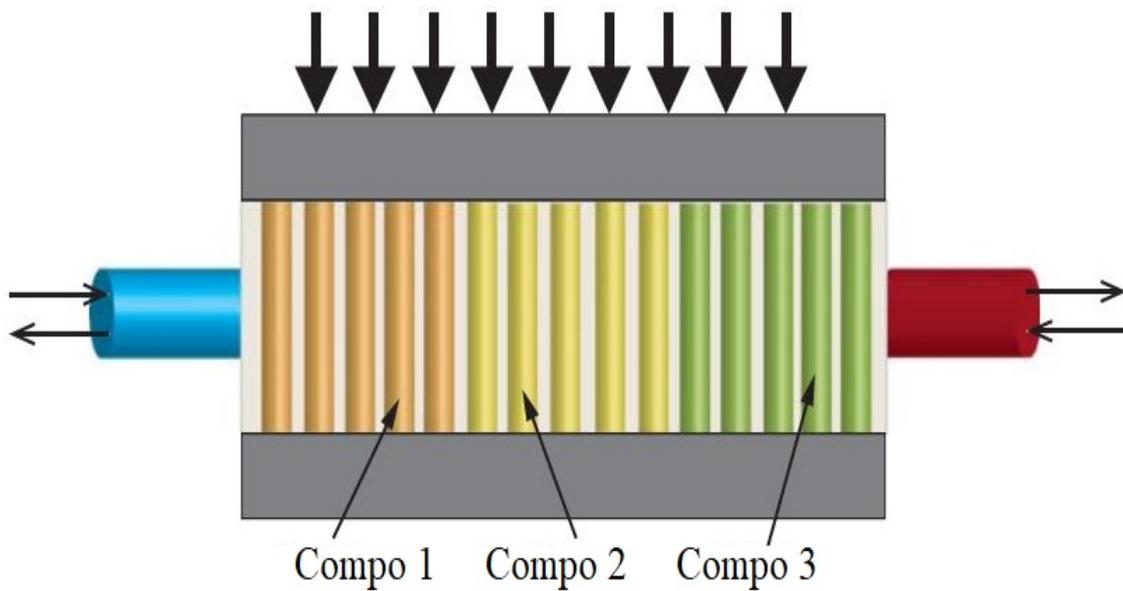


Figure 5.27 - Concept de réalisation d'un régénérateur élastocalorique à tubes à flux croisés avec plusieurs matériaux sous compression. La composition 1 possède la température de transformation A_f la plus basse, la composition 3 possède la plus haute. Extrait de [Eng2019].

5.3. Déformation induite magnétiquement dans des échantillons de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ couplé sous contrainte uniaxiale

Ces essais ont été effectués sur des monocristaux et des polycristaux de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$. Les courbes de déformation ont pu être obtenues en faisant varier le champ magnétique à contrainte uniaxiale et température constantes. Dans ces conditions la transformation de phase peut être induite directement par le champ magnétique dans les matériaux de Ni-Co-Mn-In. Quand le champ magnétique diminue, un domaine magnétique unique d'austénite se transforme en domaines multiples de martensite et inversement. Ce phénomène de transformation de phase induite par champ et assistée par contrainte est similaire à une transformation de phase induite thermiquement et assistée par contrainte (Figure 5.28). Les déformations obtenues sous champ magnétique dans notre matériau sont inférieures aux valeurs attendues de 1.5%, ce qui est probablement dû au fait que la valeur maximale de 8T accessible n'est pas suffisante pour engendrer en totalité la transformation dans le monocristal de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$.

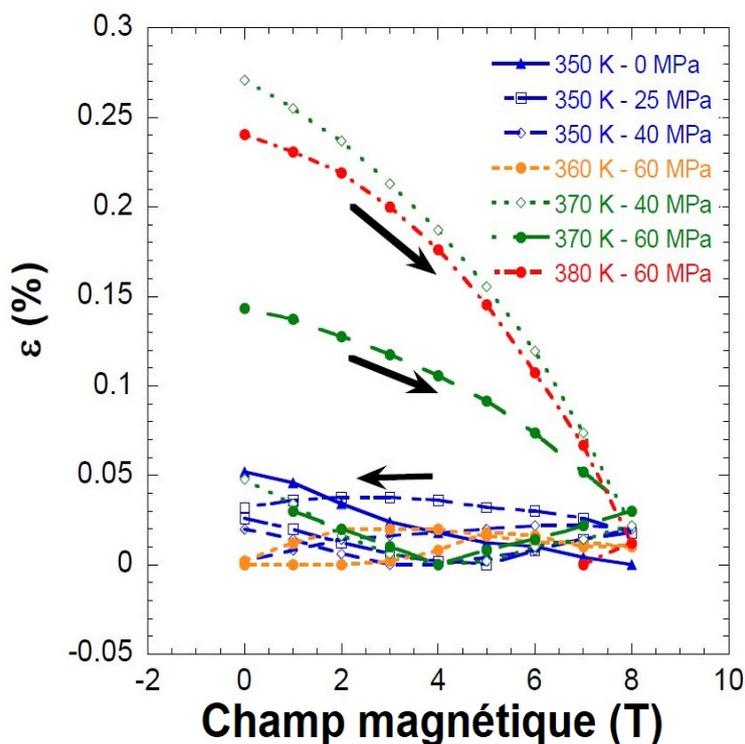


Figure 5.28 - Déformation induite magnétiquement dans un échantillon de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ monocristallin non orienté sous des compressions uniaxiales de 25, 40 et 60 MPa pour des températures comprises entre 350K et 380K.

