



HAL
open science

Alliages à transition ferromagnétique de 1er ordre pour applications magnéto-caloriques : propriétés magnétiques et thermiques

Radia Hamane

► **To cite this version:**

Radia Hamane. Alliages à transition ferromagnétique de 1er ordre pour applications magnéto-caloriques : propriétés magnétiques et thermiques. Physique [physics]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMC207 . tel-03639081

HAL Id: tel-03639081

<https://theses.hal.science/tel-03639081>

Submitted on 12 Apr 2022

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Alliages à transition ferromagnétique de 1er ordre pour applications magnéto-caloriques : propriétés magnétiques et thermiques

Présentée et soutenue par
RADIA HAMANE

**Thèse soutenue le 23/02/2022
devant le jury composé de**

MME AFEF LÉBOUC	Directeur de recherche au CNRS, CNRS	Rapporteur du jury
MME VALÉRIE PAUL-BONCOUR	Directeur de recherche au CNRS, CNRS	Rapporteur du jury
M. LAURENT HIRSINGER	Chargé de recherche, CNRS	Membre du jury
M. THOMAS MAZET	Professeur des universités, UNIVERSITE NANCY 1 HENRI POINCARÉ	Membre du jury
MME SOPHIE TENCÉ	Chargée de recherche, Institut chimie de la matière condensée	Membre du jury
M. DANIEL BOURGAULT	Directeur de recherche au CNRS, CNRS	Président du jury
M. VINCENT HARDY	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. MICHEL RISSER	Docteur, UBIBLUE	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par VINCENT HARDY (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)) et MICHEL RISSER (UBIBLUE),



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie et de sciences des matériaux CRISMAT de Caen UMR 6508, sous la tutelle du CNRS, de l'ENSICAEN et de l'Université de Caen Normandie. Je tiens à remercier M. W. Prellier, directeur du CRISMAT, et M. Vincent Hardy, directeur adjoint, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je remercie également l'Agence National de la Recherche scientifique (ANR) d'avoir permis le financement de ce projet.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Vincent Hardy, Directeur de recherche CNRS au CRISMAT, et mon co-directeur Michel Risser, Docteur-Ingénieur au sein de l'entreprise UBIBLUE, pour leur aide, soutien, disponibilité, et leur patience tout au long de ma formation, vos conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Enfin, vos nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Cette thèse vous doit beaucoup. Pour tout cela MERCI . . .

Ce projet de recherche n'aurait pu aboutir sans la riche collaboration que nous avons pu avoir avec M. François Guillou, chercheur au laboratoire Physics and Chemistry of Functional Materials en Chine. Je désire lui témoigner ma gratitude pour les différentes mesures thermiques qu'il a réalisé sur mes composés $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$, et de m'avoir impliquée dans différentes études portées sur de nombreux matériaux magnétocaloriques. Je le remercie énormément pour ses grandes qualités humaines et sa gentillesse, son aide qu'il m'a apportée et les nombreuses explications et interprétations physique. Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement la doctorante Anna Ouskova-Leonteva, qui était bien impliquée dans ce travail, en contribuant à l'optimisation des paramètres libres du modèle magnétique. Anna, un grand merci pour ta gentillesse et ta sympathie!

Je remercie sincèrement Mme Valérie Paul-Boncour, Directrice de Recherche CNRS, à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, et Mme Afef Kedous-Lebouc, Directrice de Recherche CNRS, au laboratoire de génie électrique de Grenoble G2Elab, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Elles ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissante.

Ensuite, je tiens à remercier sincèrement mon jury de thèse et en premier lieu, le président, M. Daniel Bourgault, Directeur de Recherche CNRS, à l'Institut Néel de Grenoble. Je remercie ensuite Mme Sophie Tencé, Chargée de Recherche CNRS, à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, M. Thomas Mazet, Professeur des universités à l'Institut Jean Lamour de Nancy, et M. Laurent Hirsinger, Chargé de Recherche CNRS, à l'Institut FEMTO-ST à Besançon, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de

soutenance en tant qu'examineurs. Je les remercie profondément pour leur présence, leurs multiples conseils, qui m'ont été précieux, ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. La version finale de ce mémoire a bénéficié de leur lecture très attentive et de leurs remarques précieuses.

Je désire aussi remercier mon ancien enseignant M.Hand Zenia, maitre de conférence, au laboratoire de Physique Théorique de Béjaïa, qui m'a fourni lors de mon stage M2 les outils nécessaires à la réussite d'une partie de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du laboratoire CRISMAT.

Nomenclature générale

S	Entropie totale
ΔS	Variation isotherme d'entropie induite par le champ
ΔS_{tr}	Variation d'entropie d'une transition induite par la température
ΔT_{ad}	Variation adiabatique de température induite par le champ
C	Capacité thermique
L	Chaleur latente
MC	MagnétoCalorique
EMC	Effet MagnétoCalorique
MMC	Matériaux MagnétoCaloriques
TPO	Transition Premier Ordre
TSO	Transition Second Ordre
C-C	Clausius-Clapeyron
FM	Ferromagnétique
PM	Paramagnétique
RM	Réfrigération Magnétique
COP	Coefficient de performance énergétique
AMRR	Réfrigération magnétique à régénération active
SM	Système Magnétocalorique
EV	Effet Vierge
BEG	Modèle de Blume-Emery-Griffiths
QD	méthode d'analyse standard de la capacité thermique (Quantum Design)
SPM	méthode spécifique de mesure de la capacité thermique (Single Pulse Method)
SCA	méthode spécifique d'analyse de la capacité thermique (Single Curve Slope Analysis)
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
MEB	Microscopie électronique à balayage
PPMS	Physical Property Measurement System
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EDS	Électron secondaire
BSE	Électron rétrodiffusé
d-BEG	Modèle de Blume-Emery-Griffiths dégénéré
d-BEG-I	Modèle de d-BEG-Ising
MOEA	Algorithme Évolutionnaire Multi-Objectifs

Table des matières

Remerciements	i
Nomenclature générale	iv
Introduction générale	3
1 Systèmes magnétocaloriques et thermomagnétiques	7
1.1 Effet magnétocalorique et caractérisation	7
1.1.1 L'effet magnétocalorique	7
1.1.2 Approches thermodynamiques de l'EMC	8
1.1.2.1 Relation de Maxwell-Weiss	8
1.1.2.2 Validité et limites de la relation de Maxwell	9
1.1.2.3 Relation de Clausius Clapeyron	10
1.1.3 La grandeur ΔS dans le cas des transition de premier ordre	11
1.1.4 Méthodes de mesures de l'EMC	12
1.1.4.1 Mesures directes	12
1.1.4.2 Mesures indirectes	12
1.2 Réfrigération magnétique et conversion de l'énergie	13
1.2.1 Présentation des cycles thermodynamiques appliqués à la réfrigération magnétique :	15
1.2.2 La réfrigération magnétique à régénération active (AMRR)	15
1.2.3 Conversion de la chaleur fatale	18
1.3 Les matériaux magnétocaloriques	19
1.3.1 Gadolinium (Gd)	20
1.3.2 La famille des $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$	20
1.3.3 La famille des $\text{MnFe}(\text{P},\text{X})$	22
1.4 Phénomènes liés aux TPO	22
1.4.1 Effet "vierge"	22
1.4.2 Transition magnétique saccadée (avalanches)	26
1.4.3 Recalescence et antirecalescence	29
2 Techniques expérimentales	33
2.1 Mesure des propriétés magnétiques	33
2.1.1 Procédures de mesure	34
2.1.2 Mesure d'aimantation isochamp et isotherme (PPMS,QD)	34
2.2 Caractérisation thermique	36
2.2.1 Méthode de relaxation semi-adiabatique	36
2.2.1.1 Dispositif de mesure	36
2.2.1.2 Principes généraux de la méthode de relaxation	37

2.2.1.3	Modèles d'analyses QD	38
2.2.1.4	Limites de la technique de relaxation semi-adiabatique "standard" (QD-PPMS)	40
2.2.1.5	Méthode d'analyse "SCA-TPO" dans le cas des TPO	40
2.2.1.6	Limites de la méthode "SCA-TPO"	42
2.2.1.7	Corrections	43
2.2.2	Differential Scanning Calorimeter "DSC"	46
2.2.2.1	DSC à cellules Peltier	47
2.2.2.2	DSC commerciale 2500 (mode T_{zero})	48
2.2.2.3	Limites de la technique DSC	49
2.3	Microscopie électronique à balayage MEB	49
2.3.1	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie : EDS	50
2.3.2	Préparation de la surface des échantillons	51
3	Modélisation de la transition premier et second ordre des alliages LaFe-SiCo	53
3.1	Les modèles magnétiques : littérature	53
3.1.1	Modèle d'Ising	53
3.1.2	Modèle de Heisenberg	54
3.1.3	Modèle du champ moyen de Weiss	54
3.1.4	Modèle de Bean Rodbell	55
3.1.5	Modèle de Blume-Emery-Griffiths	56
3.1.6	Méthode Monte Carlo	57
3.1.7	Algorithme de Metropolis	58
3.2	Proposition d'un modèle d'Hamiltonien	59
3.2.1	Intérêts et enjeux de l'étude	59
3.2.2	Modèle physique	60
3.2.2.1	Modèle magnétique	60
3.2.2.2	Méthode de résolution	61
3.2.3	Optimisation des paramètres libres par évolution artificielle	62
3.2.4	Principes	63
3.2.5	Application	64
3.2.5.1	Les résultats initiaux du modèle numérique :	64
3.2.5.2	Simulation de la transition magnétique de 2 ^{ème} ordre	66
3.2.5.3	Simulation de la transition magnétique de 1 ^{er} ordre	68
3.3	Conclusion	72
4	Matériaux magnétocaloriques : étude de cas	73
4.1	Caractérisation standard d'alliages LaFeSiMnH et LaFeSi	73
4.1.1	L'alliage $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$	73
4.1.1.1	Caractérisation magnétique	73
4.1.1.2	Caractérisation thermique	75
4.1.2	Les alliages $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{-H}$	76
4.1.2.1	Caractérisation magnétique	77
4.1.2.2	Caractérisation thermique	80
4.2	L'alliage Eu_2In	81
4.2.1	Correction du terme de réseau de la capacité thermique	81
4.3	L'alliage MnFe_4Si_3	84

4.3.1	Caractérisation magnétique et détermination des constantes d'anisotropie	84
4.4	Les alliages MnFePSiB	87
4.4.1	L'alliage $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$ pour $x : 0, 0.02$ et 0.04	87
4.4.1.1	Caractérisation magnétique	87
4.4.1.2	Caractérisation thermique	88
4.4.2	L'alliage $MnFe_{0.95}P_{0.59}Si_{0.33}B_{0.075}$	92
4.4.2.1	Caractérisation magnétique	92
4.4.2.2	Caractérisation thermique	94
4.4.2.3	Correction du terme de réseau	97
4.4.2.4	Les différentes contributions à la C_p	98
4.4.2.5	Ordres de grandeur des ΔS_{tr} par les différentes techniques et méthodes de mesures	99
4.5	L'alliage $LaFe_{11.4}Si_{0.28}Co_{1.33}$	100
4.5.1	Caractérisation magnétique	100
4.5.2	Caractérisation micro-structurale : MEB-EDS	101
4.5.2.1	Cartographie élémentaire	102
4.5.2.2	Taux surfaciques et compositions des phases secondaires et de la phase matrice	104
4.5.3	Caractérisation structurale : DRX	105
4.5.4	Détermination de la proportion de la phase Fe- α	106
4.5.5	L'effet "vierge"	107
4.5.5.1	Caractérisation thermique et magnétique	107
4.5.5.2	Caractérisation MEB	109
5	Thermodynamique des avalanches de flux de chaleur dans le cas des TPO	111
5.1	Caractérisation du composé $LaFe_{11.4}Si_{0.28}Co_{1.33}$	112
5.1.1	Relaxation semi-adiabatique	112
5.1.1.1	Analyse par la calorimétrie de relaxation semi-adiabatique	112
5.1.1.2	Investigation de la reproductibilité et répétabilité	114
5.1.1.3	Effet de l'application du champ magnétique sur la forme des avalanches	117
5.1.2	Calorimétrie différentielle à balayage	118
5.1.2.1	Mesure de l'échange du flux de chaleur	118
5.1.2.2	Mesure de la capacité thermique	121
5.1.3	Signature du caractère "saccadé" de la transition par des mesures magnétiques	123
5.1.4	Discussion	125
5.2	Méthode alternative d'analyse de la relaxation semi-adiabatique	127
5.2.1	Analyse en termes de puissance de chaleur latente $P_L(t)$	128
5.2.2	Rôle des paramètres de mesure	131
5.2.3	Comparaison C_s et P_L	131
5.2.4	Comparaison avec les données obtenues par DSC	133
5.2.5	Chaleur latente	134
5.2.6	Discussion	135
	Conclusions et perspectives	139

Bibliographie

145

Introduction

Les enjeux environnementaux et la lutte contre le changement climatique nécessitent de réduire nos consommations énergétiques, et de travailler sur l'efficacité des systèmes de conversion d'énergie et de pompage de chaleur. Une augmentation de la température moyenne mondiale au-delà de 1.5°C par rapport à l'époque préindustrielle, multipliera l'occurrence des événements météorologiques extrêmes. Ces menaces ont conduit à une prise de conscience internationale. Désormais, il est obligatoire d'améliorer l'efficacité énergétique de toutes sortes de produits, et de promouvoir des technologies innovantes pour un avenir plus vert. La production du froid basée sur la technique traditionnelle de compression des gaz est confrontée à ce double enjeu : économique (des procédés plus économes en énergie sont demandés par le marché) et environnemental (les réglementations d'utilisation des gaz polluants sont de plus en plus contraignantes). Cette technologie, datant des années 1920, est mature, bien maîtrisée et a maintenant atteint sa limite d'efficacité : son Coefficient de Performance (COP) est limité, et ses fluides frigorigènes ont un grand potentiel de gaz à effet de serre.

Pour remplacer cette ancienne technologie, de nouvelles pistes ont été explorées ces dernières années. Quelques alternatives existent : effet Peltier, absorption, adsorption, moteur Stirling, thermo-acoustique... Mais elles ont démontré une faible efficacité énergétique ou n'en sont qu'au stade de développement. La réfrigération magnétique s'est avérée une alternative intéressante, en supprimant totalement l'utilisation d'un fluide frigorigène émetteur de gaz à effet de serre et en réduisant la consommation électrique. Cette technologie fournit des systèmes propres et efficaces et les produits finaux développés pourraient être intégrés dans de nombreuses applications telles que la réfrigération industrielle, la réfrigération commerciale, les bâtiments ou la climatisation automobile. En effet, le coefficient de performance (COP : rapport puissance froide/puissance consommée) peut s'améliorer d'environ 30 % par rapport au système de réfrigération classique (les efficacités théoriques pouvant dépasser les 60 % de celle de Carnot).

Cette technologie est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) de certains matériaux magnétiques autour de leur température de transition. L'EMC est décrit comme une variation adiabatique de température ou variation isotherme de l'entropie d'un matériau magnétique, sous l'effet de la variation d'un champ magnétique appliqué. La mise en œuvre de l'EMC s'effectue suivant des cycles magnétothermiques. Barclay et Steyert en 1982 ont proposé un cycle magnétique à régénération active (AMRR) [1]. Il s'agit d'un générateur conventionnel auquel une fonction magnétocalorique est ajoutée, et des cycles de Brayton ou Ericsson y sont réalisés en cascade pour permettre d'atteindre des écarts de température (T) supérieurs aux variations adiabatiques de T des MMC, sous l'effet des sources de champ limitées à 1 Tesla environ pour les applications commerciales. Le régénérateur est alors constitué d'une cascade de T_c (température de Curie) correspondant

au gradient thermique.

Ces dispositifs sont des systèmes complexes car ils sont constitués de plusieurs éléments, dont des cascades de T_c formant des étages ou sous systèmes en interaction multi-physique, notamment magnétique, fluide et thermique. L'optimisation de la conception des dispositifs de refroidissement magnétique (RM), ou de conversion d'énergie, nécessitent des modèles numériques capables de rendre compte de manière fiable du comportement des paramètres physiques résultant de ces différentes interactions. De ce fait, des caractérisations détaillées des propriétés physiques des matériaux magnétocaloriques (MMC) sont nécessaires. Ces données seront ensuite intégrées dans un modèle multi-physique, qui permet de prévoir le comportement des systèmes magnétocaloriques (SM). Enfin, les performances des systèmes de RM peuvent être déterminées/calculées (plage de température, puissance frigorifique et efficacité énergétique).

Différents résultats expérimentaux de plusieurs systèmes magnétocaloriques utilisés pour la réfrigération, précédemment présentés par Lionte et *al.*, (2018) et Lionte, Risser et *al.*,(2021) [2] pour les systèmes à petite échelle ou par Chaudron et *al.*,(2018) pour le système de refroidissement à grande échelle. Ces travaux ont montré que les systèmes de réfrigération s'avèrent être de bons candidats pour réaliser des machines réversibles ciblant la conversion d'énergie. Récemment, Lionte, Risser et *al.*, (2021) [3] ont présenté une étude théorique et expérimentale d'un système de conversion d'énergie thermomagnétique (TM) couplé à un générateur électrique. Le système est conçu pour s'adapter au bas niveau de température de source chaude <100 °C. Les résultats montrent que de tels systèmes TM pourraient représenter de bons candidats pour la récupération de la chaleur fatale (ou la conversion d'énergie).

Le projet ANR-CoolMagEvo est axé sur le développement, la conception et l'optimisation des systèmes MC pour les applications de refroidissement, et de conversion d'énergie. L'objectif est d'explorer la pertinence d'une approche numérique basée sur l'évolution artificielle. Le consortium est composé de l'entreprise Ubiblue spécialiste dans la technologie du froid magnétique située à Strasbourg, le laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) à Caen, et le laboratoire des sciences de l'ingénieur de l'informatique et de l'imagerie (ICUBE) à Strasbourg. Afin de calculer les performances des systèmes MC en termes d'écart de température, de puissance de refroidissement et d'efficacité énergétique, il est nécessaire de connaître les propriétés physiques des MMC à utiliser, pour les incorporer ensuite dans un modèle multi-physique assurant la cohérence thermodynamique des différents paramètres physiques du système.

Cette thèse dérive de ce projet, et combine deux perspectives à la fois expérimentale et théorique. La première consiste en une caractérisation détaillée des propriétés physiques de plusieurs familles d'alliages magnétocaloriques, prometteurs pour la réfrigération magnétique. La deuxième porte sur de la modélisation numérique des transitions magnétiques de premier et de deuxième ordre, pour rendre compte de manière fiable des propriétés physiques des MMC.

Le premier chapitre consiste en une introduction à l'EMC et à sa théorie thermodynamique. Puis, un bref aperçu du développement du domaine du refroidissement magnétique est donné. Les propriétés magnétocaloriques de certaines familles des MMC les plus prometteuses pour des applications industrielles sont présentées. Les questions sur l'ordre de

transition, l'emploi de la relation de Maxwell et de Clausius-Clapeyron pour déterminer les caractéristiques magnétocaloriques sont discutées.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes et techniques de mesure, utilisées pour la caractérisation des propriétés thermiques et magnétiques de nos matériaux, notamment la calorimétrie différentielle à balayage, la microscopie électronique à balayage, la méthode de relaxation semi-adiabatique et les mesures magnétiques.

Le troisième chapitre a pour objectif de décrire le développement d'un modèle magnétique pour la simulation des matériaux ferromagnétiques, capable de rendre compte de manière fiable des propriétés physiques des MMC, tout en garantissant leur cohérence thermodynamique, et fournissant des données cohérentes avec celles obtenues par les mesures expérimentales.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de différentes familles de MMC, à savoir $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$, $\text{La}(\text{FeSiMn})_{13}\text{-H}$, $\text{La}(\text{FeSiCo})_{13}$, MnFePSiB et Eu_2In . Au-delà des caractérisations standards (magnétiques et thermiques), plusieurs questions spécifiques sont abordées, notamment la détermination des constantes d'anisotropie, l'extraction de la capacité thermique magnétique dans deux situations différentes, l'effet vierge et son lien avec la transition structurale, la détermination de la variation d'entropie à la transition par différentes approches. Ce chapitre s'inscrit dans le cadre d'un programme de collaborations avec l'entreprise *Ubiblue*, et le laboratoire *Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials* (IMKLPCFM) en Chine. Les matériaux étudiés nous ont été fournis par François Guillou (IMKLPCFM) et Michel Risser (Ubiblue).

Le cinquième chapitre se divise en deux principales parties, décrites comme suit :

1. La première partie consiste d'abord en des caractérisations expérimentales par plusieurs techniques de mesure d'un composé de la famille des $\text{La}(\text{Fe,Si,Co})_{13}$. Ensuite, une étude plus fondamentale des phénomènes exotiques observés dans ce composé a été réalisée. Ces derniers sont caractérisés par : (i) une baisse de température lors du réchauffement, et une élévation de la température lors du refroidissement, des phénomènes aussi connus sous les noms de recalescence et antirecalescence, et (ii) une transition de type "saccadé", répartie sur un certain intervalle de temps donnant lieu à plusieurs pics à la transition. Plusieurs études ont été menées afin de comprendre l'origine de ces phénomènes.
2. Dans la deuxième partie, l'objectif est de présenter une nouvelle méthode d'analyse des données obtenues par la méthode de relaxation semi-adiabatique (QD), permettant de rendre compte des phénomènes caractérisés dans la première partie. En effet, les réponses thermiques ne peuvent être analysées en termes de pic de la capacité thermique C_p , car deux types de problèmes surviennent. Premièrement, la tendance globale de la réponse thermique à la transition (signe de $\langle dT/dt \rangle$ sur le régime de transformation) est opposée à ce qui est « normalement » attendu (recalescence et l'anti-recalescence). Deuxièmement, les petits pics détectés le long des transformations, correspondant à des inversions locales du signe de dT/dt (transition de type saccadé). Ces deux effets excluent l'analyse habituelle en termes de C_p et nécessitent de revenir aux équations fondamentales de la méthode d'analyse.

Chapitre 1

Systèmes magnétocaloriques et thermomagnétiques

1.1 Effet magnétocalorique et caractérisation

1.1.1 L'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques, et consiste en une variation de température en conditions adiabatiques, ou une variation isotherme de l'entropie sous l'effet de la variation d'un champ magnétique appliqué. L'EMC est maximal autour de la température à laquelle un matériau change d'ordre magnétique (par exemple, ferromagnétique à paramagnétique).

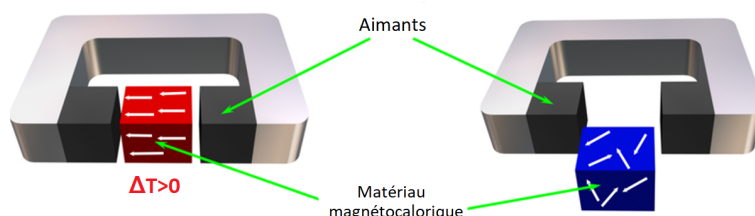


FIGURE 1.1: Illustration de l'effet magnétocalorique, montrant l'influence d'un champ magnétique externe sur un matériau magnétique autour de sa transition de phase ferromagnétique. Figure extraite de [4]

D'un point de vue thermodynamique, le principe de l'EMC peut être expliqué de la manière suivante :

- Dans un processus adiabatique, lorsque le champ magnétique externe est appliqué l'entropie du système de réseau doit augmenter afin de compenser la réduction de l'entropie magnétique, en maintenant l'entropie totale constante. L'augmentation de l'entropie du réseau implique une élévation de la température du matériau. La variation adiabatique de température suivant la variation du champ magnétique est ΔT_{ad} ;
- Dans un processus isotherme, les moments magnétiques initialement désordonnés sont alignés en appliquant un champ magnétique, réduisant le désordre du système de spin, diminuant ainsi l'entropie magnétique. La variation d'entropie magnétique isotherme suivant la variation d'un champ magnétique est notée ΔS .

Les deux grandeurs de base caractérisant donc l'EMC sont la variation adiabatique de la température ΔT_{ad} , et la variation d'entropie magnétique isotherme ΔS .

Les relations entre les deux grandeurs ΔS et ΔT_{ad} dépendent du type de la transition. Dans le cas des transitions dites de "second ordre" (TSO) : $\Delta T_{ad} = -T\Delta S/C$, en revanche il n'y a aucune relation générale dans le cas des transitions dites de "premier ordre" (TPO). Dans le cas des TPO, il est donc important d'évaluer les deux grandeurs ΔS et ΔT_{ad} , puisque il est possible d'avoir un grand ΔS pour un faible ΔT_{ad} ou le contraire, comme illustré sur la figure Fig. 1.2 (a) et (b), respectivement.