Le mécanisme de transformation de phase induite par le champ magnétique permet d'envisager de coupler un matériau piézoélectrique et un matériau magnétique à mémoire de forme (FSMA) afin de créer un prototype de test.

Le principe de ce nouveau dispositif piézo/FSMA est basé sur la déformation induite lors de la transition de phase martensite-austénite induite par le champ magnétique dans un composé à mémoire de forme ferromagnétique (FSMA).

La déformation génère une contrainte sur le matériau piézoélectrique qui convertit la contrainte mécanique en une tension électrique par l'effet piézoélectrique direct (Figure 5.29).

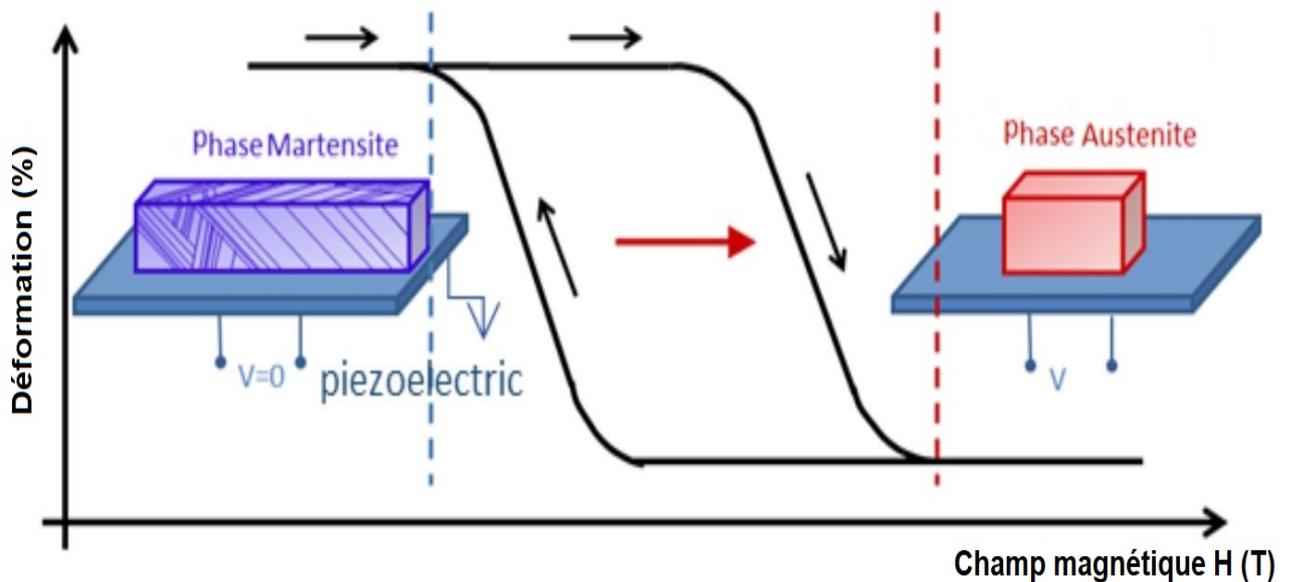


Figure 5.29 - Couplage entre un matériau à mémoire de forme ferromagnétique et un élément piézoélectrique. Le dispositif transforme le signal de déformation effectuée par l'échantillon à mémoire de forme afin de le transformer en tension électrique.

Pour les applications de collecte d'énergie, différents couplages avec des matériaux actifs ont été étudiés [Pri2017], [Ahm2016] mais à notre connaissance, aucun couplage entre un matériau à mémoire de forme ferromagnétique et un matériau piézoélectrique n'a été étudié et pourrait faire l'objet d'un nouveau projet.

Des dispositifs magnétostrictifs/piézoélectriques [Den2017], [Laf2012] ou conventionnels SMA/piézoélectriques ont déjà été développés. Ces derniers peuvent récolter 90 μJ sur le chauffage et 60 μJ sur le refroidissement par 35 $^{\circ}\text{C}$ [Zak2012]. Des calculs montrent qu'un couplage FSMA/piezo pourrait générer une énergie 50 fois supérieure à la valeur obtenue dans un assemblage magnétostrictif/piezo.

Le travail magnétique des alliages Ni-Co-Mn-In est estimé supérieur à 1 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ sous 1.5 T, ce qui est un ordre de grandeur supérieur au travail des alliages Ni-Mn-Ga [Kar2007]. Les niveaux de production des SMA conventionnels sont supérieurs d'un ordre de grandeur, mais l'un des avantages des FSMA par rapport aux SMA conventionnels est une fréquence d'actionnement nettement plus rapide [Kit2015].

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, les effets élastocaloriques et magnétocaloriques de matériaux monocristallins de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ et $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ ont été étudiés. Les différentes variations d'entropie élastocalorique ΔS_{Elast} et magnétique ΔS_{M} ont été évaluées à partir de mesures de déformation et d'aimantation puis comparées à la variation d'entropie de transformation ΔS_{tr} .

Tout d'abord, afin de prédire ces grandeurs, nous avons développé un modèle se basant sur une fonction de distribution afin de décrire l'évolution de la fraction volumique austénitique en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique et/ou sous différentes contraintes uniaxiales. Ce modèle permet par la suite de prédire la variation d'entropie d'un état initial à un état final en faisant varier champ magnétique ou contrainte uniaxiale.

Les différents paramètres entrant en jeu dans le modèle sont présentés. Le modèle permet également d'estimer l'impact de la combinaison du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale sur la transformation et donc sur les variations d'entropie engendrées. Diminuer le champ magnétique dans le même temps qu'appliquer une contrainte uniaxiale permet de transformer complètement le matériau et par conséquent d'optimiser les performances de refroidissement. Appliquer plusieurs contraintes/champs magnétiques à des matériaux magnétocaloriques/élastocaloriques permet également d'améliorer le pouvoir de réfrigération.

Les monocristaux de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ étudiés par DSC, déformation et aimantation en fonction de la température ont permis d'estimer les différentes contributions aux variations d'entropie totale du matériau. Les valeurs proches de $15 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ obtenues expérimentalement sont conformes à celles de la littérature. La comparaison modèle-expérience permet de confirmer que, pour cette composition, le modèle possède un caractère prédictif permettant d'estimer tout type de mesures.

Les mesures ont également été réalisées sur des monocristaux de composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ qui possèdent une transformation au delà de la température ambiante. Celles-ci ont, cependant, montré quelques problèmes expérimentaux. En effet, bien que cette composition présente des variations d'entropie ΔS_{M} déterminées par aimantation de l'ordre de $30 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ sous 7T, nous constatons de très faibles valeurs de ΔS_{Elast} obtenues lors des mesures de déformation. Ainsi nous avons dû adapter certains paramètres dans le modèle de telle sorte que les points expérimentaux soient en accord avec la modélisation.

Pour finir, tout comme dans le **Chapitre IV**, nous avons mis en avant le couplage champ magnétique et contrainte uniaxiale. Des mesures de déformation sous champ magnétique et contrainte uniaxiale sont présentées pour les deux compositions. Bien que des problèmes expérimentaux aient été rencontrés pour la composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$, nous avons montré qu'appliquer un champ magnétique lors des mesures élastocaloriques permet d'améliorer le pouvoir de refroidissement RCP.

Références

- [Ahm2016] U. Ahmed *Design and experimental verification of magneto-mechanical energy harvesting concept based on construction steel*, (2017), *Master of Science thesis, Tampere University of Technology*.
- [Bon2008] E. Bonnot et al. *Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys*, (2008), *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125901.
- [Cas2011] P. O. Castillo-Villa et al. *Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a $Ni_{50}Mn_{25-x}Ga_{25}Co_x$ magnetic shape memory alloy*, (2011), *Phys. Rev. B* **83**, 174109.
- [Cas2013] P. O. Castillo-Villa et al. *Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn(Cu) shape-memory alloy*, (2013), *Journal of Applied Physics* **113**, 053506.
- [Ces2011] E. Cesari et al. *Entropy Changes in Ferromagnetic Shape Memory Alloys*, (2011), *Materials Science Forum*, **684**, 49–60.
- [Che2013] X. Chen et al. *Study of the cofactor conditions : Conditions of supercompatibility between phases*, (2013), *Journal of the Mechanics and Physics of Solids Vol. 61, Issue 12, December 2013, Pages 2566-2587*.
- [Con2019] D. Cong et al. *Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni – Mn – Ti Alloys*, (2019), *Physical Review Letters* **122**, 255703.
- [Cza2018] P. Czaja et al. *Superelastic behavior of a metamagnetic Ni-Mn-Sn single crystal*, (2018), *J. Mater. Sci. (2018)* **53**:10383–10395.
- [Den2017] Z. Deng et al. *Review of magnetostrictive vibration energy harvesters*, (2017), *Smart Mater. Struct.* **26**, 103001.
- [Eng2019] K. Engelbrecht *Future prospects for elastocaloric devices*, (2019), *Journal of Physics: Energy, Volume 1, Number 2*.
- [Ito2007] W. Ito et al. *Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys*, (2007), *Metall and Mat Trans A (2007)* **38**: 759.
- [Kar2007] H. E. Karaca et al. *On the stress-assisted magnetic-field-induced phase transformation in Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloys*, (2007), *Acta Materialia*, **55**, 4253.
- [Kar2009] H. E. Karaca et al. *Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMn-CoIn Magnetic Shape-Memory Alloys—A New Actuation Mechanism with Large Work Output*, (2009), *Adv. Funct. Mater.* **19**, 983.
- [Kih2014] T. Kihara et al. *Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn*, (2014), *Physical Review B* **90**, 214409.
- [Kit2015] A. Kitanovski et al. *Magnetocaloric Energy Conversion*, (2015), *Springer International Publishing, Switzerland, ISBN: 978-3-319-08740-5*.
- [Kre2005] T. Krenke et al. *Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni – Mn – Sn alloys*, (2005), *Phys. Rev. B* **72**, 014412
- [Kus2009] S. Kustov et al. *Entropy change and effect of magnetic field on martensitic transformation in a metamagnetic Ni-Co-Mn-In shape memory alloy*, (2009), *Applied Physics Letters* **94**, 191901.