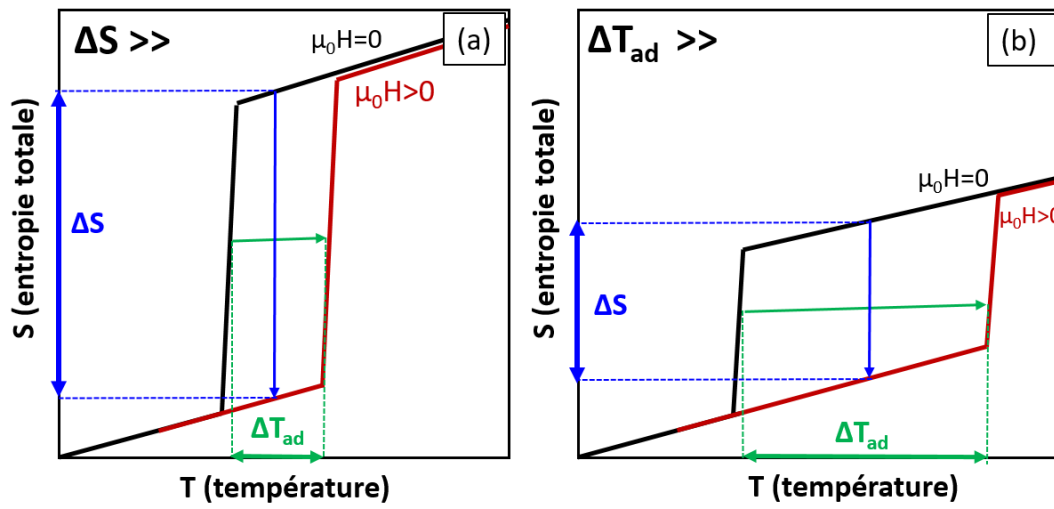


FIGURE 1.2: Diagrammes schématiques T-S et illustration des grandeurs relatives de la variation adiabatique de température ΔT_{ad} et la variation d'entropie magnétique ΔS , en montrant les deux cas de variations des deux grandeurs rencontrés dans les TPO : (a) un grand ΔS pour un faible ΔT_{ad} , (b) un grand ΔT_{ad} pour un faible ΔS .

La transition de phase de type premier ordre implique une variation discontinue de l'entropie totale à la température critique. Le ΔS maximum est attendu lorsque la différence d'entropie entre les phases à champs faible et élevé est maximal, et le plus grand ΔT_{ad} lorsque la température de Curie (T_c) est fortement affectée par le champ magnétique.

1.1.2 Approches thermodynamiques de l'EMC

1.1.2.1 Relation de Maxwell-Weiss

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique appliqué, peuvent être décrites par l'énergie libre de Gibbs G , exprimée sous la forme suivante [5] :

$$G = U - TS - MH \quad (1.1)$$

U représente l'énergie interne, S l'entropie, V le volume, H le champ magnétique et M l'aimantation. La différentielle totale de G prend donc la forme suivante :

$$dG(T, H) = -MdH - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T dH \quad (1.2)$$

A partir des équations Eq. (1.2), nous obtenons les équations d'état suivantes :

$$S(T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{(H)} \quad (1.3)$$

$$M(T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{(T)} \quad (1.4)$$

A partir des équations Eq. (1.3) et Eq. (1.4) nous obtenons l'une des relations de "Maxwell-Weiss" :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (1.5)$$

La variation d'entropie isotherme lors d'une variation de champ magnétique externe est donnée comme suit :

$$\Delta S(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.6)$$

1.1.2.2 Validité et limites de la relation de Maxwell

Le formalisme de "Maxwell-Weiss" est applicable à l'état d'équilibre des systèmes thermodynamiques homogènes (purs) (sans effet d'histoire magnétothermique), et donc valable pour les transitions de second ordre. Cependant, il est largement utilisé dans le cas des transitions de premier ordre, dès lorsque les mesures expérimentales ne présentent pas une discontinuité.

1. L'observation d'une variation d'entropie magnétique sur-évaluée (apparition de "spike") dans les courbes de ΔS est rapportée pour une grande variété de matériaux comme les $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$, les composés de la famille des MnAs et ses dérivés [6, 7, 8], ainsi que pour les systèmes LaCeFeSi [9]. L'origine de ces pics parasites est associée aux composés présentant des caractères de séparation de phases, qui peut se définir comme la coexistence de différentes phases magnéto-structurales (inhomogène) ;
2. L'hystérésis est en règle générale une des caractéristiques des TPO. Elle correspond à une région de métastabilité des phases mixtes.

Dans ce cas, les résultats dépendront fortement de la nature de la procédure expérimentale qui pourra laisser ou non persister cette coexistence des deux phases. Plusieurs types de corrections ont été proposés par Tocado et *al.*,(2009) [10], Amaral et *al.*,(2010) [11] et Casanova et *al.*,(2002) [12]. Cette problématique est traitée par Liu et *al.*,(2007) sur le composé $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ [13], en employant une procédure graphique pour éliminer le "spike" de leurs résultats. Cependant, sa procédure ne parvient pas à éliminer les résultats non physiques pour des cas plus extrêmes comme les composés à base de MnAs. Dans les travaux de L. Caron et *al.*,(2009) [14] les auteurs proposent une procédure de mesure spécifique ; avant la mesure, l'échantillon est réchauffé suffisamment pour détruire l'ensemble de sa phase ferromagnétique avant de commencer une nouvelle mesure isotherme (l'aimantation est mesurée par des pas discrets en champ), l'application de la relation de Maxwell ne devrait entraîner aucun effet parasite.

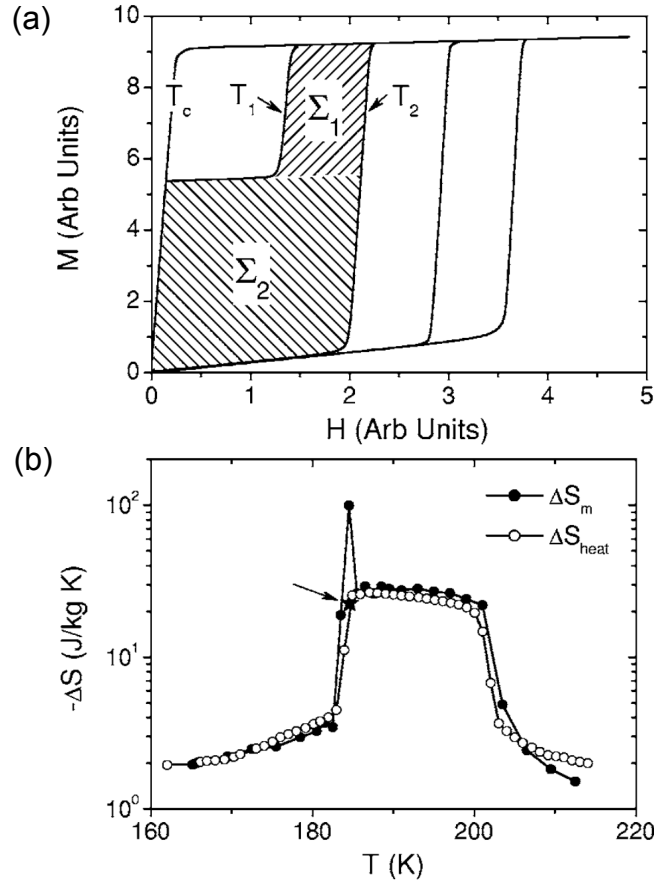


FIGURE 1.3: Diagramme d'entropie présentant la coexistence de deux phases (FM et PM) (a), et la variation d'entropie résultante (b). Les zones hachurées représentent la région de métastabilité des phases mixtes [13].

1.1.2.3 Relation de Clausius Clapeyron

Pour une transition de phase de premier ordre au voisinage de la température de transition T_{tr} , Giguère et *al.* [15] ont proposé d'employer l'équation de Clausius-Clapeyron (C-C) [16], permettant de décrire une transformation de phases caractérisée par une coexistence de deux phases (FM et PM) à l'équilibre thermodynamique. La différentielle de l'enthalpie libre (à partir de l'Eq.(1.2)) pour chacune de ses phases est donnée par :

$$dG_{PM} = dG_{FM} \quad (1.7)$$

$$-M_{PM}dH - S_{PM}dT = -M_{FM}dH - S_{FM}dT; \quad (1.8)$$

$$\Delta S_{tr} = -\Delta M \frac{\Delta H}{\Delta T_{tr}} \quad (1.9)$$

Où $\Delta S_{tr} = S_f - S_i$ représente la variation totale pour une traversée totale de la transition, et $\Delta M = M_f - M_i$ où les indices i et f correspondent aux phases dans le champ magnétique initial et dans les états de champ magnétique finaux, respectivement. L'équation Eq. 1.9 n'est applicable que lorsque H_f est suffisamment fort pour terminer la transformation d'un état i à un état f, et lorsque la quantité dH/dT à l'équilibre est connue.

1.1.3 La grandeur ΔS dans le cas des transition de premier ordre

Les matériaux magnétocaloriques les plus performants actuellement, subissent une transition magnétique de premier ordre, associée généralement à un changement brusque des paramètres de réseau cristallin [19, 20, 21, 22]. Pour une transition magnéto-structurale, la variation d'entropie mesurée peut être répartie en une contribution structurale et une autre contribution magnétique. Les propriétés magnétocaloriques des matériaux qui présentent une transition magnéto-structurale de premier ordre impliquent donc une variation d'entropie structurale, contrairement à ceux qui présentent une transition magnétique de second ordre. De ce fait, l'interprétation de ΔS obtenu par "Maxwell" suscite plusieurs débats et porte beaucoup de confusions. Certains auteurs utilisent la notation ΔS_m , où "m" désigne la nature de la contribution d'entropie ou la méthode de mesure, en l'occurrence magnétique. D'autres auteurs comme Amaral et *al* [17] ont soutenu l'idée que, la variation d'entropie obtenue par la relation de Maxwell prend en compte à la fois la variation d'entropie magnétique et des contributions non magnétiques.

Nous sommes en accord avec ce point de vue et considérons que, par construction le terme ΔS "Maxwell" désigne une variation d'entropie "totale".

Par ailleurs, il est important de faire la distinction entre la notation ΔS qui désigne la variation d'entropie induite par le champ que nous attribuons à la variation d'entropie magnétocalorique (ou totale), et ΔS_{tr} qui représente la variation d'entropie d'une transition induite par la température lors de la traversée complète de la transition. Le terme ΔS_{tr} est directement lié à la chaleur latente (L) et à la température de transition (T_{tr}) :

$$\Delta S_{tr} \approx \frac{L}{T_{tr}} \quad (1.10)$$

Sur la figure Fig. 1.4 nous illustrons deux cas de figures, où nous comparons ces deux grandeurs dans un cas d'une TPO parfaite (cas idéal de TPO), et dans un autre cas rencontré fréquemment dans la pratique.

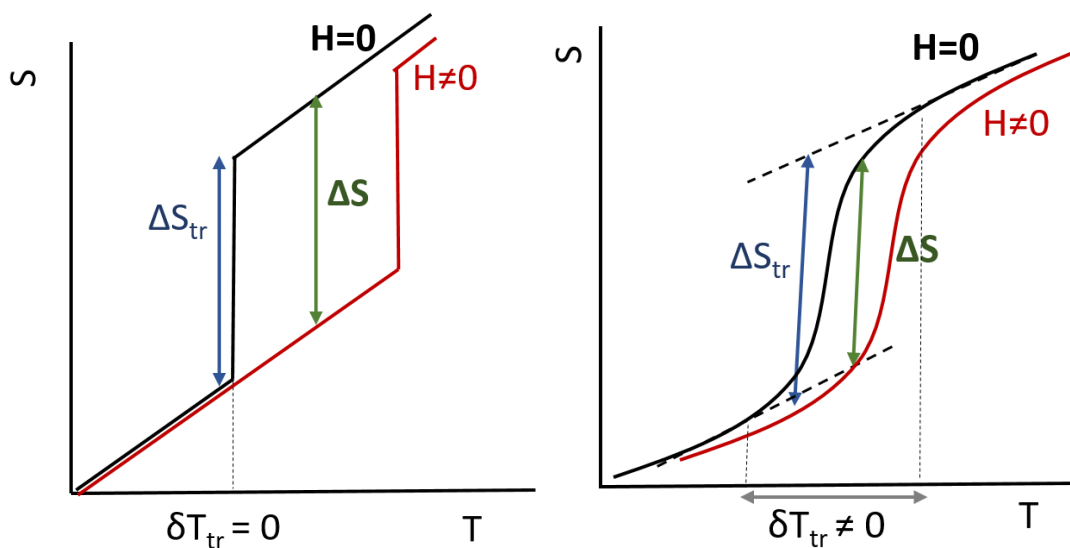


FIGURE 1.4: Diagrammes schématiques S-T dans le cas d'une TPO idéale $\delta T = 0$ (à gauche) et réelle $\delta T > 0$ (à droite).

La grandeur δT englobe la transition et les deux bords d'arrondissement de la courbe au-dessous et au-dessus la transition. Dans le cas où $\delta T = 0$ (TPO idéale), la valeur de ΔS_{tr} est équivalente à celle de ΔS "magnétocalorique" (Fig. 1.4 à gauche). En effet, la transition se déplace en température tandis que la variation de l'entropie conserve sa forme abrupte (il s'agit toujours d'une TPO). Cependant, dans une transition réelle où $\delta T > 0$ la grandeur ΔS est inférieure à ΔS_{tr} .

1.1.4 Méthodes de mesures de l'EMC

L'EMC peut être mesuré directement ou calculé indirectement. Les méthodes directes donnent accès à la variation adiabatique de température ΔT_{ad} et variation d'entropie ΔS . Les méthodes indirectes peuvent fournir ΔT_{ad} et ΔS à partir des mesures de capacité thermique ou bien ΔS à partir des mesures d'aimantation.

1.1.4.1 Mesures directes

- La variation adiabatique de température ΔT_{ad} est donnée par la mesure des températures initiales T_0 et finales T_f de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à une variation de champ magnétique externe de manière adiabatique H_0 à H_f . Cette différence est donnée par :

$$\Delta T_{ad} = T_f(H_f) - T_0(H_0) \quad (1.11)$$

Bien que cette procédure semble simple, la mesure du changement adiabatique de température n'est pas toujours rapportée dans la littérature sur les MMC, en raison à la fois du manque d'instruments commerciaux disponibles, et du fait que l'obtention de mesures fiables n'est pas du tout évident.

- La variation de d'entropie isotherme ΔS peut être mesurée directement par une technique calorimétrique, en utilisant des cellules Peltier comme capteur de flux de chaleur. La chaleur Peltier est utilisée pour maintenir l'échantillon dans des conditions isothermes lorsque le champ magnétique est modifié.

Les méthodes directes nécessitent donc un équipement spécialisé, de telle sorte qu'elles sont assez rarement réalisées.

1.1.4.2 Mesures indirectes

- **Méthode magnétique** : cette méthode est la plus couramment utilisée. La mesure isochamp détermine la température de transition, l'hystérésis thermique et la largeur de la transition. La mesure isotherme est utilisée pour calculer la variation d'entropie magnétique isotherme. Les deux mesures sondent le même phénomène et devraient donc être équivalentes.

A partir de mesures isothermes, le changement d'entropie magnétique isotherme peut être calculé par intégration de la relation de "Maxwell-Weiss" Eq. 1.6, puisque les mesures sont faites à des intervalles de température discrets, ΔS peut être calculées numériquement en utilisant :

$$\Delta S(T, H) = \sum_i \frac{M(T + \frac{\Delta T}{2}, H_i) - M(T - \frac{\Delta T}{2}, H_i)}{\Delta T} \Delta H_i \quad (1.12)$$

Où H représente la somme des ΔH_i , $M(T + \frac{\Delta T}{2}, H_i)$ et $M(T - \frac{\Delta T}{2}, H_i)$ représente la valeur de l'aimantation sous un champ magnétique H_i dans un intervalle de température compris entre $T + \frac{\Delta T}{2}$ et $T - \frac{\Delta T}{2}$, respectivement.

L'amplitude de $\Delta S(T, H)$ dépend de la dérivée des courbes de l'aimantation en fonction de la température du matériau considéré. Il peut également être utile de noter que, la variation d'entropie mesurée est inférieure au total de variation d'entropie associée à une transition d'un désordre à un ordre total. En effet, à des températures au-dessus de T_c , l'état ferromagnétique a toujours un ordre à courte distance, mais l'aimantation est réduite.

- **Méthode calorimétrique** : en mesurant la capacité thermique massique sous différents champs magnétiques appliqués, l'entropie totale $S(T, H)$ et sa variation $\Delta S(T, \Delta H)$ peuvent être déduites. La capacité thermique est définie par la variation de température δT du système à une chaleur δQ absorbée :

$$C(T) = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.13)$$

A partir des données de $C(T)$, l'entropie totale peut être reconstruite en utilisant la relation suivante :

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT \quad (1.14)$$

Puis, par une simple soustraction verticale ou horizontale les grandeurs $\Delta S(T, \Delta H)$ et $\Delta T_{ad}(S, \Delta H)$, comme déjà montré sur la figure Fig.1.2. Pour différentes mesures effectuées sous deux champs magnétiques appliqués H_1 et H_0 , les deux grandeurs sont obtenues comme suit :

$$\Delta S(T, \Delta H) = S(T, H_1) - S(T, H_0) \quad \text{et} \quad \Delta T_{ad}(S, \Delta H) = T(S, H_1) - T(S, H_0) \quad (1.15)$$

A priori, cette méthode est souvent considérée comme plus directe que les méthodes magnétiques. Ces données permettent de calculer les courbes d'entropie $S(T, H)$ à partir desquelles ΔS et ΔT_{ad} peuvent être dérivés à partir d'un seul appareillage. .

1.2 Réfrigération magnétique et conversion de l'énergie

La réfrigération magnétique (RM) est une technologie de refroidissement émergente et innovante pour produire du froid. C'est une alternative intéressante aux méthodes de réfrigération traditionnelles, basées sur des cycles de "compression/détente" de gaz réfrigérants. Elle repose sur l'exploitation de l'effet magnétocalorique (EMC), en mettant en œuvre un cycle magnéto-thermodynamiques dans le système magnétocalorique MC, équivalent à celui de la réfrigération conventionnelle. Dans les cycles magnéto-thermodynamiques, l'aimantation d'un matériau magnétocalorique correspond à la compression d'un gaz, tandis que la désaimantation à la détente d'un gaz [23, 24, 149, 25]. L'analogie avec la réfrigération traditionnelle est décrite sur la figure ci-dessous.

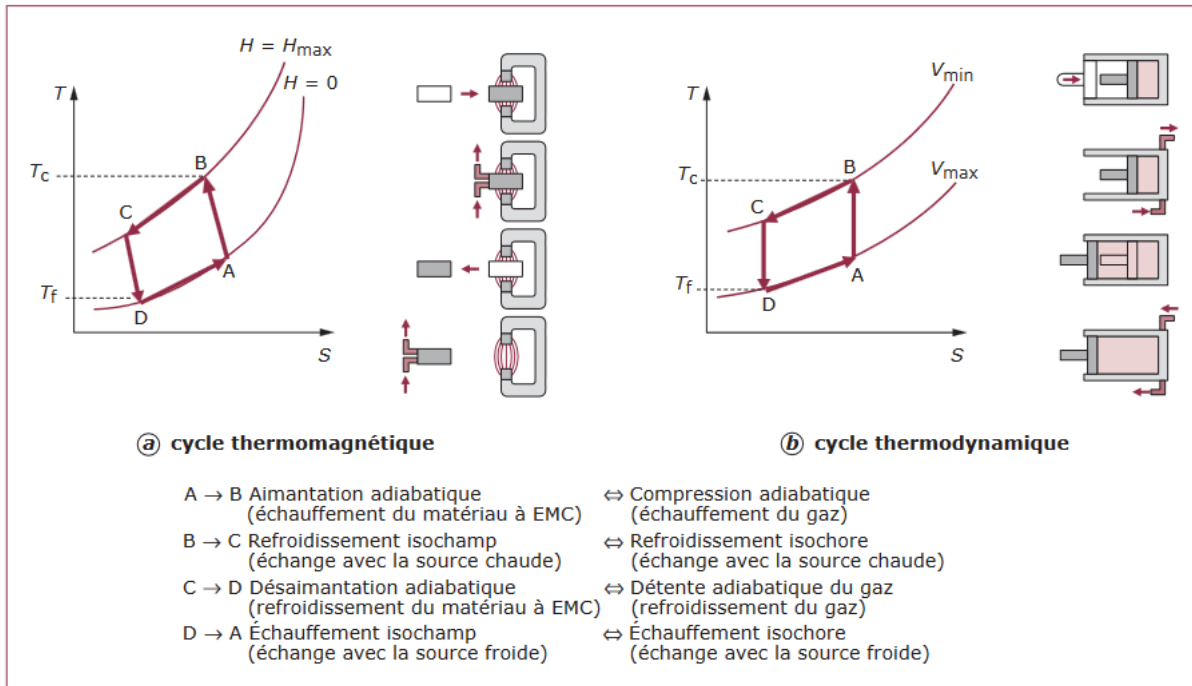


FIGURE 1.5: Analogie entre les cycles thermomagnétique et thermodynamique. Figure extraite de Lebouc et *al.*,(2005) [149].

Cette solution alternative exploite donc la différence d'énergie entre les différents états magnétiques par le biais de cycles d'aimantation et de désaimantation. Lorsqu'elle est appliquée dans les réfrigérateurs commerciaux, nous nous attendons à une amélioration de l'efficacité de 25 à 30 % par rapport à la compression de vapeur [26], et une efficacité par rapport à Carnot de 60% a déjà été atteinte sur un prototype de système MC [2]. Cet avantage en termes d'efficacité énergétique et de bénéfices environnementaux rendent cette technologie particulièrement intéressante pour diverses applications.

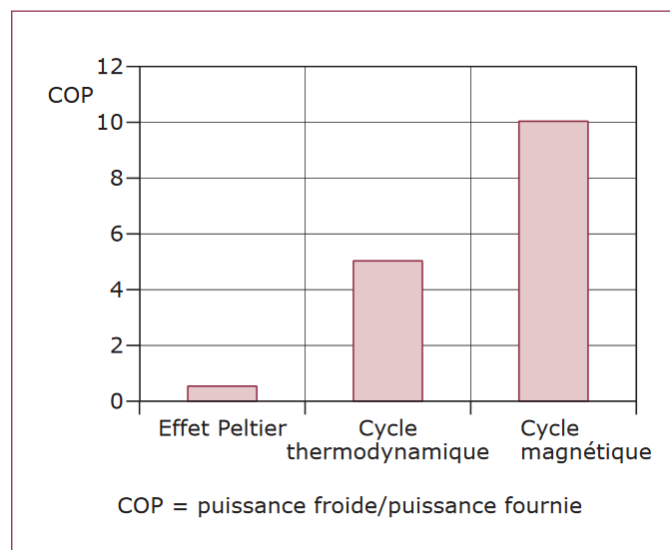


FIGURE 1.6: Comparaison des coefficients de performance des différentes techniques de production de froid. Figure extraite de Lebouc et *al.*,(2005) [149].

Elle combine plusieurs intérêts, en particulier le rendement énergétique supérieur aux méthodes de réfrigération traditionnelles, basées sur des cycles de compression/détente, et elle permet d'éviter l'utilisation de réfrigérants à effet de serre.

1.2.1 Présentation des cycles thermodynamiques appliqués à la réfrigération magnétique :

Pour atteindre des écarts de température élevés entre la source froide et la source chaude, le système MC doit fonctionner selon un cycle magnétique de réfrigération. Il existe plusieurs cycles magnétiques de réfrigération. Parmi ces cycles, les cycles d'Ericsson et de Brayton, les mécanismes sont représentés sur la Fig.1.7.

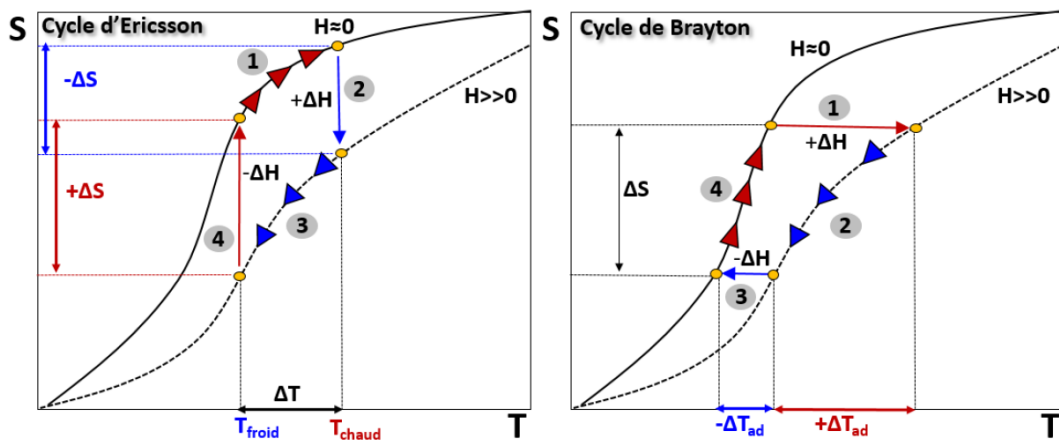


FIGURE 1.7: Principe de fonctionnement d'un cycle d'Ericsson et de Brayton.

Le cycle de Brayton est l'un des cycles principaux de la réfrigération magnétique, composé de deux processus adiabatiques et deux processus isochamps. Lorsque le MMC est aimanté dans un processus adiabatique, cela implique une augmentation de sa température ΔT_{ad} (1). Alors que le champ magnétique est maintenu élevé, la chaleur est retirée du matériau et rejetée vers le réservoir chaud (2). Le champ magnétique externe est supprimé dans un processus adiabatique, le MMC devient plus froid que sa température initiale au début du cycle (3). Le MMC absorbe la chaleur du réservoir froid jusqu'à ce que sa température atteigne la température initiale au début du cycle.