- [Laf2012] **T. Lafont et al.** *Magnetostrictive–piezoelectric composite structures for energy harvesting*, (2012), *J. Micromech. Microeng.*, **22**, 6.
- [Liu2012] **J. Liu et al.** *Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions*, (2012), *Nature Materials* volume 11, pages620–626.
- [Mil2014] **R. Millán-Solsona et al.** *Large entropy change associated with the elastocaloric effect in polycrystalline Ni-Mn-Sb-Co magnetic shape memory alloys*, (2012), *Appl. Phys. Lett.* **105**, 241901.
- [Nie2011] **R. Niemann et al.** *Metamagnetic transitions and magnetocaloric effect in epitaxial Ni-Co-Mn-In films*, (2011), *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222507.
- [Oss2015] **H. Ossmer et al.** *Elastocaloric heat pumping using a shape memory alloy foil device*, (2015), *Transducers - 2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, Anchorage, AK, 2015, Pages 726-729.
- [Oss2016a] **H. Ossmer et al.** *TiNi-based films for elastocaloric microcooling - fatigue life and device performance*, (2016), *APL Materials* **4**, 064102.
- [Oss2016b] **H. Ossmer et al.** *Energy-efficient miniature-scale heat pumping based on shape memory alloys*, (2015), *Smart Mater Struct* **25**:085037.
- [Per2016] **A. M. Perez-Sierra et al.** *Atomic order and martensitic transformation entropy change in Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys*, (2016), *Scr. Mater.* **110**, 61.
- [Por2012] **L. Porcar et al.** *Large piezoresistance and magnetoresistance effects on $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ single crystal*, (2012), *Appl. Phys. Lett.* **100**, 152405.
- [Pri2017] **S. Priya et al.** *A Review on Piezoelectric Energy Harvesting : Materials, Methods, and Circuits*, (2017), *Energy Harvesting and Systems*.
- [Qia2015a] **S. Qian et al.** *Thermodynamics cycle analysis and numerical modeling of thermoelastic cooling systems*, (2015), *International Journal of Refrigeration Volume 56*, Pages 65-80.
- [Qia2015b] **S. Qian et al.** *Performance enhancement of a compressive thermoelastic cooling system using multi-objective optimization and novel designs*, (2015), *International Journal of Refrigeration Volume 57*, Pages 62-76.
- [Qia2015c] **S. Qian et al.** *Design, development and testing of a compressive thermoelastic cooling system*, (2015), *Proceedings of international congress of refrigeration, Yokohama, Japan*.
- [Qia2016] **S. Qian et al.** *A review of elastocaloric cooling : Materials, cycles and system integrations*, (2012), *International Journal of Refrigeration*, **64**, 1–19.
- [Qu2018] **Y. H. Qu et al.** *Simultaneously achieved large reversible elastocaloric and magnetocaloric effects and their coupling in a magnetic shape memory alloy*, (2018), *Acta Materialia Volume 151*, 1 June 2018, Pages 41-55.
- [Qua2004] **J. Quarini et al.** *Solid state refrigeration : Cooling and refrigeration using crystalline phase changes in metal alloys*, (2004), *Proc.-Inst. Mech. Eng.: J. Mech. Eng. Sci.* **218**, 1175.
- [Rec2012] **V. Recarte et al.** *Entropy change linked to the martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys*, (2012), *Acta Materialia*, **60(6-7)**, 3168–3175.

- [Say2012] A. Saylor *ARPA-E summit technology*, (2012), *ARPA-E summit technology showcase*.
- [Sch2015] M. Schmidt et al. *Scientific test setup for investigation of shape memory alloy based elastocaloric cooling processes*, (2015), *International Journal of Refrigeration Volume 54, June 2015, Pages 88-97*.
- [Sch2016] M. Schmidt et al. *Elastocaloric cooling : from fundamental thermodynamics to solid state air conditioning*, (2016), *Science and Technology for the Built Environment Volume 22, 2016 - Issue 5*.
- [Tus2015a] J. Tušek et al. *The Elastocaloric Effect : A Way to Cool Efficiently. Advanced Energy Materials*, (2015), *Advanced Energy Materials*, 5(13), 1500361.
- [Tus2016] J. Tušek et al. *A regenerative elastocaloric heat pump*, (2016), *Nature Energy volume 1, Article number: 16134*.
- [Ume2014] R. Y. Umetsu et al. *Magnetic Field-Induced Reverse Martensitic Transformation and Thermal Transformation Arrest Phenomenon of $Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sb_{11}$ Alloy*, (2014), *Metals 2014, 4, 609-622*.
- [Zak2012] D. Zakharov et al. *Thermal energy conversion by coupled shape memory and piezoelectric effects*, (2012), *J. Micromech. Microeng.*, 22, 094005.
- [Zha2016] X. Zhang et al. *Enhanced magnetic entropy change and working temperature interval in Ni-Mn-In-Co alloys*, (2016), *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 154-158.
- [Zha2017a] D. Zhao et al. *Giant elastocaloric effect and its irreversibility in [001]-oriented $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ meta-magnetic shape memory alloys*, (2017), *Appl. Phys. Lett.* 110, 021906.
- [Zha2017b] D. Zhao et al. *Giant caloric effect of low-hysteresis metamagnetic shape memory alloys with exceptional cyclic functionality*, (2017), *Acta Materialia Volume 133*.

Conclusion générale

Les recherches menées au cours de ce travail de thèse, se sont articulées autour de deux grands axes.

Dans un premier temps, l'étude des structures cristallographiques du système Ni-Mn-In s'est relevée être un aspect important pour comprendre les différentes propriétés physiques macroscopiques de ces matériaux.

Lors de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la modulation de la structure basse température martensitique par diffraction neutronique. Des analyses de clichés de diffractions sur des poudres ont permis d'identifier les pics de Bragg s'indexant par un vecteur de modulation de $\vec{q} = \pm 0.33c^*$. Ensuite, par étude neutronique Laue, une investigation intégrale de l'espace réciproque d'échantillons monocristallins massifs a été menée et a permis de montrer la signature des macles et de la modulation sur les différents pics de Bragg de la phase monoclinique $I2/m(00\gamma)$. Dans ce cas, un vecteur de modulation selon l'axe c^* a été déterminé de $\vec{q} = \pm 0.11c^*$. La conclusion de cette étude est que les vecteurs de modulation et donc la structure martensitique diffèrent selon le mode de préparation des échantillons. La présence ou non de contraintes internes au sein du matériau est fonction du mode de préparation et a une forte influence sur les propriétés macroscopiques des matériaux étudiés. Il est ainsi nécessaire d'avoir un mode de préparation précis et une caractérisation spécifique de chaque échantillon.

Nous avons également mis en évidence l'influence de paramètre extérieur tel que le champ magnétique ou la contrainte uniaxiale sur la transformation de phase. La fraction volumique martensitique obtenue par méthode de Rietveld sur poudre ou par un modèle analysant les clichés Laue sur monocristaux est comparable à celle obtenue macroscopiquement en résistivité électrique et en aimantation. Sous contrainte uniaxiale, des décalages en températures de transformation de quelques dizaines de kelvins vers les hautes températures ainsi qu'un phénomène de blocage de la martensite ont été observés. Le phénomène est similaire sous champ magnétique puisqu'un blocage de la phase austénitique est obtenu lors de la transformation austénite - martensite. En revanche, sous champ magnétique, les températures de transformation sont décalées vers les basses températures.

Dans un second temps, les effets élastocaloriques n'ayant encore été que très peu étudiés sur les matériaux de type Heusler Ni-Mn-In, deux compositions $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et le $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ ont été choisies. Ces compositions ont en effet des températures de transformation ainsi que des propriétés magnétiques différentes. Des résultats qui nous paraissent essentiels ont été obtenus à partir de mesures de transport et de déformation sous champ magnétique et sous contrainte uniaxiale.

Nous avons choisi de dissocier deux aspects importants des résultats obtenus. Le premier volet étudié est celui de l'influence de paramètres extérieurs sur la transformation martensitique et sur la cinétique de celle-ci. Nous avons mis en évidence par ces mesures les différents phénomènes de blocage de phase sous champ magnétique et sous contrainte uniaxiale qui se produisent systématiquement pour ces compositions. Le phénomène de blocage sous champ magnétique appelé *austenite arrest* permet de mettre en évidence le caractère dépendant de la cinétique de transformation. Le phénomène de blocage se produisant sous contrainte uniaxiale (qui est présenté pour la première fois) quant à lui permet d'affirmer que la transition austénite-martensite n'est pas gou-

vernée seulement par la thermodynamique et la cinétique.

Des recherches effectuées en parallèle sur des rubans brut de trempe ou recuits ont montré de fortes similitudes avec les phénomènes de blocage de phase. Il semble que la microstructure et les défauts engendrés lors de la synthèse des matériaux ont une forte influence sur les mécanismes de blocage.

Finalement, par des mesures couplées sous champ magnétique et contrainte uniaxiale, nous avons montré l'effet antagoniste de ces deux sollicitations extérieures sur le cycle thermique de la transformation.

Le second volet étudié concerne les capacités élastocaloriques et magnétocaloriques de matériaux monocristallins de composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Les différentes variations d'entropie élastocalorique ΔS_{Elas} et magnétique ΔS_M ont été évaluées à partir de mesures de déformation et d'aimantation puis comparées à la variation d'entropie de transformation ΔS_{tr} .

Afin d'estimer théoriquement ces grandeurs, nous avons développé un modèle se basant sur une fonction de distribution qui décrit l'évolution de la fraction volumique austénitique en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique et/ou sous différentes contraintes uniaxiales. Ce modèle permet par la suite de prédire la variation d'entropie d'un état initial à un état final en faisant varier champ magnétique et/ou contrainte uniaxiale. Nous déterminons ainsi les effets bénéfiques ou non de l'application de ces sollicitations externes couplées ou non. Par exemple nous montrons que dans ces alliages Ni-Mn-In ou champ magnétique et contrainte uniaxiale ont un effet antagoniste, il est possible d'avoir une transformation complète martensite–austénite en diminuant le champ magnétique dans le même temps qu'en appliquant la contrainte uniaxiale. L'intérêt de cette combinaison magnétique-mécanique est que les performances de refroidissement sont obtenues pour des champs magnétiques ou des contraintes moindres, ce qui est très important pour la conception technologique des dispositifs.

Les variations d'entropie calculées à partir des mesures de déformation et d'aimantation ont ensuite été confrontées au modèle. Pour la composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$, les valeurs obtenues expérimentalement sont conformes aux valeurs de la littérature proches de $15 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ à 240K. De plus nous avons montré que le modèle décrit parfaitement toutes variations d'entropie sous contrainte uniaxiale, sous champ magnétique ou sous couplage des deux. En revanche pour la composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$, les mesures expérimentales de déformation ont montré de très faibles valeurs. Ainsi nous avons dû adapter certains paramètres dans le modèle de telle sorte que les valeurs de ΔS_{Elas} issues de points expérimentaux soient en accord avec la modélisation. Des pouvoirs de refroidissement RCP calculés à partir des variations d'entropie ont également été estimés dans ce travail. Les valeurs de RCP_{net} pour les deux compositions $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ sont respectivement de 500 J.kg^{-1} pour 175 MPa et 175 J.kg^{-1} pour 125MPa. Ces valeurs montrent que de nouveaux dispositifs de refroidissement multicaloriques basés sur ces matériaux sont envisageables. Par exemple, il a été montré pour la composition $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$, que l'application d'un champ magnétique lors des mesures élastocaloriques permet d'améliorer le RCP.