Avec l'application et la suppression du champ magnétique, le MMC répond par un changement adiabatique de température ΔT_{ad} . Un fluide d'échange thermique peut alors transférer la chaleur depuis ou vers les sources.

Le cycle d'Ericsson est semblable à celui de Brayton, la différence près que les aimantations ou désaimantations sont isothermes au lieu d'être adiabatiques.

1.2.2 La réfrigération magnétique à régénération active (AMRR)

L'exploitation directe de l'effet magnéto-calorique, pour refroidir au voisinage de la température ambiante, ne permet pas d'atteindre des écarts de températures importants

entre les sources de chaleur chaude et froide (ΔT_{ad} de Gd est de l'ordre de 2K/T), en particulier, avec des systèmes utilisant des aimants permanents.

Pour parvenir à un EMC géant, une autre solution a été proposée par Barclay et Steyert en 1982 (Barclay et Steyert Jr., (1982)), il s'agit du cycle magnétique à régénération active (AMRR) [1, 27, 28]. Qui consiste en un générateur conventionnel auquel une fonction magnétocalorique est ajoutée, ce qui a aboutit à un brevet en 1983 d'un nouveau cycle magnéto-thermodynamique.

Le cycle AMRR est similaire à un cycle de Brayton en cascade, et sa particularité réside dans son aspect cumulatif (voir figure Fig. 1.8), c'est-à-dire le ΔT induit par le processus d'aimantation et désaimantation, ce qui implique une évolution progressive des températures de la source chaude et de la source froide jusqu'à atteindre chacune une température d'équilibre (après un certain nombre de cycles). Ceci permet de créer un gradient de température dans le matériau magnétocalorique.

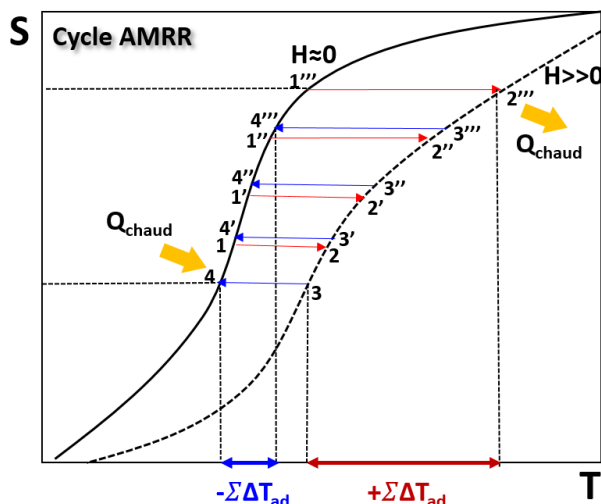


FIGURE 1.8: Représentation du cycle d'AMRR consistant en une mise en cascade du cycle de Brayton.

La configuration physique du système MC est similaire à celle d'un régénérateur conventionnel, sauf que c'est le MMC lui-même qui joue le rôle du régénérateur. En effet, le MMC sert à la fois de régénérateur thermique, qui stocke temporairement la variation de chaleur positive ou négative pour les échanger avec le fluide caloporteur, et le composant magnétique actif qui induit le changement de température (ΔT_{ad}), raison pour laquelle il est appelée réfrigération magnétique à régénération active (AMRR).

Dans les systèmes MC standard, le cycle magnéto-thermodynamique AMRR (Réfrigération magnétique à régénération active) a priori est le plus efficace pour un réfrigérateur magnétique opérant à température ambiante, il est divisé en quatre étapes comme illustré sur la figure Fig. 1.9 :

1. Aimantation adiabatique : toute la température du régénérateur augmente, et l'entropie magnétique du MMC diminue.
2. Refroidissement isochamp : le flux du fluide caloporteur s'écoule de la source froide vers la source chaude évacuant ainsi la chaleur et créant un gradient thermique dans le régénérateur.

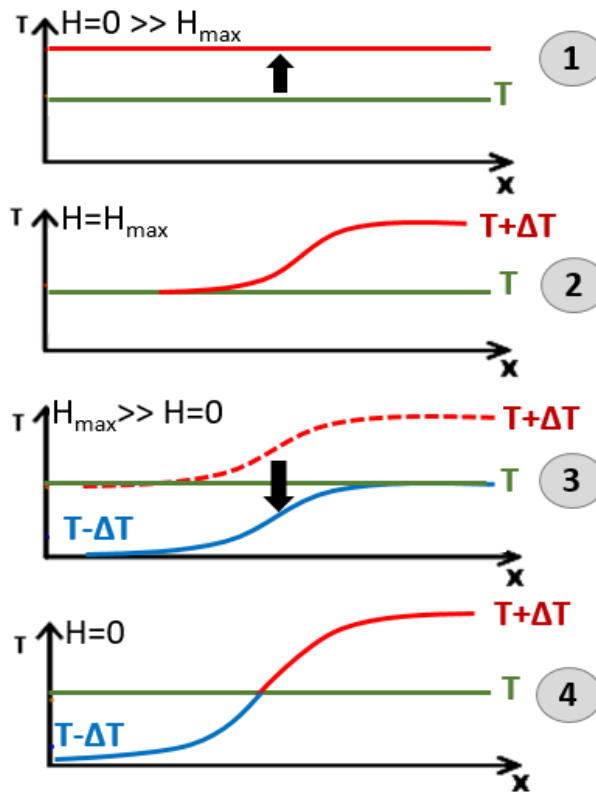


FIGURE 1.9: Représentation du cycle AMRR et profil associé de température le long du régénérateur. Figure adaptée de [149].

3. Désaimantation adiabatique : toute la température du régénérateur diminue, le MMC se refroidit rapidement en raison de l'augmentation de l'entropie magnétique.
4. Chauffage isochamp : à champ nul, le flux du fluide caloporteur s'écoule de la source chaude vers la source froide source (sens inverse), donne ainsi sa chaleur au côté chaud du réfrigérant et permet à la température d'évoluer progressivement jusqu'à atteindre chacune une température d'équilibre après un certain nombre de cycles. Ceci permet de créer un gradient de température entre les deux bords (Fig. 1.9 courbe en rouge).

Ce cycle est basé sur le fait que le système MC correspond à une multitude de petites machines thermodynamiques en cascade, opérant à différentes températures (comme présenté sur la figure Fig.1.10). La connexion entre ces tranches est réalisée par le transfert d'un fluide caloporteur de façon synchrone avec la variation d'un champ magnétique appliqué, assurant ainsi la phase de régénération lors des cycles. Cela permet de créer un gradient thermique dans le système MC, qui est amplifié pour aboutir aux températures limites des sources froide et chaude (régime périodique).

L'optimisation des système MC nécessite l'optimisation des transferts thermiques, la sélection des MMC appropriés (segmentation suivant une cascade de T_c), chaque segment doit être adapté au gradient de température, optimisation de la fréquence et de la géométrie des systèmes MC ainsi que la microstructure de la matrice (...)

Le déphasage partiel de la variation alternative du fluide caloporteur avec les cycles d'aimantation/désaimantation, permet de basculer d'un cycle AMRR basé sur Brayton à

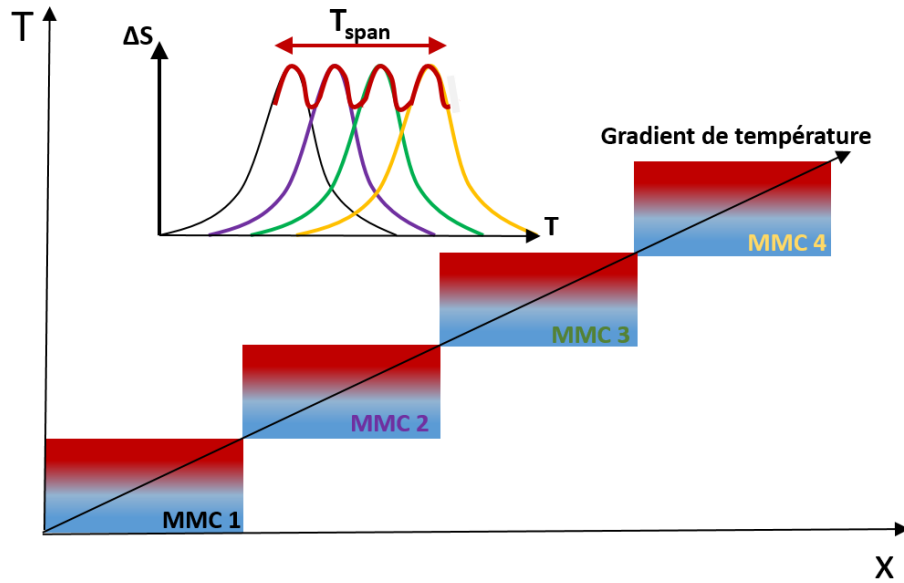


FIGURE 1.10: Segmentation du système MC avec illustration de plusieurs T_c (1-4). Les couleurs rouge et bleu représente le gradient de température dans chaque segment.

un "pseudo" cycle d'Ericsson si besoin. La meilleure efficacité en pompage de chaleur ou en conversion thermomagnétique dépendra de la qualité des créneaux de champ appliqué, et de créneau de vitesse de fluide caloporteur et du déphasage fluide/champ pour déterminer la nature du cycle entre AMRR Brayton ou proche Ericsson.

1.2.3 Conversion de la chaleur fatale

La chaleur fatale, également appelée chaleur de récupération ou chaleur perdue, correspond à la chaleur générée par un procédé qui n'est pas récupérée (liés à l'activité humaine industrielle ou individuelle). La récupération de la chaleur fatale ouvre plusieurs perspectives dans le secteur des énergies renouvelables et d'optimisation énergétique dans tous les secteurs. L'exploitation des sources de chaleur est un axe majeur de lutte contre le réchauffement climatique (Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC)). Plusieurs solutions ont été proposées pour la reconversion de cette chaleur en un autre type d'énergie (électrique, mécanique, ...). La reconversion thermomagnétique peut être une alternative possible aux technologies de conversion d'énergie conventionnelles, en particulier si de grandes sources de chaleur à faible niveau de température sont à disposition. Le principe consiste à faire un cycle magnéto-thermodynamique en sens inverse. Il peut s'agir d'un seul étage sans transfert thermiques de régénération, ou d'un transfert semblable au cycle AMRR de sorte à optimiser l'écart de température des sources froide et chaude en jouant sur la disposition des T_c [29, 3]. L'avantage est alors de disposer d'une configuration de système semblable à une machine de pompage de chaleur. Le travail magnétique provenant d'une variation d'aimantation des MMC est exploitée par la mise en mouvement de l'assemblage magnétique par rapport à l'assemblage des MMC. Le travail mécanique associé à ce mouvement est alors transmis à un dispositif analogue à un alternateur pour récupérer le travail sous forme électrique, qui oppose alors un couple résistant au convertisseur thermo-magnétique. La réalisation de ces systèmes thermomagnétiques nécessite l'optimisation des transferts thermiques et la sélection des MMC appropriés.

1.3 Les matériaux magnétocaloriques

Les matériaux à effet magnétocalorique géant font l'objet de nombreuses études aussi bien fondamentales qu'appliquées. Les exemples les plus marquants des MMC les plus performants sont les alliages FeRh, MnAs, $Gd_5(Si,Ge)_4$, $La(Fe,Si)_{13}$, MnFe(P,Si), MnCoGe et les alliages d'Heusler. Sur la figure Fig. 1.11 nous présentons un diagramme rapporté par Gottschall et *al.*, (2019), rassemblant les propriétés de quelques matériaux magnétocaloriques contenant familles et compositions, dans un espace de variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et de changement d'entropie isotherme ΔS , en fonction de la température de transition T_{tr} , pour une variation de champ de $\Delta H=1T$ et $2T$.

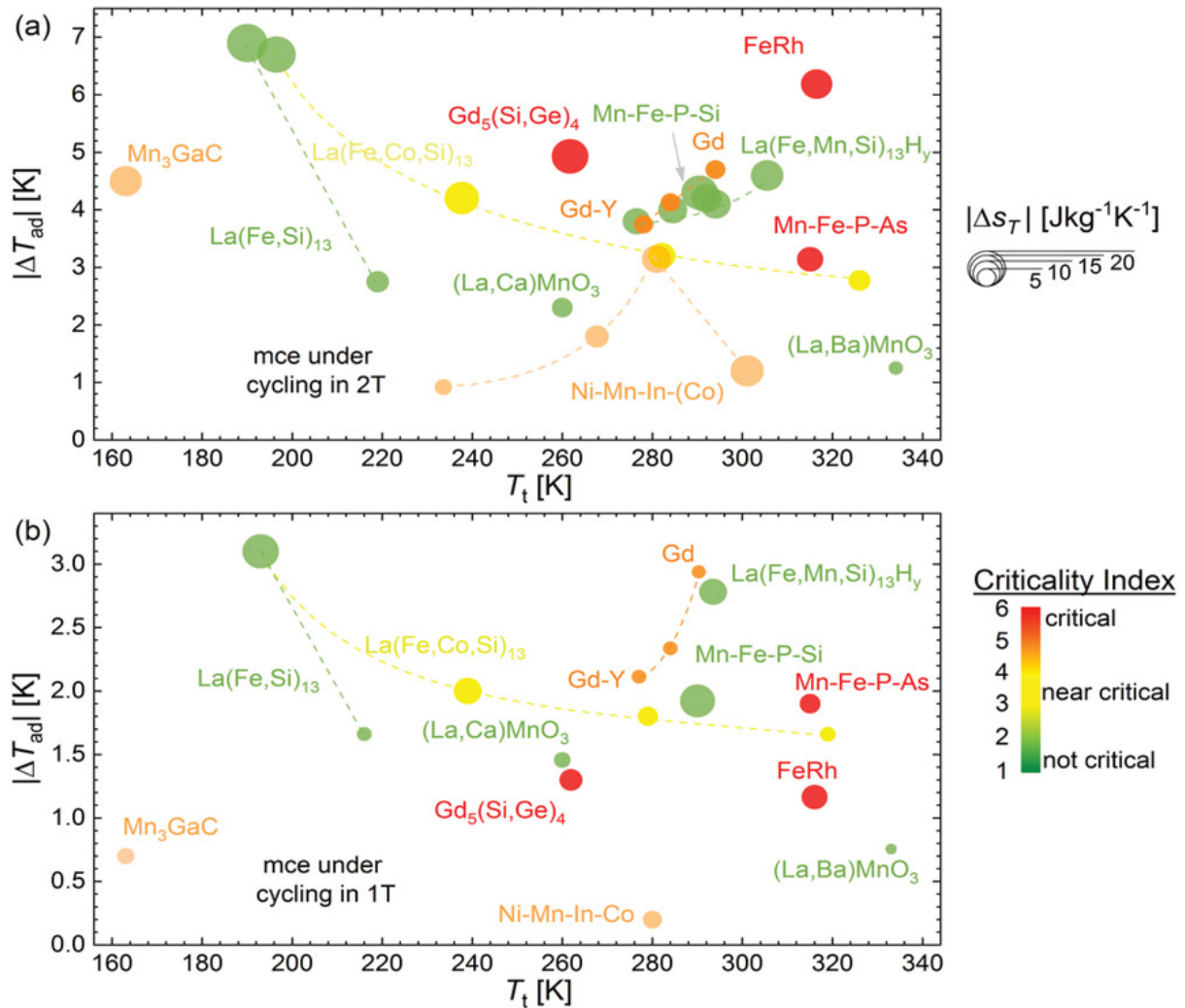


FIGURE 1.11: Diagrammes des matériaux magnétocaloriques, en montrant à la fois le changement adiabatique de température ΔT_{ad} et le changement d'entropie isotherme ΔS (illustré par la surface des taches) dans un changement de champ magnétique de (a) 2 T et (b) 1 T par rapport la température de transition T_{tr} . La criticité des composés respectifs est représentée par la couleur des points de données. Chaque point de données représente un seul échantillon. Figure extraite de Gottschall et *al.*, (2019) [92].

1.3.1 Gadolinium (Gd)

Le gadolinium (Gd) est le matériau de référence utilisé dans la plupart des prototypes de réfrigération magnétique à température ambiante. C'est le premier matériau qui a permis de valider le principe de la réfrigération magnétique [71, 72]. Il appartient à la famille des Lanthanides avec une transition magnétique du second ordre (ferromagnétique-paramagnétique) à 292 K [73]. Compte tenu de son moment magnétique élevé ($7\mu_B/\text{Gd}$), il peut générer un effet magnétocalorique relativement élevé comme montré sur la figure Fig. 1.12. Cependant, malgré ses propriétés intrinsèques et ses performances magnétocaloriques à température ambiante, cette terre rare présente de multiples inconvénients, notamment son prix coûteux et ses réserves limitées. Il est donc important de trouver d'autres matériaux magnétocaloriques aux propriétés intéressantes. Ce problème a poussé les scientifiques à rechercher d'autres matériaux alternatifs aux propriétés intéressantes et motivantes (faible coût et effet magnétocalorique important).

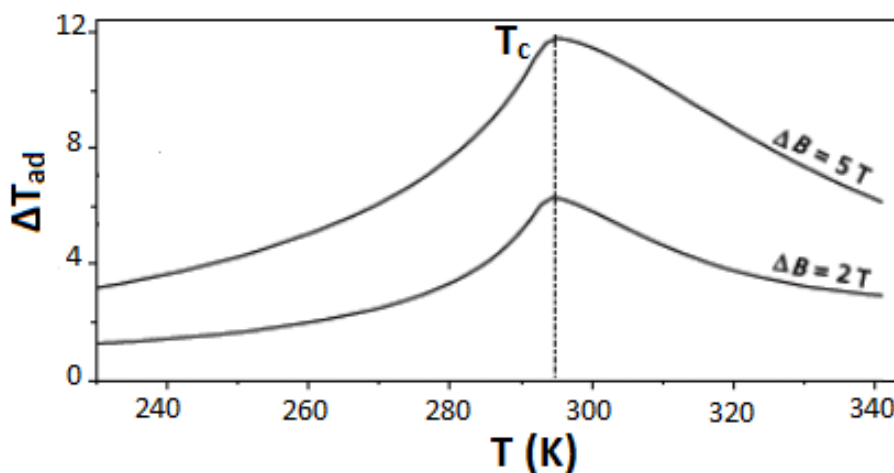


FIGURE 1.12: Variation de la température adiabatique du Gadolinium, les données sont extraites de la Réf.[60].

1.3.2 La famille des $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

Les alliages intermétalliques de type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ sont largement étudiés, et sont très intéressants d'un point de vue technologique, grâce à leur grand EMC. D'ailleurs, ils sont parmi les candidats les plus prometteurs pour le réfrigération magnétique. Dans le système Fe-La-Si, la phase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ a une structure de type NaZn_{13} (Fm3-c). Afin de modifier la température de transition et d'ajuster la plage de fonctionnement du matériau, certaines des approches les plus courantes consistent à introduire l'hydrogène dans le réseau, $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ [49, 50], ou à substituer partiellement le Fe par le Co, $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ [185, 186, 187, 188]. Le matériau magnétocalorique idéal devrait présenter un effet magnétocalorique géant, comme dans les TPO, mais sans aucune hystérésis thermique (ou très faible). De plus, le pic de ΔS doit être étendu sur une large plage de température pour augmenter la capacité de refroidissement. L'étude des séries d'alliages et des composés présentant une transition de caractère à la fois premier et second ordre s'avère importante d'un point de vue applicatif, et fondamental. Les séries d'alliages comme $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ avec une teneur différente en Si [189, 30, 31, 32, 226], $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$

avec une concentration variable en Co [190] (et bien d'autres études), montrent des transitions allant de TSO à TPO, comme illustré sur la figure Fig. 1.13.

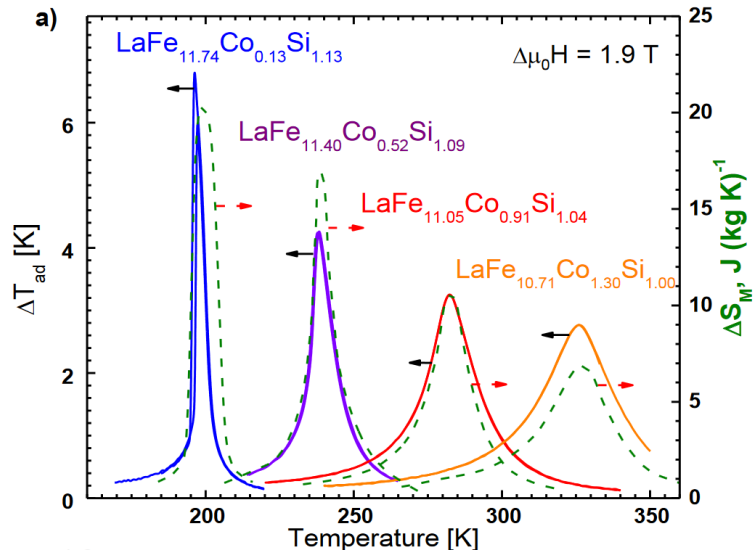


FIGURE 1.13: Variation d'entropie magnétique isotherme ΔS et variation adiabatique de température ΔT_{ad} pour quatre composés $\text{La}(\text{FeCoSi})_{13}$ sélectionnés, mesurés sous une variation de champ magnétique de 1,93 T. Figure extraite de Gutfleisch et *al.*, (2016) [187].

Les alliages hydrogénés à base de $\text{La}(\text{Fe,Mn,Si})_{13}$ ont d'excellentes propriétés magnéto-caloriques. La T_c peut être contrôlée par la substitution sur le site de Fe, et elle augmente avec l'augmentation de la teneur en Si, par exemple [228, 49]. D'un autre côté, le caractère abrupte de transition dans les courbes d'aimantation diminue pour les faibles concentrations en Si, et s'élargissent à mesure que le matériau passe d'un premier à un second ordre [59, 61].

Il a été montré que la T_c peut être décalée à la température ambiante par l'absorption de l'hydrogène tout en maintenant le grand EMC [62, 63]. Le remplacement de Fe par d'autres éléments de métaux de transition tels que Mn, Co, Cr et Ni, et les atomes interstitiels tels que B, C, N et H ont été explorés à la fois expérimentalement et théoriquement [64, 183].

La substitution de Si par Mn, et l'absorption de l'hydrogène dans les sites interstitiels (procédé d'hydrogénation) sont utilisées pour optimiser les propriétés magnéto-caloriques, amenant la transition aussi près de premier ordre que possible, tout en concevant une sorte de cascade de T_c , cette plage de température peut être utilisée dans les applications industrielles de froid [65, 68, 69, 66]. Auparavant, le système $\text{LaFe}_x\text{Mn}_y\text{Si}_{13-x-y}$ a été étudié en fonction de la teneur en Mn. Il a été constaté que la T_c diminuait d'une manière monotone avec une concentration croissante de Mn de 188 à 127 K, et l'aimantation à saturation M_{sat} diminue de 23,9 à 22,2 $\mu\text{B}/\text{f.u.}$, respectivement, lorsque "y" augmente de 0 à 0,35 [65]. Il a été montré par Basso et *al.*, (2015) que la température de transition peut être finement ajustée de 339 K à 270 K en augmentant la proportion de Mn de 0,06 à 0,46 [70]. Ainsi, la transition de phase magnétique passe du premier ordre au deuxième ordre et l'hystérésis de température est réduite de 1,5 K à zéro.

1.3.3 La famille des MnFe(P,X)

Les composés magnétocaloriques de type Fe_2P sont une classe de matériaux très intéressante sur le plan industriel pour la réfrigération magnétique. Ils adoptent la structure cristalline hexagonale (groupe spatial P-62m) [56]. Le composé subit une transition d'un état FM vers PM à ~ 217 K, et s'accompagne d'une distorsion structurale, et d'un changement volumique à la transition inférieur à 0.2% [56]. En substituant Mn sur les sites Fe et les éléments X (X : As, Ge, Si, B) sur les sites P, les propriétés magnétocaloriques peuvent être ajustées [94, 95, 268, 53].

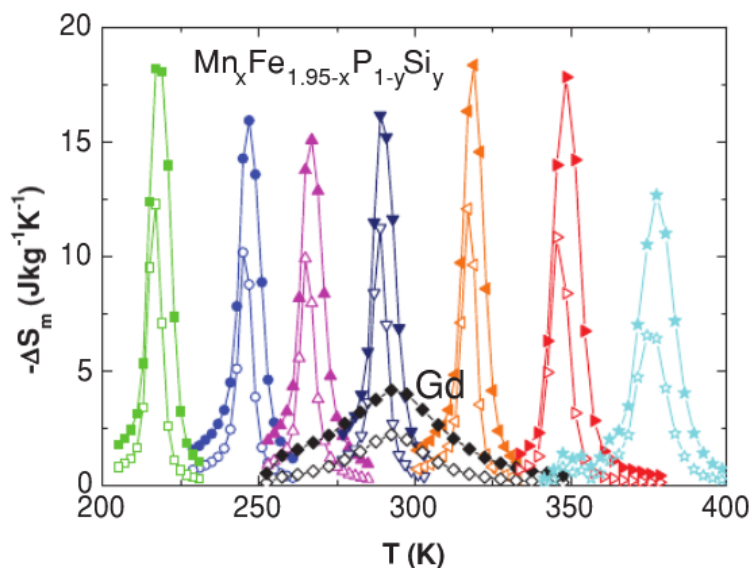


FIGURE 1.14: Changement d'entropie magnétique isotherme sous un $\Delta H=0-1$ T (symboles vides) et $0-2$ T (symboles pleins) pour certains composés typiques $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1.95-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$, de gauche à droite $x = 1,34, 1,32, 1,30, 1,28, 1,24, 0,66, 0,66$ et $y = 0,46, 0,48, 0,50, 0,52, 0,54, 0,34, 0,37$, respectivement. Les données ΔS de Gd sous un $\Delta H=0-1$ T (diamant vide) et $0-2$ T (diamant plein) sont incluses. Figure extraite de Dung et al.,(2011) [55]

Il a été montré qu'en faisant varier la teneur en Fe et Si, la transition peut être ajustée dans une large plage de températures et l'hystérésis peut être minimisée en ajustant soigneusement la composition [37, 38, 20, 40, 41, 42].

1.4 Phénomènes liés aux TPO

1.4.1 Effet "vierge"

Définition :

L'effet "vierge" (EV) est un phénomène associé à la première traversée de la transition ; la première transition au premier refroidissement se produit à une température significativement plus basse que les cycles thermiques suivants comme illustré sur la figure Fig. 1.15.

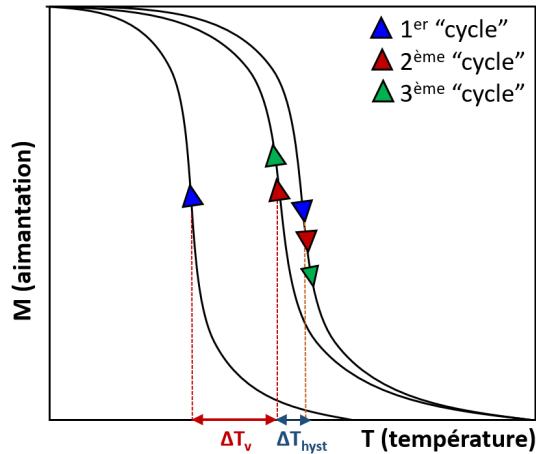


FIGURE 1.15: Illustration de l'effet vierge.

L'EV a été observé dans plusieurs matériaux avec une transition très marquée, dont la majorité génèrent une distorsion structurale, ou une expansion volumique, notamment dans les alliages $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,X})$ avec $X = \text{As, Ge, Si}$ ou B [37, 38, 20, 40, 41, 42], MnAs [35], MnCoGe [36] et $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ [86].

Origines rapportées dans la littérature ?

L'origine du mécanisme de l'EV a suscité beaucoup de débats, et il a été caractérisé via différentes techniques d'analyse[20, 41, 33, 38]. Nous rapportons quelques études menées sur ce phénomène :

- L'étude réalisée par Miao et *al.*, (2015) sur les composés $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ [268] montrent la présence de l'EV sur les courbes d'aimantation et sur les pics de la capacité thermique (voir la figure Fig. 1.16).

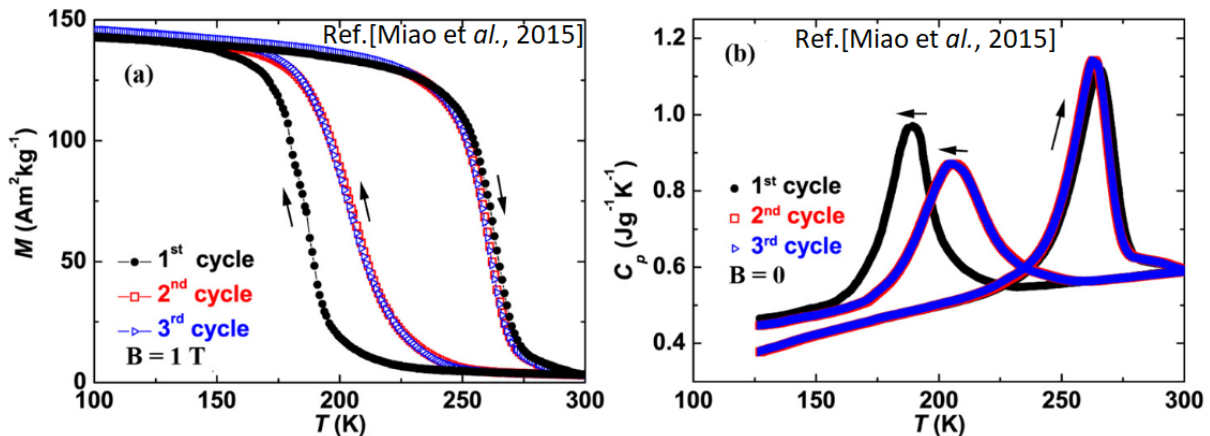


FIGURE 1.16: (a) Aimantations à champ nul et (b) chaleur spécifique pendant le premier, le deuxième et le troisième cycle thermique de l'échantillon $\text{Mn}_{1.0}\text{Fe}_{0.95}\text{P}_{0.60}\text{Si}_{0.40}$. Figure extraite de Miao et *al.*, (2015) [268]

L'EV est considéré comme une propriété intrinsèque, entraînée par l'existence de deux niveaux d'énergie dégénérés des phases structurales à haute température. Lorsque le composé franchit pour la première fois la transition PM-FM, l'état métastable initial passe à un état stable à faible énergie. Cette transformation supplémentaire est irréversible autour de la température de transition et augmente la barrière

énergétique qui doit être surmontée par la transition PM-FM. Par conséquent, la température de la première transition s'avère inférieure à celle des cycles suivants caractérisant (EV). Cette interprétation est schématisé sur la figure Fig. 1.17.

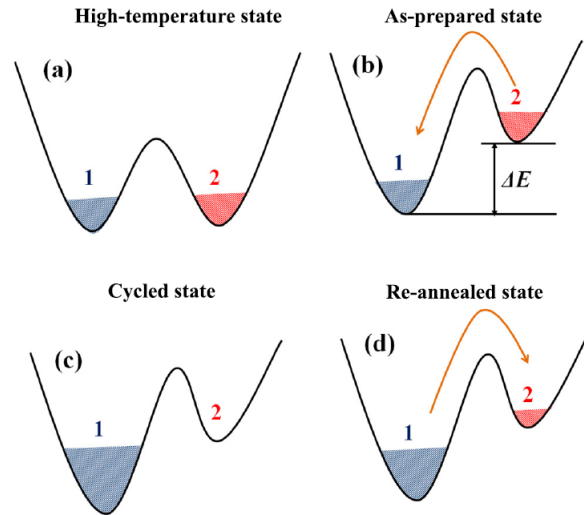


FIGURE 1.17: Diagramme des profils d'énergie libre pour $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ pendant le cyclage thermique. Figure extraite de Miao et *al.*, (2015) [268]

Zhang et *al.*, (2005) [41] ont suggéré que l'EV dans $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ est dû à la réorganisation des positions atomiques lors du premier refroidissement, bien qu'aucune preuve expérimentale n'ait été trouvée. Sur la base des expériences Mössbauer en fonction de la température, Liu et *al.*, [38] ont proposé que l'EV observé puisse provenir d'un changement structural irréversible supplémentaire au cours du premier processus de refroidissement. Höglin et *al.*, (2015) [39] ont également attribué l'EV à des changements structuraux irréversibles. Plus récemment, F.Guillou et *al.*, (2019) ont observé l'EV dans le composé $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ par la DSC [259]. Ils ont rapporté que son origine est intimement lié à la microstructure, les contraintes mécaniques aux interfaces génèrent des fractures, et la multiplication de ces dernières pulvérise l'échantillon.

- D'autres études par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et imagerie par sonde Hall réalisées sur le composé $\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.65}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$, ont mis en avant l'hypothèse d'une origine extrinsèque. En effet, l'EV a été associé au réarrangement des réseaux de dislocations des joints de grains et une différence de mobilité de la dislocation peut expliquer les différences d'amplitude de l'EV entre différents échantillons [74, 75]. Les travaux de Neves Bez et *al.*, (2016) sur le composé $\text{La}(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{H}_z$ appuie l'hypothèse précédente ;
- Par ailleurs, les mesures DRX synchrotron in-situ présentées par Waske et *al.*, (2015) sur le matériau $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ dont la composition est inhomogène, montrent que la transition structurale produit une contrainte sur le matériau [86]. Les résultats sont présentés sur la figure Fig. 1.19, où un EV prononcé est observé entre le premier cycle et les cycles suivants.

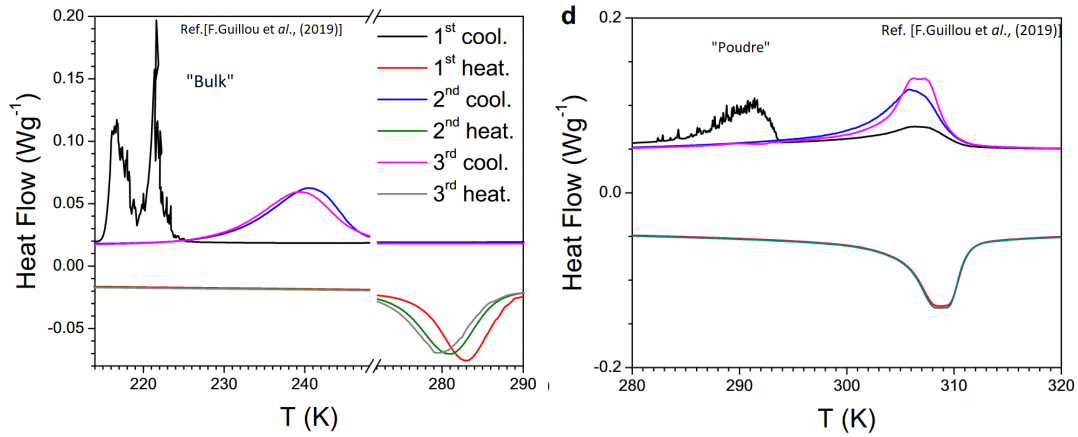


FIGURE 1.18: Flux de chaleur lors d'un refroidissement et d'un chauffage successifs (à 5 K/min) à travers la TPO de $\text{Mn}_{1.23}\text{Fe}_{0.72}\text{P}_{0.48}\text{Si}_{0.52}$ sous différentes formes : (à gauche) solide en vrac (masse = 110,1 mg), et (à droite) une poudre ayant une granulométrie $< 30\mu\text{m}$. Figure extraite de F.Guillou et al.,(2019) [259].

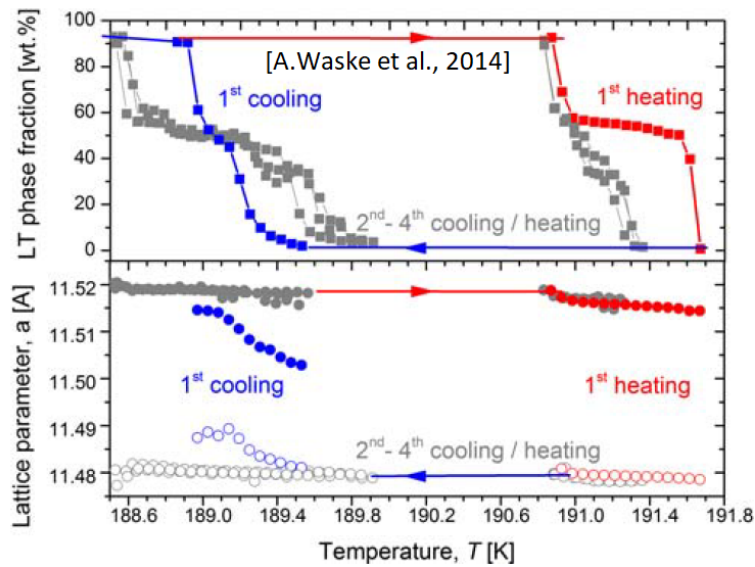


FIGURE 1.19: Fraction de phase du composé $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ à basse température (panneau en haut) et évolution du paramètre de maille "a" (panneau en bas) en refroidissement et en chauffage en fonction de la température obtenue par diffraction des rayons X (DRX). Figure extraite de Waske et al.,(2015) [86].

Le changement de structure cristallographique pendant la transition de phase peut générer des variations statistiques locales des T_c dans le composé, provoquant ainsi une distribution de différentes températures de transitions dans le matériau.

L'origine de l'EV peut être donc interprétée de différentes manières. Il peut être d'une origine intrinsèque ou extrinsèque.

1.4.2 Transition magnétique saccadée (avalanches)

Définition :

La transition magnétique de type saccadé est définie par une transformation de phases, qui se produit par une succession d'étapes à la température critique (ou zone de transition). Cette caractéristique peut être observée par plusieurs techniques de caractérisation sous différents comportements.

Caractérisation :

Sur la figure Fig. 1.20 nous présentons les deux réponses magnétique et thermique permettant de caractériser une transition saccadée. Il est important de souligner que cette forme de transition est généralement perceptible à des vitesses de rampe de température très faibles.

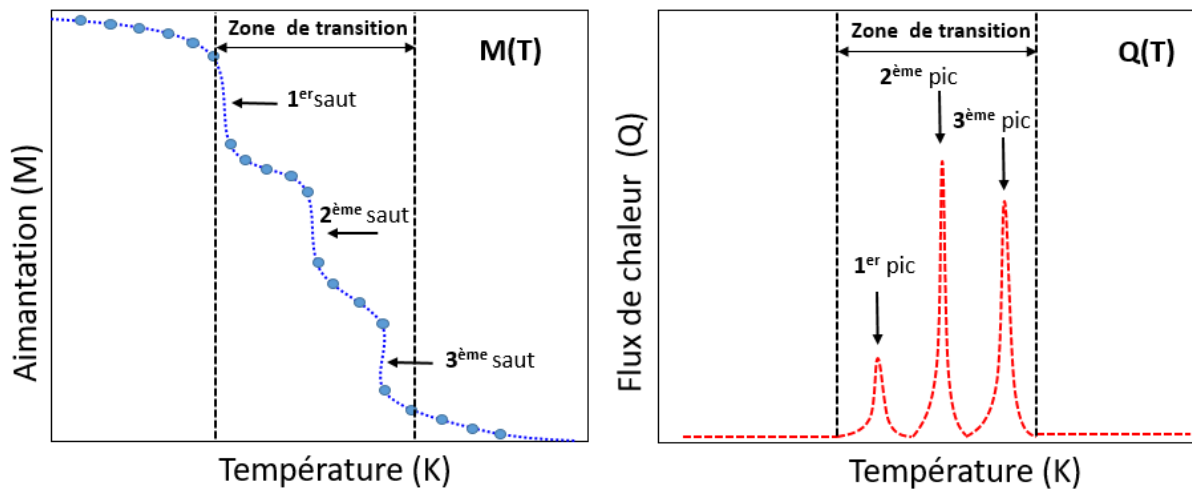


FIGURE 1.20: Schéma représentatif de la transition de type saccadé en présentant la dépendance aimantation-température (figure de gauche) et flux de chaleur-température (figure de droite).

- La réponse magnétique $M(T)$: lors du passage FM-PM à la zone de transition, la transformation se produit par l'intermédiaire de plusieurs sauts d'aimantation.
- La réponse thermique $Q(T)$: présence d'une série de pics de flux de chaleur à la transition de différentes amplitudes. Dans la littérature, cette manifestation est connue sous le nom "d'avalanches de flux de chaleur". La distinction et la résolution de ces pics dépend de la méthode de mesure expérimentale.

Origines rapportées dans la littérature ?

Plusieurs études ont été menées afin de comprendre l'origine de ce phénomène, et plusieurs interprétations ont été proposées, qui ne convergent pas nécessairement.

La dépendance température-temps de l'Erbium rapporté dans les travaux de Gschneidner et al., (1997) est représentée sur la figure Fig. 1.21. Ils ont suggéré que les sauts de chaleur pourraient refléter l'existence d'états métastables séparant les phases de début et de fin du TPO, c'est-à-dire la transition de phase se produit par plusieurs phases intermédiaires métastables [46].

D'autres études ont rapporté que le processus de nucléation et de croissance est à l'origine de l'initiation de cette caractéristique. Les études réalisées par Bennati et al.,(2016)

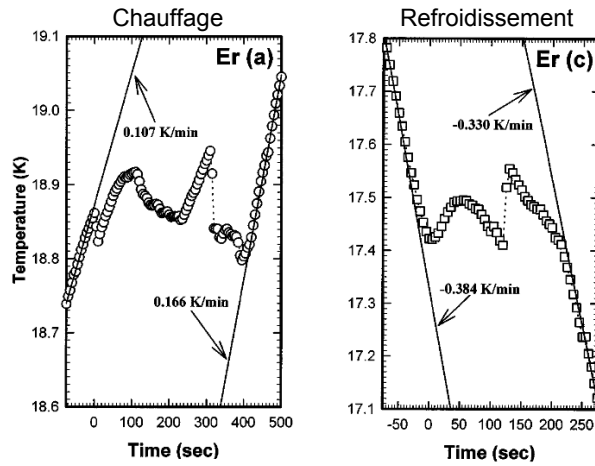


FIGURE 1.21: Dépendance temps-température lors des mesures d'impulsions de chaleur près de la transition de phase magnétique de premier ordre de l'erbium lors du chauffage et de refroidissement. Figure extraite de Gschneidner et *al.*,(1997) [46].

sur le composé ($LaFe_{11.41}Mn_{0.30}Si_{1.29} - H_{1.65}$) considèrent que les joints de grains, ou d'autres sources de désordre sont des sites de nucléation préférentiels et sont distribués de manière aléatoire dans l'échantillon. La barrière énergétique locale dépend à la fois de la barrière énergétique intrinsèque des phases PM/FM et du désordre local [48]. Bag et *al.*,(2016) sur le composé $(H_f, T_a)Fe_2$ (voir la figure Fig.1.22) attribuent les sauts du flux de chaleur à la nature inhomogène du composé, ce qui aura pour conséquence un déclenchement des événements de nucléation et de croissance dans différentes régions de l'échantillon [47].

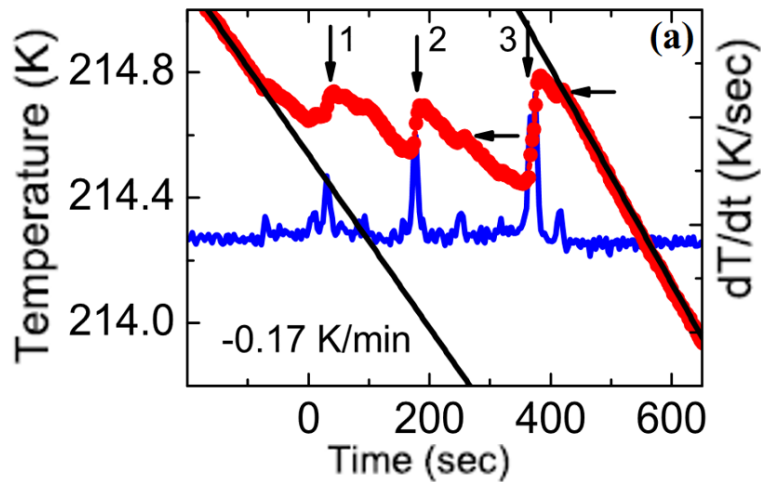


FIGURE 1.22: Dépendance temps-température de l'échantillon (axe de gauche, en bleu) et de sa dérivée (axe de droite, en rouge) à travers une transition AFM-FM de premier ordre dans $Hf_{0.82}Ta_{0.18}Fe_2$ à champ magnétique nul. Les flèches verticales mettent en évidence les cas d'augmentation de la température de l'échantillon lorsque la chaleur est extraite. La figure est extraite de Bag et *al.*,(2016) [47].

L'imagerie magnéto-optique et les mesures calorimétriques des avalanches individuelles sont réalisées par Kuepferling et *al.*, (2014) [89] sur le composé $La(Fe_{0.9}Co_{0.015}Si_{0.085})_{13}$,

les résultats obtenus sont rapportés sur la figure Fig. 1.23. En effet, ils ont montré que le caractère saccadé de la transformation correspond à des événements de piégeage (blocage/arrêt) transitoires du front FM/PM au sein de l'échantillon.

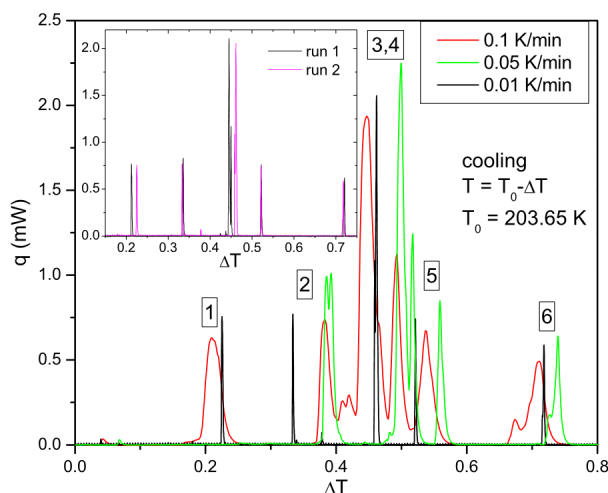


FIGURE 1.23: Flux de chaleur de $\text{LaFe}_{11.7}\text{Co}_{0.195}\text{Si}_{1.105}$ à basse température autour de la température de transition mesurée par DSC. Encart : deux scans différents à $0,01 \text{ Kmin}^{-1}$. Figure extraite de Kuepferling et *al.*,(2014) [89]

La modélisation théorique visant à décrire les sauts du flux de chaleurs et leur pertinence pour le comportement dynamique a été proposée par Piazzzi et *al.*,(2017) [88]. L'étude est basée sur une comparaison entre les temps de montée des différents sauts de flux de chaleur détectés expérimentalement dans les composés $\text{LaFe}_{11.60}\text{Mn}_{0.18}\text{Si}_{1.22}\text{H}_{1.65}$ et $\text{LaFe}_{11.41}\text{Mn}_{0.30}\text{Si}_{1.29}\text{H}_{1.65}$ et un modèle thermodynamique hors équilibre (voir Piazzzi et *al.*,(2017) pour plus de détails [88]).

Les résultats du modèle dynamique montrent qu'à des faibles vitesses de balayage, les centres de nucléation et de piégeage s'activent successivement et donnent lieu à des séries de flux de chaleur répétables (Piazzzi et *al.*,(2017) [88] (voir Fig.1.24). En effet, ils supposent que les détails de la microstructure, notamment les phases secondaires, les défauts et les joints de grains sont à l'origine du déclenchement de ce processus.

Erbesdobler et *al.*,(2020) [90] sur le composé $\text{La}(\text{Fe}_{11.47}\text{Si}_{1.28}\text{Mn}_{0.25})\text{H}_{1.65}$ (voir Fig.1.25), ont mis en avant l'hypothèse d'une distribution locale des températures de transition. Cela a été signalé par Bennati et *al* (2016)., [48], et en analogie avec les résultats de Kuepferling et *al.*,(2014) et de F.Guillou et *al.*,(2019) sur le composé $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ [259].

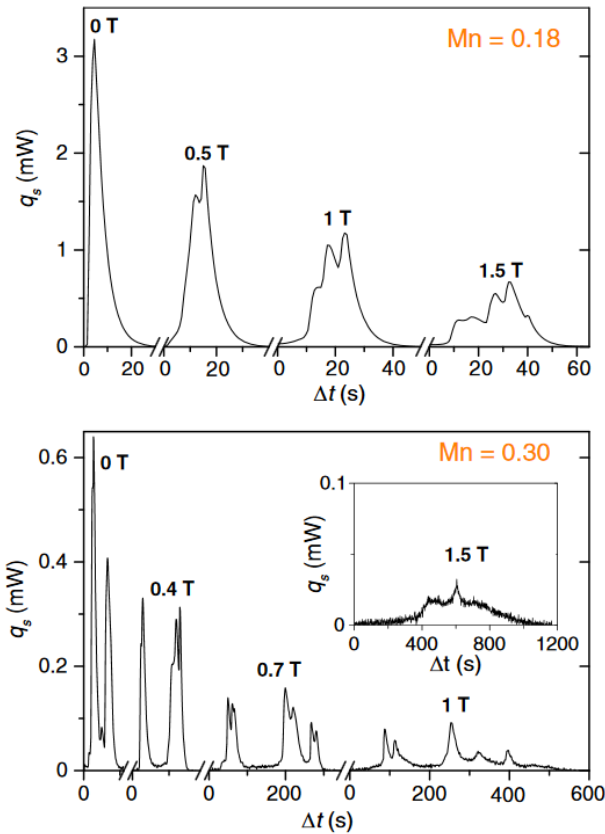


FIGURE 1.24: Flux de chaleur détectés par des mesures calorimétriques effectuées, lors du chauffage, sur $\text{LaFe}_{11.60}\text{Mn}_{0.18}\text{Si}_{1.22}\text{H}_{1.65}$ et $\text{LaFe}_{11.41}\text{Mn}_{0.30}\text{Si}_{1.29}\text{H}_{1.65}$ à un taux de rampe de température de $1 \sim \text{mKmin}^{-1}$. Figure extraite de Piazzai et *al.*,(2017) [88].