En perspective, les matériaux étudiés étant tellement dépendants de paramètres extérieurs ou de leur mise en forme, il nous semble essentiel qu'une attention particulière à la préparation des échantillons soit effectuée avant les mesures aux neutrons. Différentes

préparations et différents recuits suivis d'analyses microscopiques aux grands instruments telles que celles effectuées sur *CYCLOPS@ILL* permettraient d'étudier le rôle de la microstructure et des défauts sur la structure martensitique et surtout sur le vecteur de modulation q . Nous avons également obtenus des résultats intéressants en appliquant champ magnétique et contrainte uniaxiale lors des mesures aux grands instruments. Il nous semble cependant important qu'un meilleur contrôle de l'application de la contrainte au cours des variations thermiques soit effectué pour mieux interpréter tous les résultats obtenus. Le laboratoire en collaboration avec l'ILL dispose de moyens techniques pour optimiser ces cellules de contraintes.

Les phénomènes de blocage se présentent lors de l'application de contraintes externes sur les matériaux étudiés en température. Le phénomène d'"*austenite arrest*", de nombreuses fois répertorié dans la littérature, a été une nouvelle fois démontré au sein de monocristaux de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$. Le phénomène d'avalanche de l'austénite sous contrainte uniaxiale en revanche vient d'être mis en évidence dans cette étude. Son existence en fonction de la direction d'application de la contrainte uniaxiale n'est pas certaine. Il est donc important de multiplier les expériences sur différents monocristaux préalablement orientés cristallographiquement. Nous avons montré que les études de déformation sous contrainte dans ces matériaux de type Ni-Mn-In sont très délicates de part la grande fragilité des échantillons. Pour améliorer les tenues mécaniques des échantillons monocristallins, des dopages au bore ou au cuivre ou avec d'autres éléments sont envisageables.

Enfin il nous paraît important de mesurer directement les variations de température adiabatique ΔT_{ad} engendrées par application de la contrainte. Des expériences effectuées en fin de thèse sur les échantillons $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ ont montré que de fortes variations de ΔT_{ad} de plusieurs kelvins pour 200 MPa étaient obtenues. Les résultats n'ont pas été présentés dans ce travail faute de reproductibilité liée à la fragilité des échantillons. Il est essentiel de poursuivre ces expériences en améliorant les mesures thermiques ΔT sur l'échantillon.

Publications

- "*Versatile device for studying coupling properties in multifunctional materials. Example : Ni-(Co)-Mn-In Heusler materials*" soumis à "Science and Engineering B".

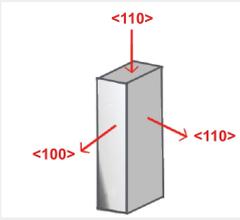
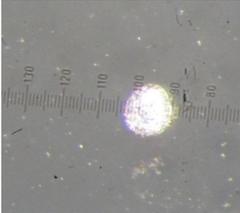
- "*Long flexible melt-spun Ni-Co-Mn-In ribbons with shape memory effect and caloric performances above 300K.*" publié dans *Materialia Volume 8, December 2019, 100493*.

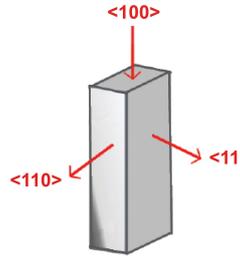
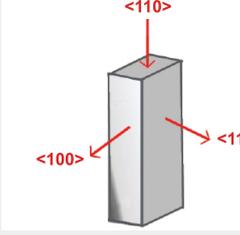
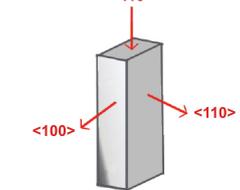
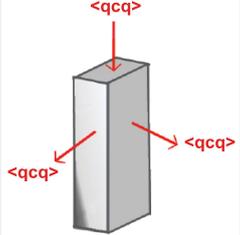
- "*Investigation of the whole reciprocal space to probe the low-temperature phase crystallographic structure of Ni-Mn-In materials - Influence of the microstructure on the modulation of the martensitic crystallographic structure*" encore non-soumis à ce jour.

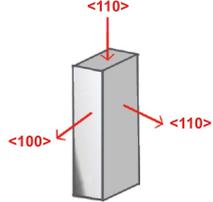
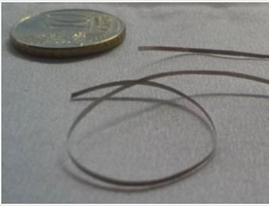
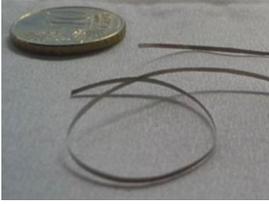
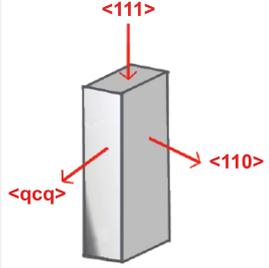
Annexe I.

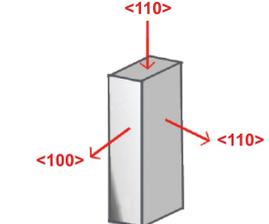
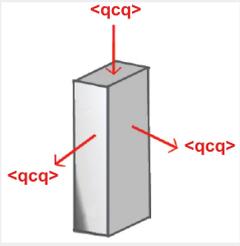
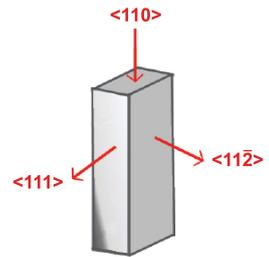
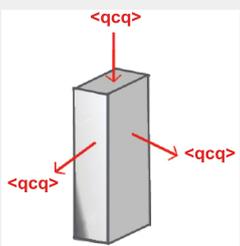
Tableau récapitulatif des échantillons utilisés.