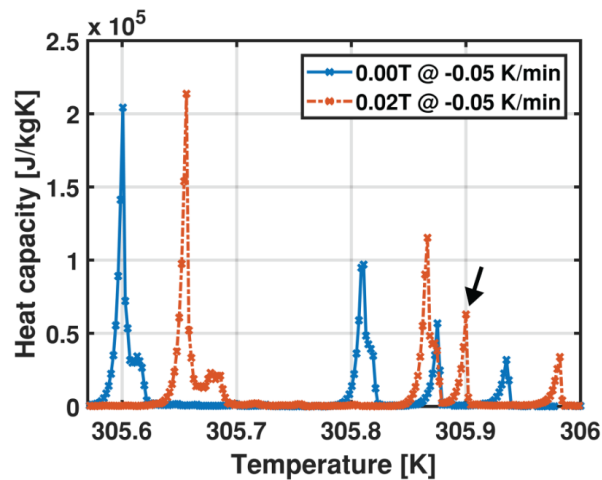


FIGURE 1.25: La capacité thermique du composé $\text{La}(\text{Fe}_{11.47}\text{Si}_{1.28}\text{Mn}_{0.25})\text{-H}_{1.65}$ obtenue par une expérience DSC lors du refroidissement, à une rampe de température de 0.05 K/min sans champ appliqué (bleu) et un faible champ magnétique (orange). Figure extraite de Erbesdobler et *al.*,(2020) [90].

1.4.3 Recalescence et antirecalescence

Définition

Un autre phénomène exotique appelé «recalcescence» caractérisé par une élévation de la

température lors du refroidissement de l'échantillon et "anti-recalescence" caractérisé par un refroidissement lors du chauffage. Nous présentons ce phénomène sur la figure Fig. 1.26 par un schéma température-temps.

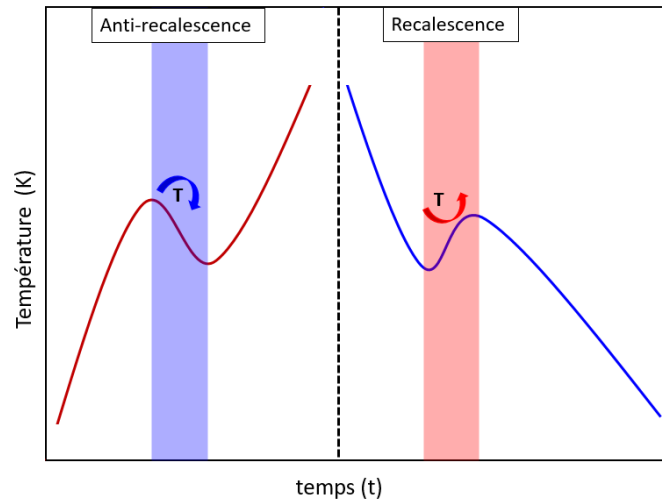


FIGURE 1.26: Schéma représentatif de la dépendance température-temps de la recalcescence et l'anti-recalcescence.

Origines rapportées dans littérature ?

La recalcescence est observée depuis longtemps ; l'exemple le plus courant qui illustre ce phénomène est la transition eau-glace [86]. D'autres exemples ont été rapportés aussi lors de la solidification de certains composés métalliques [234, 235]. L'origine de ce phénomène repose sur un dégagement soudain de chaleur latente. Il peut également se produire aux transitions magnétiques, par exemple dans le cas du fer rapporté à la fin du XIXe siècle [236]. Les travaux de Bag et *al* (2016) rapportent l'effet de recalcescence à travers la transition anti-ferromagnétique de premier ordre (AFM)-ferromagnétique (FM) dans un alliage intermétallique HfFe₂ dopé Ta [47, 93].

Quant à l'antirecalcescence, elle est beaucoup moins rapportée, néanmoins elle a également été observée. Les mesures calorimétriques sur les Lanthanides ont révélé la présence de ce phénomène, une recalcescence et une anti-recalcescence ont été observées dans le dysprosium et l'erbium [250, 46]. Ils attribuent l'origine de ce phénomène aux impuretés et à l'énergie magnétoélastique. En effet, les impuretés produisent des champs de déformation dans le réseau cristallin à l'interface des phases magnétiques, cela aura pour conséquence une montée de l'énergie élastique. Cette énergie retarde la transition ce qui entraîne la recalcescence et l'anti-recalcescence.

La présence des deux phénomènes a été également observée dans les composés La-(Fe,Co,Mn)-Si [48]. En effet, ils ont suggéré que les défauts sont des sites de nucléation et que si l'énergie du système dépasse la barrière énergétique locale de ces sites, une recalcescence ou anti-recalcescence peut se produire pour garder l'équilibre thermodynamique. Cette analyse était étayée par les résultats de F.Guillou et al.,(2019) sur le composé (Mn,Fe)₂(P,Si), où la recalcescence a été observée à la première transition magnétique [259]. Il suggèrent que la libération de contraintes magnétoélastiques par des microfissurations sont impliqués [91], et la force motrice la plus probable est un dépassement en "rafale" des contraintes entourant les sites de nucléation de la phase ferromagnétique.

Plusieurs interprétations ont été proposées pour tenter de mieux comprendre l'origine de ces phénomènes. L'effet déclencheur peut être lié à (i) la microstructure notamment aux défauts et les phases secondaire (ii) à la dynamique des processus de nucléation et de croissance (iii) l'énergie élastique et la différence au niveau de la structure entre les phases ...

Un autre point très important à prendre en compte c'est la technique de mesure. En effet la résolution de la mesure change d'un appareil à un autre, et la rampe de température s'est avérée être un paramètre très important pour contrôler la résolution de ces phénomènes.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Les caractérisations expérimentales de nos matériaux, ont été réalisées par plusieurs techniques et méthodes d'analyses, notamment la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie électronique à balayage (MEB), la relaxation semi-adiabatique et les mesures magnétiques (PPMS, SQUID). Les mesures de la DSC ont été réalisées par F.Guillou, et les analyses par (MEB-EDS) ont été réalisées par Xavier Larose au CRISMAT.

Dans ce chapitre, nous présentons ces différentes techniques utilisés tout au long de la thèse.

2.1 Mesure des propriétés magnétiques

La caractérisation des propriétés magnétiques est une démarche primordiale pour remonter aux propriétés magnétocaloriques, ou tout simplement magnétiques de nos matériaux. Les échantillons étudiés ont été caractérisés en utilisant les deux dispositifs de mesure suivants : PPMS (Physical Property Measurement System) et le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) du modèle MPMS (Magnetic Property Measurements System). Toutes les mesures ont été réalisées au CRISMAT.

- Le système PPMS est un instrument de mesure permettant la caractérisation de différentes propriétés physiques telles que la capacité thermique, l'aimantation et les propriétés de transport électrique et thermique (comme l'effet Hall et l'effet Seebeck), à l'aide de différents inserts de mesure ou porte-échantillons. C'est une plateforme à température et champ magnétique variables, conçue pour effectuer une variété de mesures automatisées. Il est possible d'effectuer des mesures sur une plage de température de 1.9 K à 400 K, et sous champ magnétique jusqu'à ± 14 Tesla, avec une sensibilité de signal de $\sim 10^{-5}$ emu (DC) pour les mesures magnétiques. La valeur du champ magnétique maximal varie d'un instrument à un autre. Le PPMS a été utilisé pour mesurer l'aimantation et la capacité thermique de nos échantillons (la mesure de la capacité thermique par le PPMS est discutée dans la section 2) [107];
- Le magnétomètre à SQUID est un instrument de mesure exclusivement de l'aimantation. La sensibilité maximale de l'instrument est de l'ordre de 10^{-8} emu. Nous avons utilisé le SQUID pour des mesures complémentaires, ou pour s'assurer que certains de nos échantillon ne sont pas magnétiques [107].

2.1.1 Procédures de mesure

L'échantillon est placé dans une paille en plastique, ensuite l'ensemble est monté sur une canne. Cette dernière est ensuite insérée dans le système de détection de l'appareil. Avant chaque mesure, une procédure de centrage de l'échantillon dans l'environnement de mesure est effectuée. Nous utilisons généralement la commande de centrage DC.

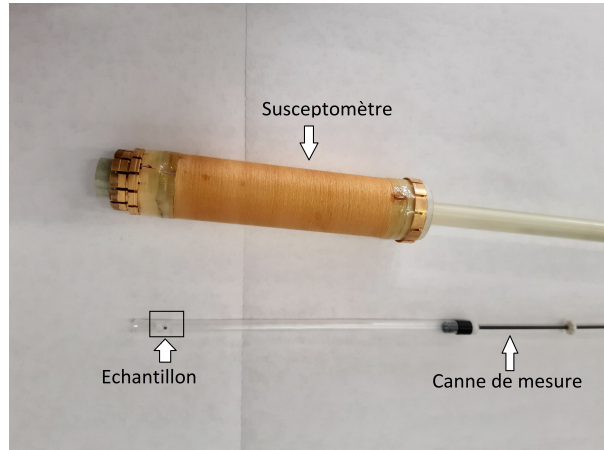


FIGURE 2.1: Susceptomètre permettant de mesurer l'aimantation et la susceptibilité dynamique dans le PPMS, et un exemple d'échantillon placé au bout d'une paille en plastique et qui est ensuite placée au bout de la canne de mesure.

Les mesures magnétiques sont réalisées avec le mode de configuration de type ACMS (AC Measurement System "en anglais"). Les mesures sont effectuées en mode séquence, avec les commandes de mesure incluses dans le fichier de séquence. Dans ce dernier, les conditions de mesures sont fournies, notamment (i) la température et le champ magnétique de mesure, (ii) la vitesse d'installation de la température dT/dt , (iii) la vitesse de balayage en champ magnétique dH/dt , (iv) le temps de pause après l'installation du champ magnétique $H(t_{pause})$, et (v) le temps de pause après l'installation de la température $T(t_{pause})$.

2.1.2 Mesure d'aimantation isochamp et isotherme (PPMS, QD)

Deux types de mesures ont été principalement réalisées pendant cette thèse : l'aimantation isotherme $M(H)$ et isochamp $M(T)$, il s'agit de la variation de l'aimantation en fonction du champ à température constante, et en fonction de la température à champ constant, respectivement. Pour les $M(T)$; les mesures sont réalisées préférentiellement en balayage avec une variation continue de température (sweep), au maximum de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Diverses mesures peuvent être envisagées : (i) Zero field cooled warming (ZFCW) : l'échantillon est amené à la température de mesure en champ magnétique nul, puis la mesure s'effectue en chauffage après une application du champ, et (ii) field cooled warming (FCW) : la mesure s'effectue en chauffage après refroidissement sous champ.

Ces mesures nous permettent de caractériser les propriétés magnétiques, telles que l'aimantation à saturation, le type de transition magnétique, l'hystérésis thermique (en mesurant $M(T)$ en chauffage et en refroidissement), et l'hystérésis magnétique (en mesurant $M(H)$ en aimantation "up" et en désaimantation "down").

Pour ce faire, les paramètres expérimentaux utilisés pour les deux types de mesures sont donnés dans le tableau Tab. 2.1.

Conditions expérimentales	δH [Oe]	δT [K]	dH/dt [Oe/sec]	dT/dt [K/min]	$T(t_{pause})$ [sec]	$H(t_{pause})$ [sec]
M(T)	-	0.1	-	0.1	-	120
M(H)	500	-	25	-	120	-

TABLE 2.1: Conditions expérimentales typiques utilisées pour les mesures d'aimantation isotherme et isochose sur le (PPMS,QD). Les paramètres δH et δT représentent les incréments en champ et en température, respectivement.

Quelques mesures sur le SQUID ont été réalisées, en respectant les mêmes conditions de mesure.

Des mesures d'aimantations isochose M(T) et isothermes M(H) ont été réalisées sur un composé de la famille des $La(Fe,Si,Co)_{13}$ caractérisé par une TPO, en utilisant les conditions de mesure présentées dans le tableau Tab.2.1 sur le (PPMS,QD). La reproductibilité a été investiguée. Les aimantations isothermes ont été mesurées à 208 K et 212 K sous champ magnétique jusqu'à 2 T, suivant deux cycles d'aimantation "up" et désaimantation "down". Les aimantations isochose ont été mesurées sous champ magnétique de ~ 100 Oe, dans un intervalle de température compris entre 204.5 K et 209 K, suivant trois cycles de chauffage et en refroidissement. Les courbes enregistrées sont présentées sur les figures Fig.2.2 (a) et Fig.2.2 (b).

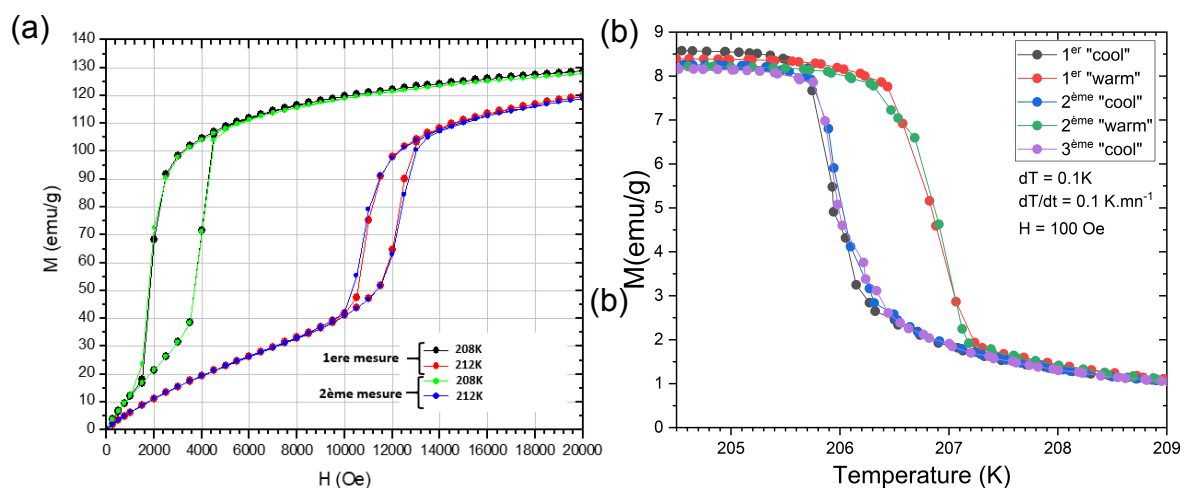


FIGURE 2.2: Deux mesures d'aimantation isotherme à 208 K et 212 K mesurées en "up" et en "down" de 0 à 2 T (a). Aimantation isochose mesurée en refroidissement et en chauffage sous champ magnétique de ~ 100 Oe (b).

A partir de ces deux mesures, nous notons que la reproductibilité des M(H) et M(T) est satisfaisante.

2.2 Caractérisation thermique

Les méthodes calorimétriques permettent de mesurer le flux de chaleur, la température de l'échantillon, et de déterminer les variations d'entropie. Deux types de calorimètre ont été utilisés au cours de la thèse, et se distinguent comme suit :

- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : consiste en la mesure du flux thermique entre l'échantillon et la source thermique, en fonction de champ magnétique ou de température.
- Méthode semi-adiabatique : il s'agit d'apporter un flux de chaleur sous forme de créneau et de mesurer la variation de température de l'échantillon. Nous avons utilisé le dispositif développé par Quantum Design (PPMS). Toutes les mesures ont été réalisées au sein du CRISMAT.

L'étude des propriétés thermiques de certains de nos échantillons a été réalisée par deux types de DSC : DSC à cellules Peltier et DSC commerciale (mesures réalisées par F.Guillou).

2.2.1 Méthode de relaxation semi-adiabatique

La caractérisation de la capacité thermique des solides peut fournir des informations considérables sur les propriétés thermique, électroniques et la réponse du réseau cristallin et même magnétiques des matériaux.

2.2.1.1 Dispositif de mesure

La mesure de la capacité thermique est réalisée à l'aide d'une option spécifique basée sur une méthode de relaxation semi-adiabatique, à l'aide d'un dispositif de mesure appelé "puck". Ce dernier se compose des éléments suivants : les fils de connexion formant un lien thermique avec le bain, un porte échantillon (en saphir) de dimensions 3 mm x 3 mm, un appareil de chauffage et un thermomètre attachés à la plateforme, un capot pour réduire les fuites radiatives. L'échantillon est souvent collé sur la plateforme par une couche de graisse. La figure Fig. 2.3 représente un schéma de l'ensemble du dispositif.

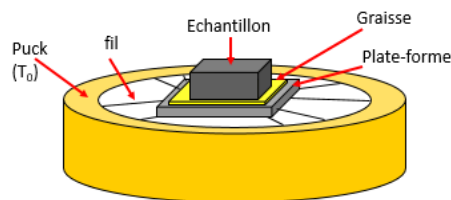


FIGURE 2.3: Illustration du dispositif de mesure de la capacité thermique appelé "puck" comprenant le cadre du puck : représente le porte échantillon, il est composé d'une plateforme, des fils, et un thermomètre dans l'autre face de la plateforme.

Il existe deux types de puck, le vertical et l'horizontal, présentés sur la figure Fig. 2.4. Le puck "vertical" est plus adapté aux mesures dans des champs magnétiques non nuls, pour deux raisons principales : (i) le champ magnétique est dans le plan de l'échantillon ce qui assure un petit effet démagnétisant ; (ii) l'échantillon se situe dans une zone de champ constant qui évite qu'une force magnétique ne s'exerce sur l'échantillon [249].

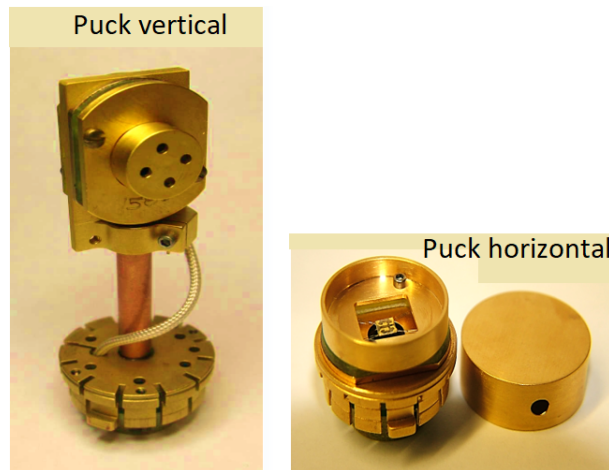


FIGURE 2.4: Présentation des deux dispositifs de mesure de la capacité thermique "puck horizontal" (figure à droite) et puck vertical (figure à gauche).

2.2.1.2 Principes généraux de la méthode de relaxation

Le principe de mesure par la méthode de relaxation semi-adiabatique repose sur l'application d'une courte impulsion de chaleur pour atteindre un δT_{rise} à puissance constante. L'échantillon retourne alors vers la température T_0 via une fuite thermique calibrée notée K . La réponse thermique de l'échantillon est déduite par le temps τ mis par l'échantillon afin de revenir à sa température initiale T_0 .

La réponse thermique de l'échantillon est sous forme d'une courbe exponentielle montante lors du chauffage quand la puissance P est non nulle $P \neq 0$, et une courbe descendante lors du refroidissement à $P=0$. Par conséquent, la capacité thermique est extraite à partir de ces courbes exponentielles via des modèles d'analyses intégrés dans le logiciel QD (MultiVu).

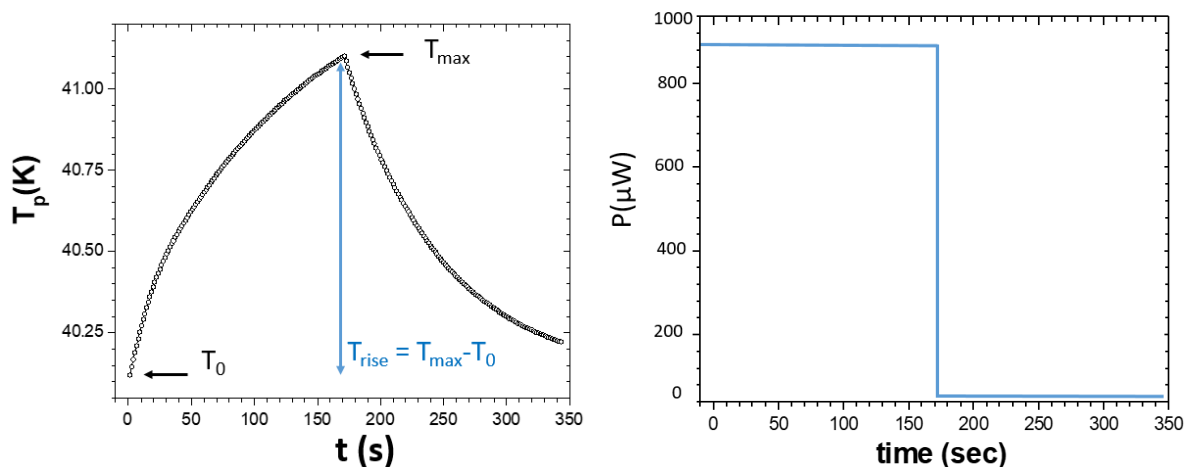


FIGURE 2.5: Représentation de la trace $T(t)$ d'une mesure de relaxation (à gauche) et la puissance (à droite).

Avant chaque mesure de la C_p , il est nécessaire d'enregistrer le background que nous dénommons "addenda" de l'ensemble plateforme et la graisse uniquement ($C_{add} = C_{graisse} + C_{plateforme}$). Ensuite, la mesure de la C_p de l'échantillon sera effectuée en deuxième étape, en soustrayant l'addenda. Dans le cadre de cette thèse, les mesures de la capacité

thermique (C_p) ont été effectuées sous différents champs magnétiques (allant de 0 jusqu'à 9 T) et sur plusieurs gammes de températures 2 K - 330 K.

Par ailleurs, deux types de graisses sont utilisées : de type Apiezon "N" à des températures comprises entre 2 et 220 K et "H" entre 220 K et 400 K. La graisse de type "N" subit une transition vitreuse qui se traduit par une anomalie sur la courbe de la C_p vers 220 K, et une cristallisation vers 290 K [112]. Pour ces raisons il est impératif de suivre un protocole de mesure afin de minimiser les erreurs qui peuvent altérer les résultats, entre-autres il est important de faire des refroidissements à de lentes vitesses. Par ailleurs, la quantité de graisse doit être suffisante pour assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et la plateforme, et la hauteur de l'échantillon doit être limitée pour éviter l'apparition d'un gradient de température à l'intérieur de celui-ci et une relaxation interne.

2.2.1.3 Modèles d'analyses QD

Dans cette section, nous présentons les deux modèles thermodynamiques intégrés dans le système pour extraire la capacité thermique de l'échantillon.

Modèle 1τ :

Le modèle 1τ repose sur le fait de considérer que la température de la plateforme T_p est équivalente à celle de l'échantillon T_s : $T_s = T_p$. La figure Fig. 2.6 représente un schéma de l'environnement de mesure de la capacité thermique du modèle 1τ .

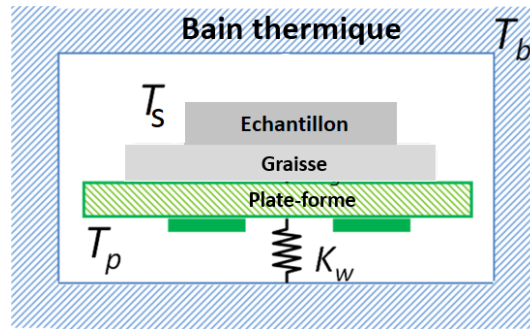


FIGURE 2.6: Illustration de l'environnement de mesure de la capacité thermique du modèle 1τ : T_p la température de l'échantillon et de la plateforme ; T_b la température du bain thermique ; et K_w la conductance thermique des fils.

L'équation de bilan thermique correspondante est donnée comme suit :

$$C_{total} \frac{dT(t)}{dt} = P(t) - K_w(T(t) - T_b) \quad \text{avec :} \quad T = T_s = T_p \quad (2.1)$$

Où C_{total} représente la capacité thermique totale mesurée de l'ensemble "addenda+échantillon", $P(t)$ la puissance appliquée et K_w est la conductance thermique des fils (w correspond à « wire » en anglais), $T(t)$ est la température en fonction du temps et T_b est la température du bain.

Les solutions de l'équation du bilan thermique lors du chauffage et du refroidissement sont donc données comme suit :

$$T(t) = T_b + \frac{P}{K_w} [1 - e^{-t/\tau}] \quad \text{[Chauffage]} \quad (2.2)$$

$$T(t) = T_b + \frac{P}{K_w} (1 - e^{-t_0/\tau}) e^{-(t-t_0)/\tau} \quad \text{[Refroidissement]} \quad (2.3)$$

t_0 représente le temps de début de la branche de refroidissement, et $\tau = C_{total} / K_w$ est la constante de temps thermique. Le logiciel "MultiVu" utilise la méthode des moindres carrés pour obtenir le meilleur ajustement de la constante de temps thermique et de K_w pour construire le pic de la capacité thermique.

Modèle 2τ :

Une autre méthode qui s'adapte à l'ensemble de la réponse en température d'un calorimètre à impulsion thermique a été développée par Hwang et *al.*, (1997) [113]. Le modèle 2τ repose sur le fait de considérer que la température de la plateforme T_p est différente de celle de l'échantillon T_s . Il convient de noter que ce qui est accessible à la mesure est la T_p , tandis que T_s ne l'est pas.

La figure Fig. 2.7 représente un schéma de l'environnement de mesure de la capacité thermique du modèle 2τ . La réponse temporelle de température $T_p(t)$ est gouvernée par la capacité thermique de l'échantillon et les pertes thermiques. Ainsi, un autre degré de liberté est ajouté au modèle thermique qui rend compte de cette résistance thermique.

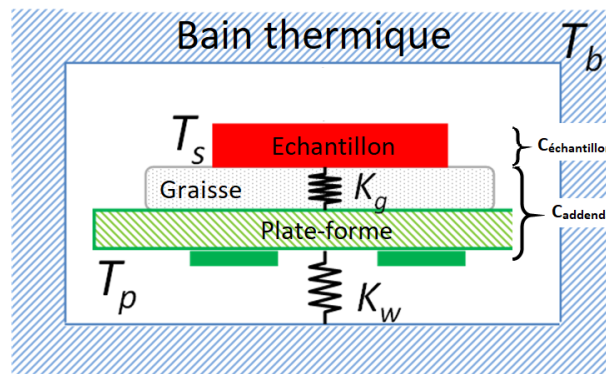


FIGURE 2.7: Illustration de l'environnement de mesure de la capacité thermique par le modèle 2τ , avec " K_g " la conductance thermique de la graisse.

Les équations de flux de chaleur contiennent désormais des paramètres pour $C_{\text{échantillon}}$, C_{addenda} , la conductance thermique de la graisse et K_w . Encore une fois, la solution est adaptée à la réponse mesurée, pour remonter à $C_{\text{échantillon}}$ (C_s), ainsi que tous les autres paramètres. Le bilan thermique devient comme suit :

$$C_s \frac{dT_s(t)}{dt} = -K_g(T_s(t) - T_p(t)) \quad (2.4)$$

$$C_{\text{addenda}} \frac{dT_p(t)}{dt} = P(t) - K_w(T_p(t) - T_b) + K_g(T_s(t) - T_p(t)) \quad (2.5)$$

K_g représente la conductance thermique de la graisse et T_s la température de l'échantillon. Ainsi, la capacité thermique de l'échantillon et de la plateforme sont prises en compte séparément.

Les solutions des équations du bilan thermique lors du chauffage et du refroidissement obtenues sont donc données respectivement comme suit :

$$T_p(t) = T_b + \frac{P}{K_w} \left(1 + \frac{1}{2\beta} \left(\frac{e^{-t/\tau_2}}{\tau_1} - \frac{e^{-t/\tau_1}}{\tau_2} \right) \right) \quad (2.6)$$

$$T_p(t) = T_b + \frac{P}{4\beta K_w} \left(\frac{e^{-(t-t_0)/\tau_1}}{\tau_2} - \frac{e^{-(t-t_0)/\tau_2}}{\tau_1} \right) \left(2 - \frac{1}{\beta} \left(\frac{e^{-t_0/\tau_1}}{\tau_2} - \frac{e^{-t_0/\tau_2}}{\tau_1} \right) \right) \quad (2.7)$$

Où $\tau_1 = 1/(\alpha-\beta)$ et $\tau_2 = 1/(\alpha+\beta)$

Et α et β sont données comme suit :

$$\alpha = \frac{K_w}{2C_p} + \frac{K_g}{2C_p} + \frac{K_g}{2C_s}$$

$$\beta = \frac{\sqrt{(C_p K_g + C_s K_g + C_s K_w)^2 - 4C_p C_s K_w K_g}}{2C_p C_s}$$

Ces expressions peuvent être trouvées dans Suzuki et *al* (2010) [245].

2.2.1.4 Limites de la technique de relaxation semi-adiabatique "standard" (QD-PPMS)

Cette méthode semi-adiabatique suppose la valeur de la capacité thermique constante sur la gamme de température couverte lors du refroidissement et du chauffage. Ainsi, une seule valeur de C_{total} et de K_w est déterminée pour l'ensemble des deux branches de chauffage et de refroidissement. Cette analyse QD "standard" est inappropriée dans le cas des transitions de premier ordre (Lashley et *al* (2003).), pour lesquelles nous notons plusieurs limites : (i) dans le cas des TPO la capacité thermique varie très rapidement avec la température, (ii) la présence de l'hystérésis thermique autour de la transition, impliquant des valeurs de $C_{échantillon}(T)$ différentes en refroidissement et chauffage (iii) dans le cas des TPO impliquant de la chaleur latente à la transition : durant la période de stabilisation en température avant la mesure (généralement une dizaine de minutes), une partie de la chaleur latente peut être absorbée avant le démarrage de l'échauffement, et ne sera pas prise en compte durant la mesure.

2.2.1.5 Méthode d'analyse "SCA-TPO" dans le cas des TPO

Il a été montré par Lashley et *al.*,(2003) qu'il est possible de réaliser une analyse point par point pour chaque instant "t" des données de relaxation, lors du refroidissement dans sa version simple (modèle 1τ). Cette approche a été intégrée dans le système QD pour traiter les TPO. Deux approches similaires à celle de Lashley et *al.*,(2003) ont été développées par Hardy et *al.*,(2009) [244] et Suzuki et *al.*,(2010) [245] en apportant des résultats similaires.

L'analyse de pente à courbe unique "SCA" (Single Curve Slope Analysis), ou "analyse point par point" représente une méthode alternative pour analyser les TPO et remédier aux limitations évoquées précédemment. Elle est basée sur l'application d'une seule impulsion de chaleur permettant de traverser toute la transition (SPM : Single Pulse Method). Pour ce faire, le point de départ de la mesure doit être inférieur à la plage de la TPO, tandis que T_{rise} doit être suffisamment grande pour garantir que T_{fi} soit supérieur à cette plage. Avec une telle impulsion de chaleur réalisée sur une période de temps assez longue, elle nécessite de partir d'une très bonne stabilisation afin de limiter les problèmes de dérive en température. Ensuite utiliser la trace $T(t)$ mesurée dans une analyse de pente à courbe unique "SCA", en employant les équations du modèle de base 1τ (la première hypothèse où $T_s=T_p=T$).

Les étapes de réalisation de la mesure sont décrites comme suit : (i) déterminer l'intervalle de température où s'étend la transition de début à la fin, (ii) assurer la stabilisation de la température de départ T_i juste avant la transition, il est important de choisir la bonne valeur de T_i , car si elle se situe dans l'intervalle de température de transition nous provoquons une transformation partielle magnéto-élastique, par conséquent la chaleur latente apportée est partielle, (iii) appliquer une impulsion de chaleur "échauffement" en traversant tout l'intervalle de transition, puis enregistrer des données, il est à noter que la puissance est indirectement contrôlée par l'intervalle de température choisi T_{rise} (en pourcentage) et le temps de la mesure, (iv) analyse "point par point" des branches montante et descendante séparément. Cette analyse est décrite par l'équation suivante :

$$C_s(t) \approx \frac{P_{heat}(t) - K_w[T(t), T_b]}{(dT/dt)(T)} - C_{add}(T) \quad (2.8)$$

Sur la figure Fig. 2.8(a) nous présentons un exemple de trace $T(t)$ obtenue en utilisant cette méthode, ou nous montrons que le phénomène d'hystérésis est mis en évidence. La figure Fig. 2.8(b) représente les capacités thermiques $C(T)$ obtenues à partir de l'analyse "SCA" de la trace $T(t)$ des branches montante "warm" et descendante "cool", et la $C(T)$ mesurée par (QD, standard) 2τ . Nous constatons que la détermination de la chaleur latente avec l'analyse "SCA" est meilleure, comme en témoigne l'écart de valeurs de C entre QD et "SCA". Finalement, c'est une méthode qui est assez fiable pour une bonne estimation du pic de la capacité thermique dans le cas des TPO, ainsi, elle représente la méthode la plus utilisée tout au long de la thèse.

La méthode "SCA-TPO" est considérée comme complémentaire de la mesure QD habituelle. En effet, elle est bien adaptée aux TPO, fournit une meilleure estimation des pics de $C(T)$ en chauffage et en refroidissement, permet de sonder correctement les pics très étroits (de moins de 1K de largeur), ce qui permet d'avoir accès à plus de détails dans l'analyse.

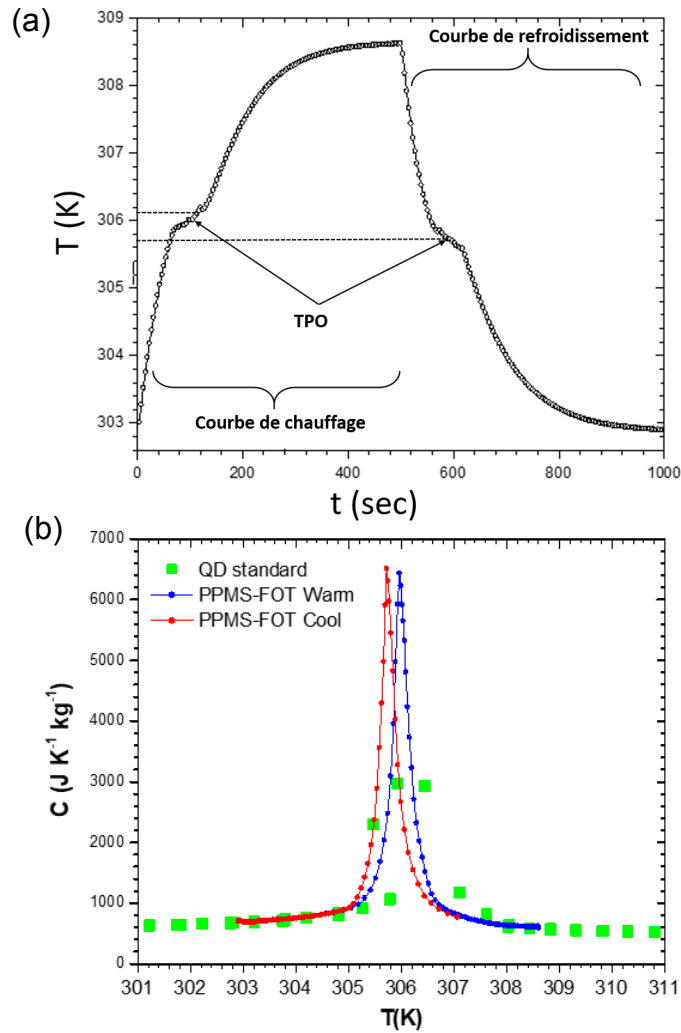


FIGURE 2.8: (a) Présentation de la trace $T(t)$ réalisée par la méthode "SPM", faite pour un de nos échantillons représentant une TPO, nous indiquons les zones de transition sur les deux courbes sous les deux régimes : chauffage et refroidissement, (b) présentation des pics de la capacité thermique obtenus à partir de la méthode d'analyse "SCA" de la trace $T(t)$. Les carrés pleins en vert représentent les points de mesure enregistrés par la méthode standard "QD" en chauffage et les pics en bleu et en rouge (chauffage et refroidissement respectivement) sont obtenus par "SCA".

2.2.1.6 Limites de la méthode "SCA-TPO"

Malgré la performance de la méthode "SCA-TPO", elle présente plusieurs limitations que nous notons comme suit :

- La méthode "SPM" se base sur l'hypothèse où $T_s = T_p = T$, dans certains cas cette approximation peut être problématique. Dans le cas des TPO la puissance appliquée est importante, cela peut impliquer un petit écart de température entre la plateforme et l'échantillon (la plateforme s'échauffera plus vite que l'échantillon).
- L'application d'une grande impulsion de chaleur sur un temps court peut impliquer un grand écart de température entre T_b et T_p ($T_p \gg T_b$).
- Dans le cas des TPO présentant des tendances inversées (recalescence et anti-recalescence) et des transitions de type saccadé (voir §1 section 4.2 et 4.3), cette méthode ne peut être valable. En effet, le long de chaque régime de transition ($P=0$ et

$P \neq 0$), la réponse thermique en fonction de temps de mesure présente une moyenne négative $\langle dT_p/dt \rangle$ lors du chauffage et positive lors du refroidissement, ce qui conduit à des valeurs de capacités thermiques négatives "non physiques", comme illustré sur la figure Fig.2.9.

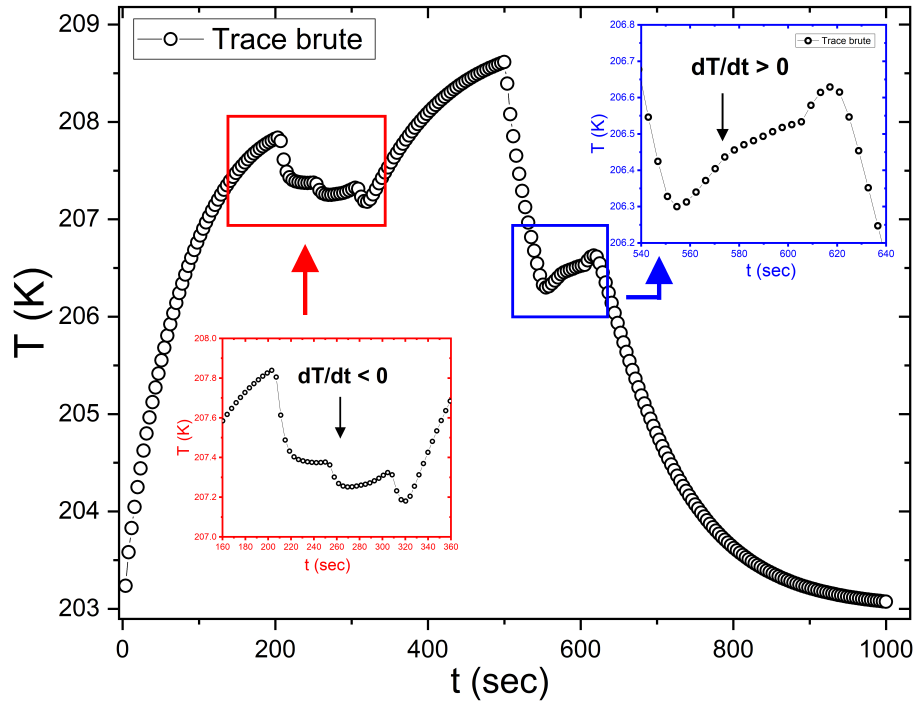


FIGURE 2.9: (a) Exemple de trace $T(t)$ du composé LaFeSiCo réalisée par la méthode "SPM", présentant la recalescence/anti-recalescence et des transitions de type saccadé, nous indiquons les zones de transition sur les deux courbes sous les deux régimes : chauffage et refroidissement.

2.2.1.7 Corrections

L'utilisation d'un incrément de température important le long des impulsions thermiques, implique les deux principales problématiques suivantes : premièrement, des décalages importants de température entre la plateforme et l'échantillon (T_p et T_s) par rapport au bain (T_b), donc un gradient de température le long des fils qu'il faut prendre en compte [245] ; deuxièmement, les fuites radiatives émergeant entre la surface de l'échantillon et le capot métallique ne sont pas négligeables. Pour contourner ces problèmes, il est impératif de retourner sur les équations thermodynamiques de ce système de mesure. Dans un premier temps nous apportons quelques corrections sur le terme K_w et les fuites radiatives, que nous présentons respectivement ci-dessous :

– Correction du terme K_w :

Avec des décalages en températures importants entre la plateforme de l'échantillon et celle du bain, il y a un gradient de température le long des fils qui ne peut pas être négligé [245]. Sur la figure Fig. 2.10 nous représentons schématiquement les paramètres qui régissent la variation du terme K_w .

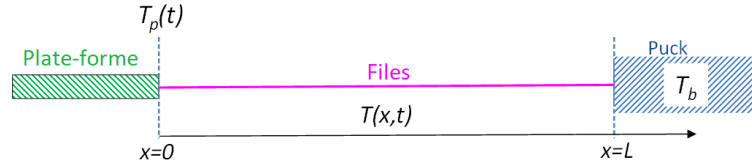


FIGURE 2.10: Présentation des différents paramètres directement liés à la conductance thermique K_w . $T_p(t)$ et T_b représente la température de la plateforme et du bain thermique respectivement, $T(x,t)$ la variation de la température tout en long du fil en fonction de x .

Dans le cas d'une petite impulsion de chaleur, nous pouvons raisonnablement supposer une conduction homogène impliquant un terme K_w simple. La conductance K_w est liée à la conductivité k_w via la relation $K_w = 8k_w(S/L)$, où L et S sont respectivement la longueur et la section de chaque fil. Dans l'analyse standard, nous pouvons considérer :

$$P_{cond} = -K_w(T_p - T_b) \quad \text{avec} \quad K_w \sim K_w(T_b) \quad (2.9)$$

Pour une conduction inhomogène (changement de k_w local le long du fil) cette équation doit être remplacée par :

$$P = K_{eff}(T_b - T_p) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{K_{eff}} = \int_0^L \frac{dx}{8Sk_w(x)} \quad (2.10)$$

La dépendance en x de k_w est en fait une fonction de la température T . Sur la plage limitée de température utilisée le long de l'impulsion, nous pouvons considérer une dépendance linéaire $k_w(T) = a + bT$, comme montré sur la figure Fig.2.11.

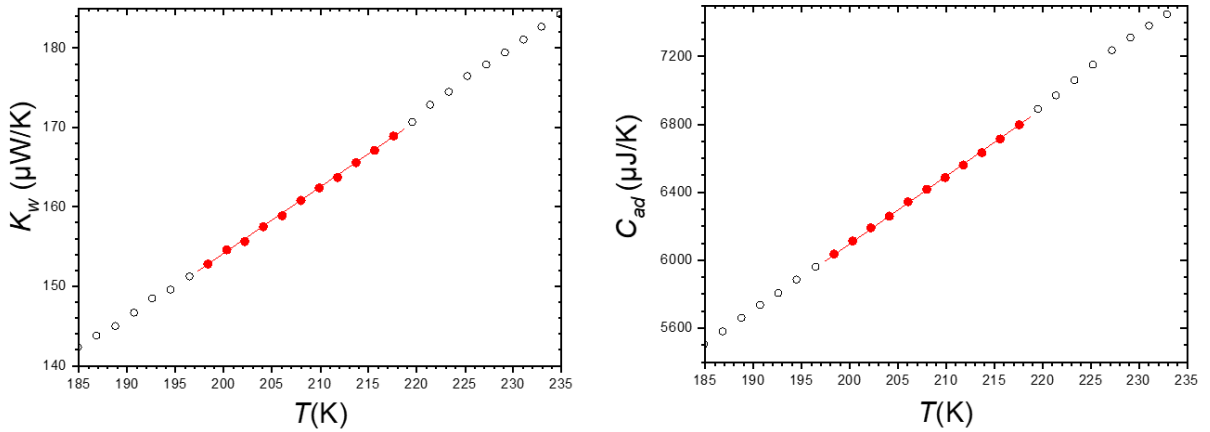


FIGURE 2.11: Déterminations expérimentales de $K_w(T)$ et $C_{ad}(T)$ extraits des données de mesures. Les données en rouge montrent la plage des impulsions, sur laquelle des ajustements linéaires peuvent être appliqués.

Expérimentalement, nous accédons à la conductance K_w dans les données de mesures de l'ensemble (plateforme+graisse) : $K_w(T) = 8k_w(T)(s/L) = 8(a+bT)(s/L) = A+BT$. Considérons un profil linéaire de T le long du fil (une approximation raisonnable, même si la solution exacte est plus complexe), nous pouvons considérer que : $T(x) \approx T_p - (T_p - T_b)/(x/L)$. Cela conduit à :

$$\frac{1}{K_{eff}} \approx \frac{1}{8s} \int_0^L \frac{dx}{a + b[T_p - (T_p - T_b)/(x/L)]} \quad (2.11)$$

Pour arriver finalement à l'expression :

$$P_{cond} \approx -\frac{B(T_p - T_b)}{\ln \frac{A+BT_p}{A+BT_b}}(T_p - T_b) \quad (2.12)$$

Cette relation est assez différente de celle du cas homogène, c'est-à-dire $P_{cond} \approx -(A+BT_b)(T_p - T_b)$.

– **Correction des fuites radiatives :**

Toujours en raison de la taille de l'incrément de température, la différence entre T_s et T_b peut devenir suffisamment importante pour générer un terme radiatif non négligeable à haute température. Le terme radiatif entre la surface externe de l'échantillon S (à la température T_s) et la surface métallique du capot de protection (à la température T_b) est donné par l'expression :

$$P_{rad} = -\sigma_T S \epsilon_s (T_s^4 - T_b^4) \quad (2.13)$$

où σ_T est la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$), S la surface radiative de l'échantillon et ϵ_s son émissivité infrarouge. Considérant que la différence de température reste modérée, c'est-à-dire $(T_s - T_b)/T_b \ll 1$, nous pouvons utiliser la relation :

$$P_{rad} \approx -4\sigma_T S \epsilon_s (T_s - T_b) T_b^3 \quad (2.14)$$

– **Correction du terme K_g :**

A partir des équations Eq.(2.4) et Eq.(2.5), $T_s(t)$ est donnée par :

$$T_s(t) = \frac{K_g T_p(t) + 4\sigma_T S \epsilon_s T_b^4 - P_L(t)}{(K_g + 4S\sigma_T \epsilon_s T_b^3)} \quad (2.15)$$

Puisque les corrections radiatives sont minimales, il est possible d'utiliser l'approximation : $T_s(t) \approx T_p(t) - [P_L(t)/K_g]$, où K_g est la conductance thermique de la couche de graisse à la température de transition. Il s'avère que ce paramètre peut être évalué à partir de l'analyse standard 2τ effectuée en dehors de la région de la TPO. Dans ce cas, les profils $T_p(t)$ sont ajustés à une expression double exponentielle donnant les constantes de temps τ_1 et τ_2 ($\ll \tau_1$). Dans le cadre du modèle de Hwang et *al.*, (1997) [113] (dont les principaux résultats sont résumés dans [245]), K_g peut être dérivé de τ_1 et τ_2 (à partir des équations Eq.(2.6) et Eq.(2.7)), combinés aux valeurs de C_{ad} et K_w obtenues à partir des données de mesure (plateforme + graisse) enregistrées avant celle de l'échantillon :

$$K_g = \frac{C_{ad}}{(\tau_1 \tau_2)} \left((\tau_1 + \tau_2) - \frac{C_{ad}}{K_w} \right) - K_w \quad (2.16)$$

La figure Fig.2.12 montre la dépendance en température de $K_g(T)$ obtenue par l'Eq.(2.16).

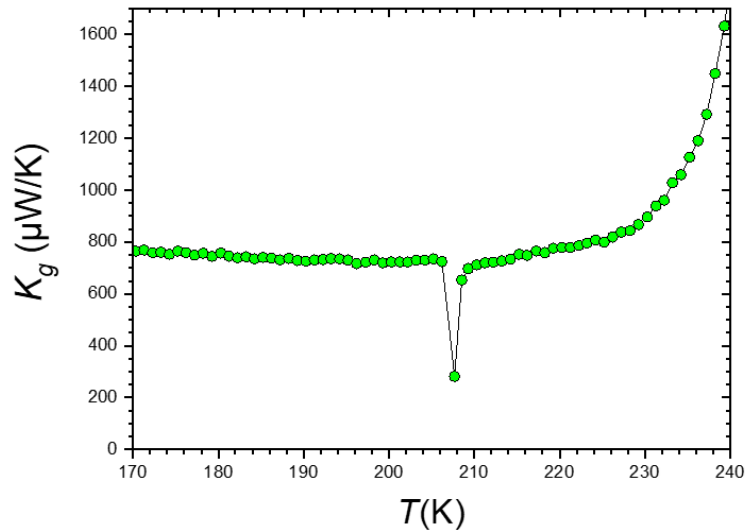


FIGURE 2.12: Conductance thermique de la couche de graisse à l'interface échantillon/plateforme, obtenue de l'Eq.(2.16).

L'anomalie située à proximité de la température TPO sur la figure Fig.2.12 est hors de la plage de validité de cette approche. En pratique, une estimation raisonnable de K_g à T_{tr} peut être facilement estimée par des extrapolations de chaque côté du régime transitoire. Ce faisant, K_g est estimé à $735 \mu\text{W/K}$.

Soulignons la forte augmentation de K_g à l'approche de 240 K, qui est une propriété intrinsèque d'Apiezon N (transition vitreuse). La valeur typique de K_g pour une même couche de graisse est augmentée d'un facteur d'environ 50 autour de la température ambiante. Il est clair qu'en dessous de 240 K (comme c'est le cas dans la présente expérience) la valeur K_g plutôt faible induit un décalage temporel considérable qui n'est pas favorable pour étudier les caractéristiques dynamiques de la transition.

2.2.2 Differential Scanning Calorimeter "DSC"

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) représente un des dispositifs expérimentaux les plus utilisés pour mesurer d'une manière directe le flux thermique et la chaleur latente. C'est une technique très adaptée pour la caractérisation des matériaux magnéto-caloriques. D'une manière générale, nous pouvons distinguer deux types de méthodes d'acquisition de DSC : (i) DSC à flux de chaleur et (ii) DSC à compensation de puissance.

– DSC à compensation de puissance "double furnace"

Dans cette méthode, l'échantillon et la référence sont placés dans deux micro-fours identiques et séparés, dans la même enceinte thermique. La DSC à compensation de puissance permet de mesurer directement la variation du flux de chaleur de l'échantillon. Le changement de température de l'échantillon est contrôlé et directement mesuré. En effet, selon la réponse thermique des échantillons (endothermique ou exothermique), il en résulte une différence de température entre le micro-four accueillant l'échantillon et le micro-four contenant la référence. Par conséquent, le système compense plus ou moins le débit de chaleur (l'écart d'énergie thermique) dû à la réaction, en augmentant ou en diminuant une puissance de chauffage supplémentaire du micro-four lié à l'échantillon. L'intégrale en temps sur la puissance de chauffage de compensation est proportionnelle à la chaleur qui a

été consommée ou libérée dans l'échantillon. La figure fig.2.13 représente une illustration sur le fonctionnement de la DSC à compensation de puissance.