Liste des échantillons

Réf	Echantillon	Expérience utilisée	Représentation	Dimension	Format
Chapitre (III.1.), (III.4.3.a.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	D1B@ILL - CRG2398 avec et sans H BS2@IN - M(T)		5 x 2.7 x 1.9 mm ³	Polycristal massif
HT13 Chapitre (III.1.), (III.4.3.b.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	BS2@IN - M(T) D10@ILL sous H		5.2 x 1.6 x 1 mm ³	Monocristal massif
Chapitre (III.2.1.), (III.2.2.a.), (III.3.1.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	D1B@ILL - CRG2000 3T2@LLB - DRX		Quantité 2 mm ³ Diamètre grain 20µm	Poudres de monocristal
Chapitre (III.2.2.b.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	OxMova@CDHL - Diffraction Rayons X		100 µm	Monocristal sphérisé et réduit à la taille de 100µm

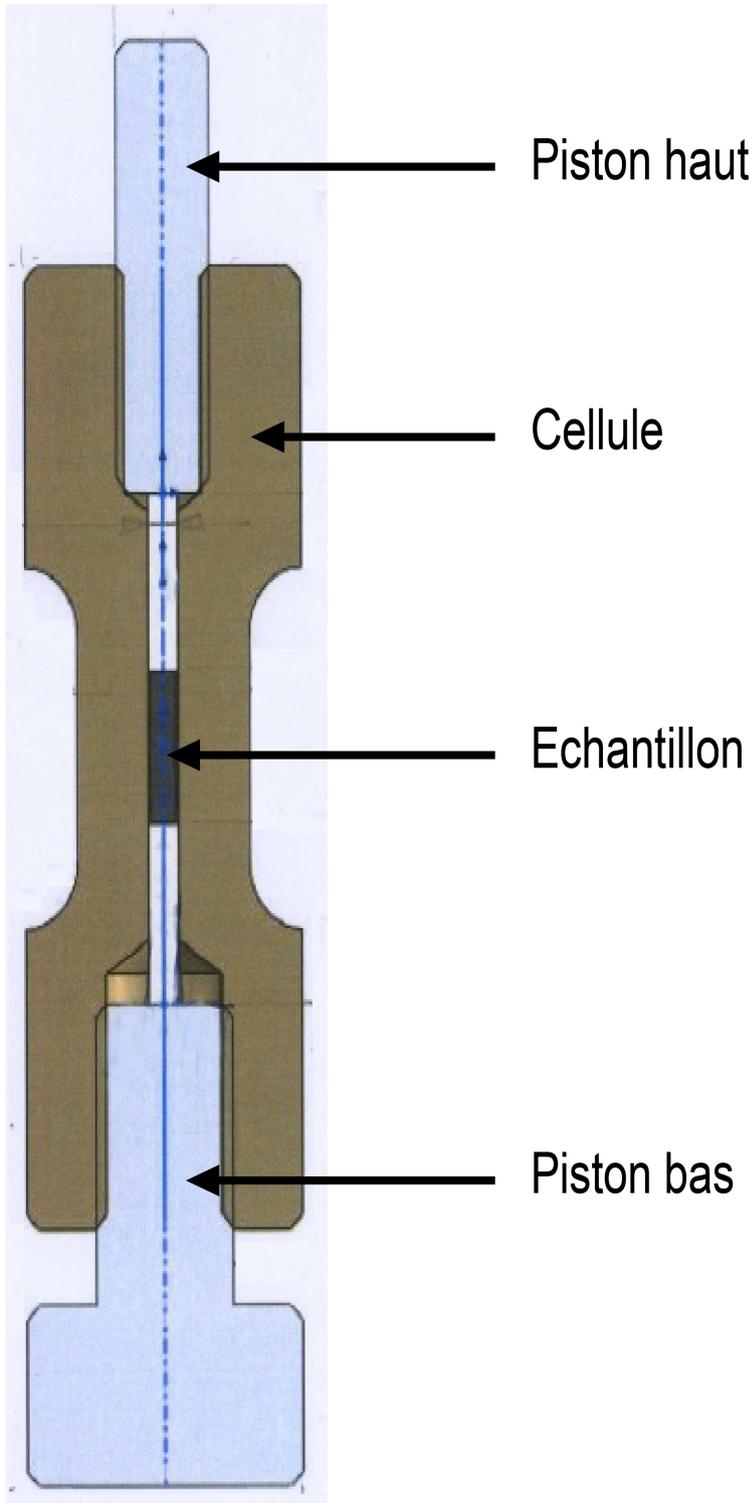
Chapitre (III.2.2.c.), (III.3.2.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	CYCLOPS@ILL - Diffraction neutronique		~ 5 mm ³	Monocristal massif
Chapitre (III.4.1.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	CYCLOPS@ILL - Diffraction neutronique sous σ		4.9 x 1.3 x 1.2 mm ³	Monocristal massif
HT6 Chapitre (III.4.2.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	D10@ILL - Diffraction neutronique sous σ		4.1 x 2.2 x 1.7 mm ³	Monocristal massif
Chapitre (IV.3.1.)	$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	$\rho(T)$ @IN - résistivité sous H		~ 5 mm ³	Monocristal massif