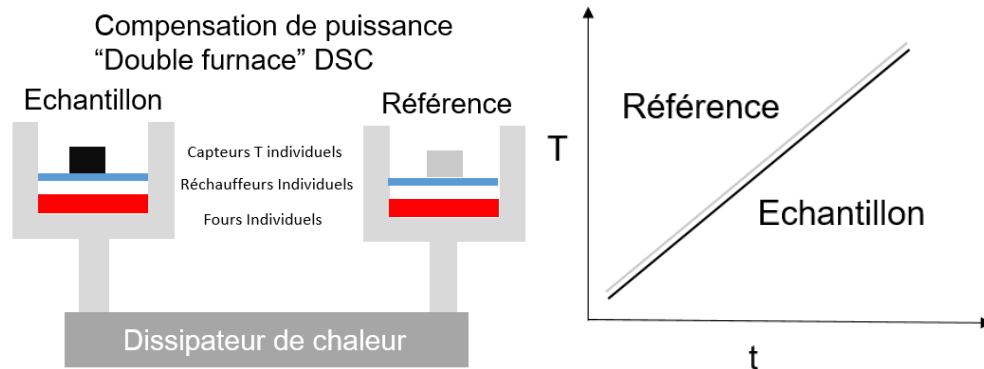


FIGURE 2.13: Schéma représentatif du principe de fonctionnement de la DSC à compensation de puissance.

– DSC à flux de chaleur "single furnace"

La DSC à flux de chaleur à four unique représente un autre type de DSC. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets séparés dans un même four. La différence de température ΔT entre l'échantillon et la référence est mesurée, ensuite le flux de chaleur peut être dérivé à partir de ΔT . La différence du flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température, indique directement la puissance thermique fournie. La figure Fig. 2.14 représente une illustration sur le fonctionnement de la DSC à flux de chaleur.

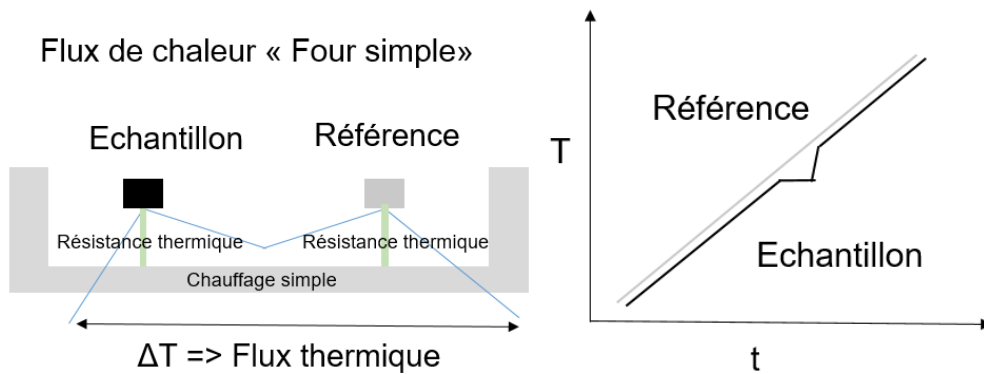


FIGURE 2.14: Schéma présentatif du principe de fonctionnement de la DSC à flux de chaleur.

2.2.2.1 DSC à cellules Peltier

Dans les calorimètres cités précédemment, le flux de chaleur est déterminé par la mesure du courant de chaleur établi entre un échantillon et un bain (isotherme) [117, 118, 119]. Le calorimètre à cellules Peltier représente une autre catégorie de DSC, permettant une mesure directe des flux de chaleur de l'échantillon, et qui est particulièrement adaptée à la mesure des effets thermiques des matériaux magnétocaloriques [115, 116].

Généralement il y a deux classes de calorimètres à cellules Peltier :

1. La première est basée sur l'utilisation de la cellule Peltier comme capteur "passif" [115, 116], c'est-à-dire l'exploiter uniquement pour la compensation thermique. Elle s'active quand elle détecte une différence de température entre l'échantillon et le bain thermique [117, 118, 257, 258, 122]. La mesure est considérée isotherme uniquement à des champs magnétiques très faibles.
2. La deuxième consiste en l'utilisation "active" de la cellule, c'est-à-dire l'utiliser comme un capteur thermique, dès qu'une différence de température entre l'échantillon et le bain thermique est détectée par effet Seebeck d'une part, et une source du flux de chaleur par effet Peltier d'autre part. La mesure peut être considérée comme isotherme à des valeurs de champs magnétiques modestes [115, 123].

La première catégorie est généralement considérée comme étant raisonnablement précise dans la détermination à la fois de la capacité thermique, et des données de chaleur latente à de faibles rampes de températures ($\sim 0.1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) [123, 124, 125, 126, 6]. Elle permet d'avoir plus de résolution sur la structure des pics de la capacité thermique. Pour toutes ces raisons, ce type de DSC a été utilisé pour caractériser la capacité thermique de certains de nos échantillons. Le dispositif de mesure utilisé pour nos caractérisations est présenté sur la figure Fig. 2.15.

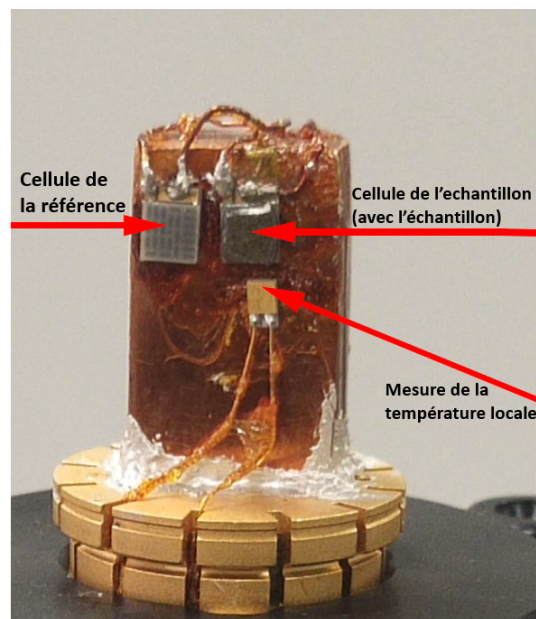


FIGURE 2.15: Le dispositif de mesure à cellules Peltier disposé au laboratoire PCMS.

Dans ce cas, le module Peltier sert uniquement de capteur du flux de chaleur, différent des DSC Peltier utilisées par Nielsen et *al.*,(2015), Porcari et *al.*,(2012) et Lluís Mañosa et *al.*,(1996) [6, 126, 124]. Toutes nos mesures via cette technique ont été réalisées sous un vide poussé, et rampe de température est imposée par le cryostat QD.

2.2.2.2 DSC commerciale 2500 (mode T_{zero})

La DSC commerciale utilisée dans le cadre de cette thèse (catégorie : *TA DSC-2500*) fonctionne en utilisant un gaz d'échange, à pression atmosphérique et des rampes thermiques linéaires. Il s'agit d'une DSC à four unique, c'est-à-dire il n'y a pas de compensation

de la puissance de chauffe. Dans la majorité des DSC, il est connu qu'il y a un retard thermique entre la température de l'échantillon mesurée et la température programmée. En effet, la chaleur doit traverser une barrière pour atteindre l'échantillon. La DSC commerciale est conçue pour corriger ce décalage automatiquement, en introduisant un capteur "T_{zero}", d'où son appellation.

C'est une DSC performante pour enregistrer la chaleur latente avec une précision d'enthalpie de $\pm 0,04$ % [219]. L'utilisation de ce type de DSC permet de suivre l'évolution directe de la température de l'échantillon en fonction de la température de consigne, et de caractériser les phénomènes de recalescence et anti-recalescence.

2.2.2.3 Limites de la technique DSC

La DSC commerciale ne fournit pas suffisamment de précision dans le cas de mesure de la capacité thermique, contrairement à la DSC à cellule Peltier. La capacité thermique maximale et la largeur à mi-hauteur sont susceptibles d'être influencées par la thermalisation de l'échantillon, qui elle-même dépend de la vitesse de chauffage (refroidissement) et de l'interface échantillon-cryostat.

2.3 Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse et de caractérisation des matériaux en chimie du solide. Elle est utilisée pour générer des images topographiques de surface d'un échantillon à un niveau microscopique. Pour ce faire, un faisceau incident d'électrons de haute énergie balaie la surface du matériau, l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère différents rayonnements, notamment secondaires et rétrodiffusés [128, 129], et sont discutés plus en détail ci-dessous.

Les caractérisations par MEB de certains de nos échantillons, sont réalisées en vue de déterminer la composition chimique et la topographie de surface. Pour ce faire, trois types d'émission sont exploitées :

1. Les électrons secondaires (SE) résultent de l'éjection des électrons des atomes de l'échantillon par ionisation, suite à des chocs inélastiques entre les électrons primaires du faisceau et les nuages électroniques des atomes. Cette émission est très sensible à la topographie et aux irrégularités de la surface. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (peu de contraste de phase). Les SE ont des énergies beaucoup plus faibles, généralement inférieures à 50 électrons-volts (eV). Des informations sur la composition de l'échantillon peuvent être obtenues, mais il est plus prudent d'utiliser les données produites par les émissions d'électrons rétrodiffusés pour évaluer la composition d'un échantillon ;
2. Les électrons rétrodiffusés (backscattered electrons BSE) résultent de l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes, avec des énergies mesurées de l'ordre de l'électrons-volts. Cette émission est utilisée principalement pour estimer les éléments présents dans l'échantillon, et permet d'obtenir des images en contraste chimique. En effet, les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites, mais le contraste lié à la topographie reste prépondérant. Cependant, l'image topographique produite par les BSE a tendance à avoir une résolution inférieure à celle produite par les émissions SE ;

3. Les émissions de rayons X résultent de l'éjection des électrons de cœur, par conséquent les atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental. Ce type de rayonnement, donne des informations chimiques quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

Sauf indication contraire, les micrographies présentées dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.

2.3.1 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie : EDS

L'analyse en EDS se base sur la détection des rayonnements X émis par les atomes. L'indexation des valeurs énergétiques des raies d'émission X permet l'identification semi-quantitative des éléments chimiques de la surface analysée. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire sur une surface donnée de l'échantillon, de constituer un profil de distribution des éléments chimiques. Il est aussi possible de réaliser une cartographie élémentaire de la surface analysée. Cependant, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds (typiquement à partir du sodium Na), quant aux éléments plus légers, la technique ne donne pas des résultats fiables (limite de détection au niveau du bore B).

À titre d'exemple, la composition chimique moyenne d'une zone donnée de dimensions $240 \times 240 \mu\text{m}^2$ d'un échantillon en LaFeSiCo, a été déterminée par la spectroscopie EDS. La figure Fig.2.16 présente la zone analysée, et le spectre EDS montrant les différents éléments chimiques détectés. Par ailleurs, une analyse élémentaire a été réalisée par spectroscopie EDS sur une surface polie d'un échantillon de composition $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$.

La figure Fig.2.17 montre une zone représentative de l'échantillon, et la distribution des éléments constitutifs sur la base de leurs énergies caractéristiques aux rayons X.

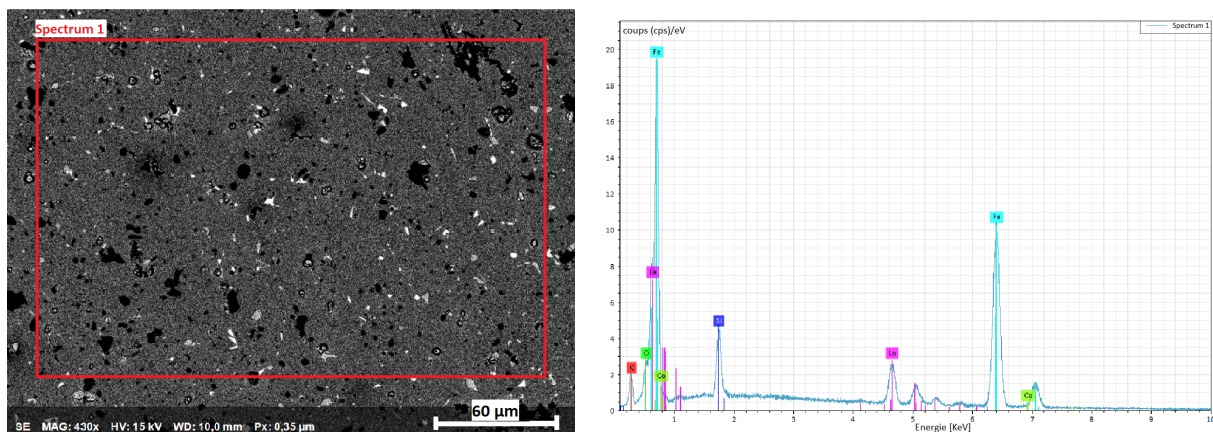


FIGURE 2.16: Image d'électrons rétrodiffusés d'une surface représentative de l'échantillon (à gauche), et spectre EDS de la zone cadrée en rouge dans la figure à gauche (à droite).

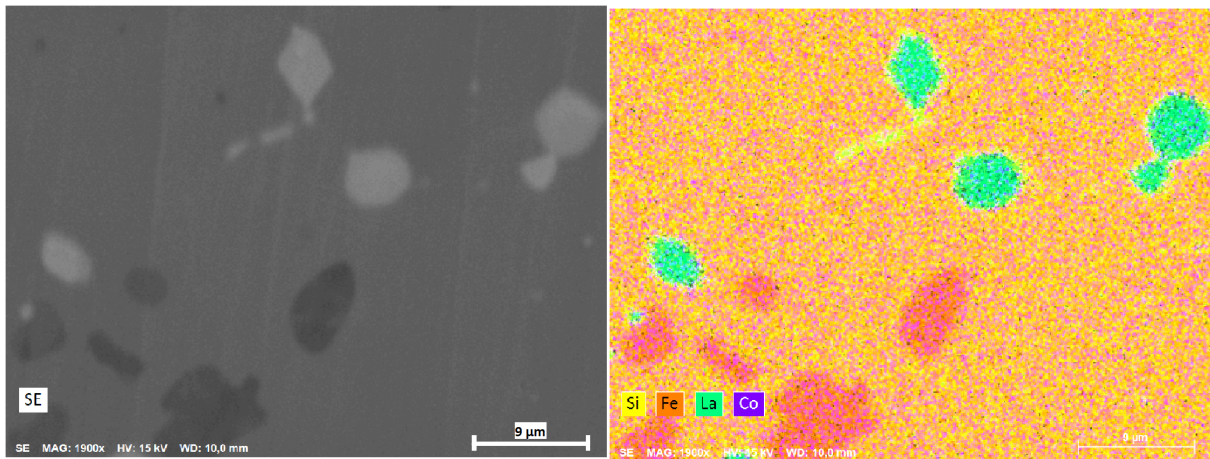


FIGURE 2.17: Images d'électrons secondaires de la surface de l'échantillon analysée (à gauche), et carte élémentaire aux rayons X de la zone; les énergies caractéristiques des rayons X des éléments sélectionnés (La, Fe, Si, Co) sont représentées en couleurs (à droite).

2.3.2 Préparation de la surface des échantillons

Pour avoir des images de qualité, il est important d'avoir des surfaces lisses et propres. Le traitement de la surface a été effectué par deux méthodes :

- **Polissage mécanique** : les échantillons sont polis par du papiers abrasifs de différents grades (la taille moyenne des grains du dernier papier de polissage est de $\sim 15 \mu\text{m}$). Ensuite, ils sont électro-polis sous l'éthanol. La figure Fig. 2.18 présente la surface de l'un de nos échantillon (de la famille des LaFeSiCo) avant et après la préparation de surface ;

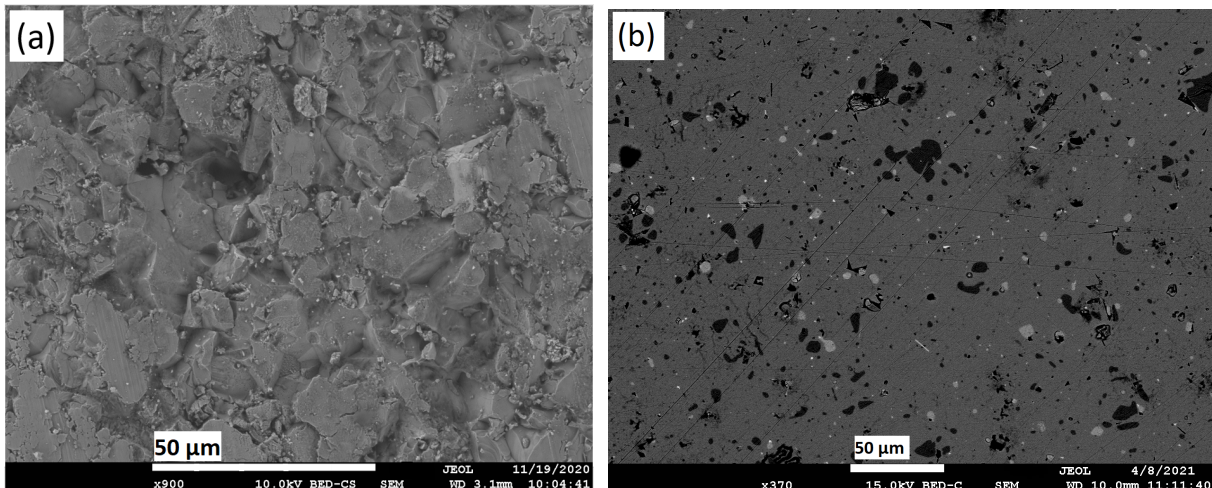


FIGURE 2.18: Images d'électrons rétrodiffusés de la surface de l'échantillon (d'un composé de la famille des LaFeSiCo), (a) avant et (b) après le polissage **mécanique**.

- **Polissage ionique** : consiste à projeter un faisceau d'ions (de quelques kV), à des vitesses de l'ordre de plusieurs centaines de m/s, sur une zone de l'échantillon à polir ou à amincir. Dans notre cas, le gaz utilisé durant ce processus a été de l'argon.

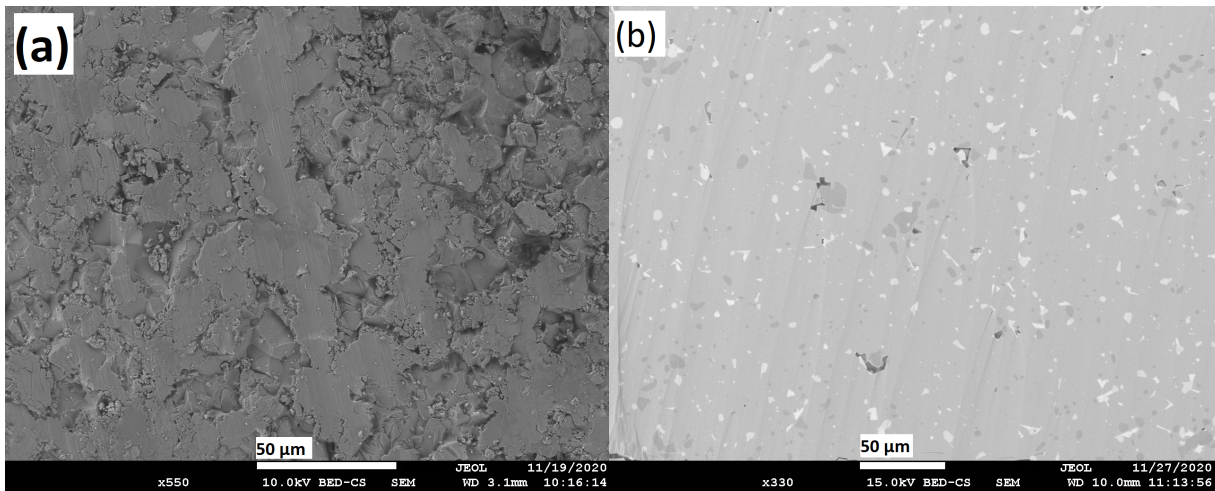


FIGURE 2.19: Image MEB d'électrons rétrodiffusés de la surface de l'échantillon (d'un composé de la famille des LaFeSiCo), (a) avant et (b) après le polissage **ionique**.

Les deux méthodes d'amincissement utilisées conduisent à des résultats satisfaisants sur plusieurs analyses.

Chapitre 3

Modélisation de la transition premier et second ordre des alliages LaFeSiCo

La conception et l'optimisation des dispositifs magnétocaloriques nécessitent un modèle magnétique apte à rendre compte de manière fiable des propriétés physiques des matériaux magnétocaloriques MMC, tout en garantissant leur cohérence thermodynamique. L'objectif de ce chapitre est de construire un modèle magnétique fournissant des données conformes avec celles obtenues par les mesures expérimentales, et thermodynamiquement cohérentes entre elles. Les grandeurs physiques qui nous intéressent le plus sont l'aimantation, la capacité thermique et ΔS .

Pour ce faire, nous nous intéressons aux deux composés suivants : $\text{LaFe}_{11.83}\text{Si}_{1.17}$ et $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.3}$ de type premier et second ordre, respectivement. Ces matériaux présentent un fort effet magnétocalorique (EMC) et constituent l'une des familles des MMC les plus prometteuses pour des applications industrielles du froid. Ces deux intermétalliques (pré-commerciaux) nous ont été fournis par Ubiblue en provenance de Vacuumschmelze, et destinés à remplacer les alliages basés sur le Gd pour les applications commerciales de froid magnétique.

Le chapitre est divisé en trois principales parties :

- Introduction et état de l'art, où nous rappelons les différentes théories qui ont été déjà développées pour étudier, et tenter de simuler les comportements magnétiques ;
- La position de la problématique et les motivations ;
- Présentation du modèle magnétique et la technique utilisée pour l'optimisation des paramètres libres du modèle ;
- Modélisation des propriétés magnétiques (aimantation) et thermique (capacité thermique) des deux MMC.

3.1 Les modèles magnétiques : littérature

3.1.1 Modèle d'Ising

Le modèle d'Ising est utilisé pour étudier le magnétisme des matériaux ferromagnétiques. Il permet de décrire les phénomènes collectifs par des interactions locales des plus proches voisins, et l'orientation des spins dans le cas de forte anisotropie. Le réseau de

spins magnétiques prend deux valeurs +1 et -1 (up ou down). L'hamiltonien d'Ising est donné par :

$$\mathcal{H} = -J_{exc} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (3.1)$$

Où J_{exc} représente l'énergie d'interaction entre les spins i et j . Fréquemment nous sommons sur les plus proches voisins. Dans le cas où $J > 0$, H est minimal quand les spins sont orientés parallèlement les uns aux autres ; c'est l'état fondamental ferromagnétique obtenu aux basses températures, dans le cas où $J < 0$ nous remarquons que pour tous les réseaux cristallins à l'exception des réseaux dont la maille élémentaire comporte une face triangulaire équilatérale, H est minimal si les spins sont orientés antiparallèlement les uns aux autres. Cette configuration antiparallèle des spins du système est l'état fondamental antiferromagnétique de Néel.

3.1.2 Modèle de Heisenberg

Le principe du modèle de Heisenberg est similaire à celui du modèle d'Ising, à cela près que les composantes de spin sont maintenant des vecteurs tridimensionnels. Il nous faut donc trois composantes réelles pour décrire l'état d'un spin, et sont données comme suit :

$$S^x = \sin \theta \cos \phi \quad (3.2)$$

$$S^y = \sin \theta \sin \phi \quad (3.3)$$

$$S^z = \cos \theta \quad (3.4)$$

Où $\theta \in]0, \pi]$ et $\phi \in]0, 2\pi]$ L'Hamiltonien décrivant le modèle de Heisenberg prend la forme suivante :

$$\mathcal{H} = -J_{exc} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.5)$$

Avec $\vec{S} = (S^x, S^y, S^z)$.

3.1.3 Modèle du champ moyen de Weiss

La théorie de Weiss est basée sur l'approximation du champ moyen. Cette approximation est présentée pour étudier les spins en interaction. Elle fournit la première analyse des propriétés magnétiques telles que l'existence de l'ordre magnétique à longue portée et le comportement de la susceptibilité en fonction de la température [152]. L'hypothèse de la théorie du champ moyen consiste à rendre compte des interactions par un champ effectif [139].

Pour illustrer cette approximation nous appliquons au modèle d'Ising, ainsi l'hamiltonien est donné comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_{exc} \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z \cdot S_j^z. \quad (3.6)$$

Où z représente le nombre des premiers voisins. La valeur moyen de S^z est donnée par :

$$\langle S^z \rangle = \frac{+1 \times e^{zJ_{exc}\langle S \rangle / k_b T} - 1 \times e^{-zJ_{exc}\langle S \rangle / k_b T}}{e^{zJ_{exc}\langle S \rangle / k_b T} + e^{-zJ_{exc}\langle S \rangle / k_b T}} \quad (3.7)$$

$$\langle S^z \rangle = \tanh\left(\frac{zJ_{exc}}{k_B T} \langle \mathbf{S} \rangle\right). \quad (3.8)$$

k_B représente la constante de Boltzmann. L'équation peut être résolue graphiquement $S(T)$ comme fonction de la température, en utilisant la méthode de la bissection, c'est-à-dire chercher les intersections entre deux courbes ($y_1 = \langle S \rangle$ et $y_2 = \tanh(zJ\langle S \rangle k_B T)$). La théorie de Weiss est largement utilisée pour décrire les propriétés magnétiques [154, 134, 135, 139]. Cette approximation néglige les fluctuations instantanées des spins, puisque chaque spin représente une valeur moyenne uniforme dans tout le matériau. Ce qui engendre la sur évaluation de la température de transition T_c . De plus, elle décrit les transitions à des températures non nulles quelle que soit la dimensionnalité du système étudié. En effet, cette approximation converge vers une solution exacte avec l'augmentation de la dimensionnalité. En raison de toutes ces limites, il faut donc nécessaire de faire appel à d'autres méthode plus fiables, qui permettent une convergence plus rapide.