Chapitre (IV.3.2.)	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	$\rho(T)@IN$ - résistivité sous σ		$4.1 \times 1.8 \times 1.6 \text{ mm}^3$	Monocristal massif
Chapitre (IV.4.1.)	$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.1}\text{In}_{12.9}$	BS2@IN - aimantation sous 7T		$\sim 1 \text{ mm}^3$	Rubans polycristallins
Chapitre (IV.4.1.)	$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.3}\text{In}_{12.7}$	BS2@IN - aimantation sous 7T		$\sim 1 \text{ mm}^3$	Rubans polycristallins
Chapitre (IV.4.2.)	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	$\rho(T)@IN$ - résistivité sous σ		$4.4 \times 1.3 \times 1.2 \text{ mm}^3$	Monocristal massif

Chapitre (IV.5.)	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	$\rho(T)@IN$ - résistivité sous H et σ			Monocristal massif
Chapitre (V.2.1)	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	DSC7@IN - calorimétrie		$\sim 5 \text{ mm}^3$	Monocristal massif
HT 17 Chapitre (V.2.2), (V.4.1)	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	$\varepsilon(T)@IN$ - Déformation sous σ $\varepsilon(T)@IN$ - Déformation sous σ et H		$5 \times 3 \times 1.5 \text{ mm}^3$	Monocristal massif
Chapitre (V.2.3)		BS2@IN - M(T)		$\sim 5 \text{ mm}^3$	Monocristal massif

Annexe II.

Cellule de pression utilisée lors d'expériences
aux grands instruments.



Résumé

Le projet de cette thèse a été d'évaluer les propriétés multicaloriques, et notamment magnétocaloriques et élastocaloriques éventuellement couplées entre elles des alliages d'Heusler de type Ni-Mn-X (X=In, Co-In,...). C'est une recherche amont pouvant rapidement conduire à la recherche de développement de nouveaux dispositifs de refroidissement ou de nouvelles fonctionnalités d'où l'intérêt porté par certains acteurs du monde socio-économique. D'un point de vue fondamental, il s'agissait d'étudier la transformation structurale et magnétique qui se produit en température entre la phase cubique à haute température dite « austénite » et la phase basse température dite « martensite ». L'application d'un champ magnétique ou d'une contrainte uniaxiale déplace les températures de transformation respectivement vers les basses températures ou les hautes températures et permet également d'induire la transformation d'une phase vers l'autre. Les propriétés multicaloriques résultent de la variation d'entropie consécutée à l'application des champs mentionnés ci-dessus d'autant plus importantes si ces variations se produisent proche de la température de transformation.

Un effort soutenu a été porté sur la détermination de la structure martensitique qui reste à ce jour non consensuelle au travers des résultats de la littérature. Or la martensite est responsable des propriétés à mémoire de forme et une connaissance de la structure a permis d'éclairer la transformation martensitique à la base des propriétés élastocaloriques. L'originalité de l'étude reposait à la fois dans l'étude des propriétés élastocaloriques, moins étudiées que les propriétés magnétocaloriques, et sur une combinaison d'approches théoriques et expérimentales. Des mesures expérimentales ont été effectuées sur des systèmes de mesure versatiles combinant l'application d'une contrainte uniaxiale, un balayage en température (77K – 400K), des mesures fines en température ou en transport et l'application éventuelle d'un champ magnétique. Les mesures de résistivité ont permis d'interpréter les origines des phénomènes de blocage de phases présents sous sollicitations extérieures. Les variations d'entropie ont été estimées par des mesures de déformation de monocristaux de compositions $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ et $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Les pouvoirs de refroidissement sont calculés avec et sans application de paramètres extérieurs.

Mots-clefs : Matériaux magnétiques à mémoire de forme, transformation de phase, diffraction neutronique, structure martensite, blocage de phase sous champ magnétique/contrainte uniaxiale, effet élastocalorique.

Abstract

This manuscript is devoted to the study of the multicaloric properties, and in particular magnetocaloric and elastocaloric properties possibly coupled between them, of Ni-Mn-X type Heusler alloys (X=In, Co-In,...). This preliminary research can quickly lead to the development of new cooling devices or new functionalities, hence the interest shown by certain players in the socio-economic world. To achieve this, we studied the structural and magnetic transformation that occurs in temperature between the high-temperature cubic phase known as « austenite » and the low-temperature phase known as « martensite ». The application of a magnetic field or a uniaxial strain shifts the transformation temperatures respectively towards low temperatures or high temperatures and also makes it possible to induce the transformation from one phase to the other. The multicaloric properties result from the near-transformation-temperature-entropy-variation due to the application of those external perturbations.

A particular effort has been made to determine the non-consensual martensitic structure. However, martensite is responsible for shape memory properties and a knowledge of the structure led to the understanding of the martensitic transformation at the basis of elastocaloric properties. The originality of the study was both on the study of elastocaloric properties and on a combination of theoretical and experimental approaches. Experimental measurements were carried out on versatile measurement systems combining the application of uniaxial stress, temperature scanning (77K - 400K), fine temperature or transport measurements and the possible application of a magnetic field. Resistivity measurements allowed to interpret the origins of phase blockage phenomena present under external solicitations. Entropy variations were estimated by deformation measurements of single crystals of compositions $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ and $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. The cooling powers were calculated with and without the application of external parameters.

Keywords : Magnetic shape memory alloy, phase transformation, neutron diffraction, martensite structure, austenite arrest, austenite avalanche, elastocaloric effect.