3.1.4 Modèle de Bean Rodbell

Le modèle de Bean-Rodbell (BR) est basé sur l'approximation du champ moyen moléculaire, conçu pour étudier les transitions magnétiques de premier ordre présentant des distorsions structurales [131]. La dépendance de l'interaction d'échange magnétique sur la distance interatomique est décrite phénoménologiquement via la dépendance de la température critique T_c sur le changement de volume, qui est décrite de la manière suivante :

$$T_c = T_0(1 + \beta\omega) \quad (3.9)$$

T_0 est la température de Curie en l'absence de champ magnétique et déformations, ω représente la dépendance de la température de Curie (T_c) sur la déformation interatomique, décrite par le changement de volume $\omega = (v - v_0)/v_0$, où v_0 est le volume en l'absence d'interaction magnétique, et β est la pente de la courbe décrivant la dépendance de la température critique T_c sur le changement de volume. L'énergie libre de Gibbs décrivant un système ferromagnétique, qui rend compte des distorsions, de l'effet Zeeman et des interactions d'échange magnétique est donc donnée comme suit :

$$G = -Hg\mu_0 JN\sigma - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) Nk_B T_c \sigma^2 + \frac{1}{2K} \omega^2 + P\omega - TS \quad (3.10)$$

Ces equations sont extraites de Von Ranke et al (2004) [141, 146]. Le premier terme représente l'énergie de Zeeman, le second est le terme d'échange sur la base de l'approximation du champ moyen, le troisième est l'énergie élastique due à la distorsion du réseau, le quatrième la distorsion et le dernier le terme d'entropie. Ici, N est le nombre d'ions magnétiques par unité de volume, μ_0 est la perméabilité du vide, K est la compressibilité isotherme, S est l'entropie magnétique totale et $\sigma = M/M_s$ est l'aimantation normalisée, où M_s est l'aimantation de saturation à 0 K.

Le terme de déformation minimisant l'énergie libre de Gibbs Eq. (3.10) est donné comme suit :

$$\omega = \frac{3J}{2(J+1)} Nk_B T_0 K \beta \sigma^2 - PK \quad (3.11)$$

La substitution de Eq. (3.11) dans Eq. (3.10), et en minimisant G par rapport à σ , l'équation d'état magnétique est obtenue comme dans l'article de Zach et al., [222], et le paramètre η contrôlant l'ordre de transition, est donné par :

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]^2}{[(2J+1)^4 - 1]} Nk_B K T_0 \beta^2 \quad (3.12)$$

La transition est de premier ordre si $\eta > 1$, et de second ordre si $\eta < 1$ et le point critique entre les deux ordres de transition correspond à $\eta = 1$.

Ce modèle a été appliqué pour décrire les transitions de phases magnétiques des matériaux magnétocaloriques tels que $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ [141], $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [141, 143], $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ [145] et $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ [146, 147, 148]. Néanmoins la forme de la courbe d'aimantation et celle du pic de la capacité thermique ne correspondent pas à celles obtenues expérimentalement. Premièrement, le pic de la capacité thermique et la courbe d'aimantation ne sont pas symétriques, ce qui est problématique dans le cas des TPO comme montré sur la figure Fig. 3.1. Par conséquent, cela engendre des erreurs dans le calcul de ΔT_{ad} et ΔS caractérisant l'EMC. Deuxièmement, l'élargissement de la transition magnétique avec le champ n'est pas assurée. Ces constats peuvent être trouvés dans M.Piazzini et *al.*, (2016) [134], et M.Risser et *al.* (2016)., [135].

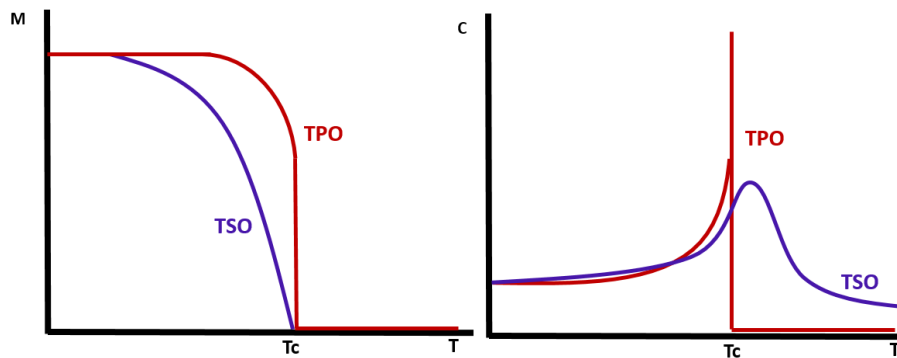


FIGURE 3.1: Formes attendues du pic de l'aimantation et de la capacité thermique à partir du modèle de BR.

3.1.5 Modèle de Blume-Emery-Griffiths

Le modèle de Blume-Emery-Griffiths (*BEG*) est un modèle d'Ising de spin-1 avec des interactions linéaires et quadratiques des spins voisins [158]. Le modèle a été largement étudié en raison de l'intérêt fondamental pour décrire les phénomènes multicritiques des systèmes physiques tels que les mélanges $\text{He}_3\text{-He}_4$, les fluides multi-composants, les méta-aimants, les alliages ternaires et les martensitiques. L'hamiltonien est donné comme suit :

$$\mathcal{H} = D \sum_{\langle ij \rangle} S_i^2 - J_{exc} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle ij \rangle} S_i^2 S_j^2 \quad (3.13)$$

J_{exc} représente la constante d'échange des proches voisins, et les termes K et D représentent l'interaction quadripolaire et l'anisotropie cristalline, respectivement.

Le modèle dégénéré de Blume-Emery-Griffiths (*d-BEG*) a démontré sa pertinence dans plusieurs études des propriétés physiques des transitions martensitiques [161, 162, 163, 164]. C'est une extension du modèle *BEG* ordinaire [158]. Sa particularité réside d'une part dans l'introduction d'un paramètre de dégénérescence $p > 1$ qui permet de rendre compte de la forte entropie à haute température, et permet de décaler le champ cristallin de $k_B T \ln p$ [160]. D'autre part il fournit une compréhension générale de l'effet des interactions structurales sur le comportement magnétique et possède les ingrédients nécessaires pour reproduire les transitions de premier et de deuxième ordre.

Dans plusieurs études précédentes [161, 162, 163, 164], trois termes d'interactions ont

été ajoutés à l'Hamiltonien, notamment (i) magnétique (ii) structurale et (iii) magnéto-structurale. L'interaction structurale est décrite par la variable "contrainte" σ , et se compose de trois valeurs $\sigma_i = \pm 1$ et 0. Les valeurs ± 1 représentent l'état déformé, et $\sigma_i = 0$ représente l'état non déformé.

3.1.6 Méthode Monte Carlo

La simulation Monte Carlo est une méthode de résolution numérique qui permet de déterminer des quantités physiques à partir de procédés aléatoires. Cette méthode de simulation s'applique généralement pour l'évaluation de l'intégrale multidimensionnelle, ou bien le tirage aléatoire à partir d'une distribution de probabilité. Dans le cas d'un tirage aléatoire uniforme on parle d'échantillonnage simple, et dans le cas de l'échantillonnage d'une distribution non uniforme, on parle d'échantillonnage par importance.

- Échantillonnage simple : consiste à générer un nombre N d'états microscopiques aléatoirement. La moyenne d'une observable $\langle A \rangle$ pour N configurations est donnée comme suit [138] :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{c=1}^N A(c)e^{-\beta E(c)}}{\sum_{c=1}^N e^{-\beta E(c)}} \quad (3.14)$$

Où $\beta = 1/k_B T$, et la sommation s'effectue sur toutes les configurations générées. $A(c)$ est la valeur de l'observable A dans la configuration c , et $E(c)$ est l'énergie de cette configuration. La valeur moyenne $\langle A \rangle$ dépend du nombre de configurations : c'est-à-dire quand N augmente, la précision de la valeur moyenne augmente.

Cette méthode génère des configurations aléatoires avec la même probabilité pour toutes les températures considérées, ce qui engendre une énorme erreur sur la moyenne de A calculée. Donc, ce type d'échantillonnage est limité juste pour les hautes températures, où toutes les configurations aléatoire générées possèdent la même probabilité. Pour résoudre ce problème une autre méthode est proposée et qui consiste à générer de préférence les configurations, qui ont des poids statistiques importants.

- Échantillonnage par importance [138] : cette méthode consiste à choisir les états microscopiques c dont les probabilités sont les plus importantes à la température T , ce qui implique une importante valeur de $\omega(c) e^{-\beta E(c)}$, où $\omega(c)$ est le nombre de configurations d'énergie $E(c)$. Par conséquent la valeur moyenne devient :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{c=1}^N A(c) \quad (3.15)$$

N représente le nombre d'états tirés à la température T , et $A(c)$ est la valeur de A dans la configuration c .

Dans ce qui suit, nous présentons l'algorithme Metropolis, mettant en pratique la technique d'échantillonnage par importance. Nous rappelons tout d'abord la définition des conditions aux limites périodiques (CLP). Considérons un spin dans un réseau carré qui a comme coordonnées (i,j) , et ceux de son voisin gauche (i_m,j) , ceux à droite (i_p,j) , ceux en haut (i,j_p) et ceux en bas (i,j_m) , comme illustré sur la figure Fig. 3.2. Les CLP impliquent que le spin de coordonnées (i_p,j) situé sur la frontière droite du réseau carré, ait comme voisin droit le spin (i_m,j) et le spin situé sur la limite haute du réseau (i,j_p) ait comme voisin en haut (i,j_m) ;

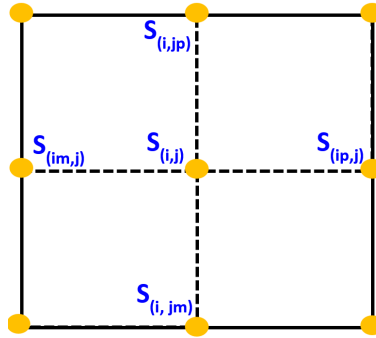


FIGURE 3.2: Schéma représentatif des conditions aux limites d'un réseau périodique.

3.1.7 Algorithme de Metropolis

Le principe de cette technique est de générer une série de N_s états de spins, conformément à la chaîne de Markov. Chaque état ne dépend explicitement que de l'état précédent et appartient à un ensemble fini d'états appelé espace des états, dont la configuration c_{i+1} s'obtient de la configuration précédente c_i avec une probabilité de transition appropriée $\omega(c_i \Rightarrow c_{i+1})$ [11]. C'est à dire qu'on visite un site donné du réseau et on tente de renverser le spin qui s'y trouve ($S_l \Rightarrow -S_l$). Cette transition est acceptée avec une probabilité de $e^{[(E_{c_{i+1}} - E_{c_i})/T]}$. Avant de passer à la description de cette méthode nous définissons d'abord quelques notions que nous utiliserons prochainement.

1. r : est une variable aléatoire uniforme dans l'intervalle $]0;1[$;
2. N_s : est le nombre de spins du réseau, et L est le nombre de spins suivant une direction spatiale; $N_s = L^2$ à 2D et L^3 à 3D ;
3. Un cycle de Monte Carlo est une variable qui dépend de la taille du système, de plus, en une seule itération Monte Carlo tous les spins seront visités au moins une seule fois. Par conséquent, un cycle Monte Carlo correspond à N_s tentatives de renversement.

Les étapes de déroulement de l'algorithme Metropolis

1. Fixer les valeurs des paramètres du système : pour le modèle d'Ising, l'hamiltonien est donnée par l'équation Eq. (3.1), nous fixons d'abord les paramètres de ce système. Nous prenons $J_{exc}=1$ comme unité d'énergie, et la température T est une variable en unité J_{exc}/k_B ;
2. Générer l'état initial du système : consiste à initialiser le réseau à une configuration de départ aléatoire, puisqu'elle est plus proche de la solution qu'une configuration de spin uniforme. C'est un avantage car ça nous permet d'utiliser moins de temps de calcul pour atteindre la configuration d'équilibre avec le bain de chaleur associé. Pour sélectionner une position sur le réseau, nous procédons à un tirage équiprobable du nombre aléatoire r sur l'intervalle $]0;1[$. Si r appartient à $]0; 1/2[$ nous associons au spin la valeur $+1$. S'il appartient à $]1/2; 1[$ nous l'associons au spin la valeur -1 . Le premier cas correspond à (spin-up), le second à (spin-down). Ce processus est répété pour l'ensemble des spins N_s , jusqu'à ce que nous ayons parcouru tous les spins du réseau ;
3. Tirer un spin aléatoirement : consiste à tirer ou visiter un spin au hasard. Pour ce faire nous générons une variable (nombre) aléatoire r qui appartient à l'intervalle $]0;$

1]. Les valeurs du produit de $r.N_s$ se limitent dans l'intervalle $[0 ; N_s-1]$. Puis, il faut calculer l'écart d'énergie en utilisant les conditions aux limites périodiques : une fois qu'un spin a été tiré aléatoirement, son énergie E_i sera calculée, et elle correspond aux interactions d'échange de ce dernier avec ses plus proches voisins, conformément à l'Hamiltonien du modèle considéré. Puis il est renversé, si la différence d'énergie ΔE entre l'état initial E_i et celle après le renversement E_{i+1} est inférieure à zéro c'est-à-dire : $\Delta E = (E_{i+1} - E_i) < 0$ le changement est accepté ; ce qui est en accord avec le principe de minimisation d'énergie. Si la variation d'énergie est supérieure à zéro : $\Delta E = E_{i+1} - E_i > 0$, un autre nombre aléatoire η est généré, et ensuite comparé au facteur de probabilité de Boltzmann, $e^{-[(E_{i+1}-E_i)/T]}$. Si le nombre aléatoire $\eta < e^{[(E_{i+1}-E_i)/T]}$, le changement est accepté (cela permet au spin d'être renversé à la suite de l'énergie absorbée à partir du bain de chaleur, comme il est en accord avec le principe de la maximisation de l'entropie). Sinon il est rejeté. Donc le changement est accepté seulement avec une probabilité $e^{-[(E_{i+1}-E_i)/T]}$;

4. Tirer un autre spin et répéter l'étape (3) : on continue le tirage des spins. On dit alors qu'on a effectué un balayage/un cycle Monte Carlo ;
5. Calculer les moyennes statistiques des grandeurs physiques E , M , M^2 durant N_{mcs} cycles Monte Carlo.

3.2 Proposition d'un modèle d'Hamiltonien

3.2.1 Intérêts et enjeux de l'étude

Les matériaux magnétocaloriques de TPO impliquent généralement un EMC géant avec une grande variation d'entropie isotherme, ce qui présente un grand intérêt dans les applications de réfrigération et de conversion d'énergie thermomagnétique.

La conception et le développement des systèmes magnétocaloriques doivent s'appuyer sur des simulations numériques multi-physiques et multi-échelles, combinant plusieurs grandeurs physiques, associées aux dimensions thermique, fluide et magnétique. Nous notons quelques points importants concernant la retranscription des propriétés de MMC dans les modèles numériques :

1. La nature conservatrice de l'énergie est obligatoire pour permettre la cohérence thermodynamique des propriétés physiques de l'ensemble de données, ainsi permettre une prédiction fiable en terme de coefficient de performance de refroidissement ou d'efficacité ;
2. La conception de ces systèmes nécessite une modélisation en adéquation avec les mesures expérimentales, et en cohérence avec les propriétés physiques des MMC, spécifiquement les caractéristiques physiques liées aux TPO ;
3. Par ailleurs, pour maximiser l'efficacité des systèmes MC à ce niveau, il est nécessaire de trouver un compromis entre les plages de températures d'intérêt, la largeur de la transition, soit TPO/TSO, et l'impact de l'hystérésis associée sur l'EMC dans le système, c'est-à-dire si l'hystérésis est trop élevée par rapport au gain apporté par une transition trop étroite, il faut donc utiliser des MMC à transition moins étroite. L'évaluation de l'ordre de transition optimal d'un MMC donné ne peut se faire qu'au regard d'un cahier des charges correspondant à une applications industrielle spécifique.

Pour assurer cette cohérence thermodynamique de l'ensemble de la simulation du système magnéto-calorique il est donc impératif au préalable de construire un modèle magnétique capable de reproduire les caractéristiques physiques des MMC et les enjeux associés aux transitions magnétiques.

Dans ce chapitre, nous présentons un modèle magnétique suffisamment général, pour être capable de rendre compte des principales caractéristiques physiques associés aux transitions FM-PM, à savoir :

1. L'ordre de transition magnétique : premier ou second ordre (*FOT-SOT*);
2. Dépendance de la transition au champ magnétique : l'étalement/l'élargissement de la transition magnétique sous la présence d'un champ magnétique appliqué;
3. La forme symétrique du pic de la capacité thermique;
4. L'hystérésis dans le cas des TPO.

3.2.2 Modèle physique

Dans cette étude, nous développons une approche générale pour étudier les transitions ferromagnétiques en maintenant les éléments clés présentés dans le modèle *d*-BEG, notamment le principe de la reproduction des TPO et la dégénérescence associé au paramètre *p*. Il faut mentionner que notre objectif n'est pas d'adapter un hamiltonien à un matériau spécifique, mais plutôt de le généraliser afin de traiter des MMC pouvant présenter des propriétés physiques (hystérésis et ordre de la transition) très différentes. Pour un meilleur ajustement des courbes expérimentales, nous autorisons un maximum de degrés de liberté dans l'hamiltonien, que nous dénoterons "les paramètres libres". L'enjeu sera donc de trouver les bonnes valeurs des paramètres libres permettant de reproduire au mieux les données expérimentales observées. Cette approche est envisagée de façon combinée avec des outils numériques d'optimisation par évolution artificielle. Ces outils ont démontré leurs performances pour des problèmes d'optimisation complexe.

3.2.2.1 Modèle magnétique

L'hamiltonien proposé se compose de trois contributions, les parties magnétique \mathcal{H}_{mag} , élastique \mathcal{H}_{elas} et magnéto-élastique $\mathcal{H}_{mag-elas}$ présentées comme suit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_{elas} + \mathcal{H}_{mag-elas} \quad (3.16)$$

L'interaction magnétique est décrite par la composante de spin *S* et \mathcal{H}_{mag} est donc donné par :

$$\mathcal{H}_{mag} = -J_{exc} \sum_{i,j}^{N_s} S_i \cdot S_j - g\mu_B H_{ext} \sum_i^{N_s} S_i \quad (3.17)$$

Où $J_{exc} > 0$, et représente l'énergie d'échange magnétique des plus proches voisins, *g* est le facteur de Landé, μ_B est la constante du magnéton de Bohr et H_{ext} est le champ magnétique externe.

Dans la composante magnétique de l'Hamiltonien Eq. (3.17), le premier et le deuxième termes décrivent respectivement les interactions magnétiques effectives et l'interaction de Zeeman avec le champ externe appliqué.

La contribution du réseau est considérée comme un second degré de liberté pour introduire l'effet de l'entropie cristalline sur la transition magnétique, qui est physiquement décrite par des déformations du réseau cristallin ou une expansion volumique à la transition.

L'interaction élastique est décrite par la composante σ , et \mathcal{H}_{elas} est donc donnée par :

$$\mathcal{H}_{elas} = -J \sum_{i,j}^{N_s} \sigma_i \cdot \sigma_j - K^* \sum_{i,j}^{N_s} \sigma_i^2 \cdot \sigma_j^2 + k_B T \ln p \sum_i^{N_s} \sigma_i^2 \quad (3.18)$$

Où $J > 0$, $K^* > 0$ avec $K^* = zK$, où z est le nombre des voisins les plus proches.

Dans la partie élastique (3.18), le premier terme représente l'interaction élastique d'échange des plus proches voisins contrôlée par J . Nous considérons que les déformations élastiques entre les sites atomiques sont assimilées à un facteur de rigidité en termes de mécanique des solides, représenté par le second terme et contrôlé par la constante K^* . Le troisième terme décrit une seconde contribution d'entropie principalement contrôlée par le paramètre p , qui nous permet de rendre compte approximativement de la forte entropie à haute température [159, 160, 161, 162]. L'augmentation du paramètre p implique le décalage de la transition de phase FM-PM vers les hautes températures.

La composante d'interaction magnéto-élastique de l'Hamiltonien est donnée par :

$$\mathcal{H}_{mag-elas} = -U \sum_{i,j}^{N_s} \sigma_i \sigma_j S_i S_j + \frac{U}{2} \sum_{i,j}^{N_s} S_i \cdot S_j \quad (3.19)$$

Où $U > 0$ est un coefficient magnéto-élastique normalisé.

Le premier terme représente le couplage magnéto-élastique des plus proches voisins contrôlé par le paramètre U , et le deuxième terme est utilisé pour normaliser et supprimer le double comptage de l'interaction spin-spin.

3.2.2.2 Méthode de résolution

Le modèle magnétique que nous dénommerons *d-BEG-Ising* (d-BEG-I) décrit par l'Hamiltonien dans l'équation (3.16), est résolu par la méthode MC [165, 166].

Nous générons dans un réseau cubique 3D un nombre de sites $N_s = L^3$, et nous associons pour chaque site 2 degrés de liberté ; spin et contrainte pour tenir compte respectivement des parties magnétique et cristalline. Les spins et les contraintes sont décrits par deux états $S_i = \pm 1$ et $\sigma_i = \pm 1$ respectivement. Chaque état ne dépend explicitement que de l'état précédent, dont la configuration c_{i+1} est obtenue à partir de la configuration précédente c_i avec une probabilité de transition $w(c_i \rightarrow c_{i+1})$. Le réseau du modèle comprend ≈ 4000 atomes avec des conditions aux limites périodiques. Les simulations sont effectuées avec 10^5 cycles MC en utilisant l'algorithme de Metropolis. La constante d'échange J_{exc} est prise comme unité de mesure des énergies, de même pour les températures, et est donc donné en unité de J_{exc}/k_B .

Il est important de noter que le modèle d'Ising est mieux adapté que le modèle classique de Heisenberg, car l'entropie et la chaleur spécifique dans ce dernier ne sont pas maximisées aux basses températures [161]. Pour une température donnée, l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ et l'énergie quadratique moyenne $\langle E^2 \rangle$ sont calculées comme suit :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_s} \frac{1}{N_{mcs}} \sum_{i=1}^{N_{mcs}} E_i \quad (3.20)$$

avec N_{mcs} le nombre de cycles MC.

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{N_s} \frac{1}{N_{mcs}} \sum_{i=1}^{N_{mcs}} E_i^2 \quad (3.21)$$

Pour chaque cycle MC, la moyenne de l'aimantation par spin est calculée par :

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} S_i \quad (3.22)$$

La capacité thermique totale est donnée par :

$$C_{tot} = C_{mag} + C_{el} + C_{lattice} \quad (3.23)$$

Où C_{mag} représente la contribution magnétique qui est donnée par :

$$C_{mag}(T, H) = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (3.24)$$

$C_{lattice}$ représente la contribution du réseau, estimée à l'aide de l'approximation de Debye donnée par :

$$C_{Lattice} = 9RN_i \left(4 \left(\frac{T}{T_\theta} \right)^3 \int_0^{T_\theta/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx - \left(\frac{T_\theta}{T} \right) \frac{1}{e^{T_\theta/T} - 1} \right) \quad (3.25)$$

Où N_i est le nombre d'ions par unité de formule, $R=8.31\text{J/mol.K}$ est la constante des gaz parfaits et T_θ est la température de Debye. La contribution électronique est considérée comme négligeable.

L'effet magnétocalorique est lié aux propriétés magnétiques du matériau comme le décrit la relation de Maxwell. Les changements d'entropie magnétique isotherme associés à un changement de champ magnétique sont donnés par :

$$\Delta S(T, H_1 - H_2) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H dH \quad (3.26)$$

Il est important de noter que, l'application de la relation de Maxwell sur les données d'aimantation des matériaux étudiés dans ce chapitre, rentre bien dans le domaine de validité de la relation (voir chapitre §1 section 1.3.2).

3.2.3 Optimisation des paramètres libres par évolution artificielle

La simulation des données expérimentales, notamment la capacité thermique et l'aimantation implique au préalable une évaluation des caractéristiques physiques suivantes : (i) la température de transition (T_c), (ii) la dépendance de l'aimantation en champ magnétique, (iii) la largeur de l'hystérésis thermique et (iv) la forme des courbes d'aimantation (TPO/TSO). En effet, la contribution de chaque terme est utilisée pour ajuster ces caractéristiques, autrement dit les paramètres libres du modèle magnétique. La complexité

accrue du système augmente la difficulté de trouver une combinaison de paramètres libres qui permettent au modèle de reproduire fidèlement les données expérimentales. Afin de remédier à ces complications et d'optimiser les paramètres libres de l'Hamiltonien sans avoir recours au traitement "manuel", nous utilisons une technique d'optimisation par un algorithmes évolutionnaires multi-objectifs (MOEA)[168].

3.2.4 Principes

Afin d'optimiser les paramètres libres de l'Hamiltonien, nous utilisons l'approche d'optimisation MOEA développée par Ouskova-Leonteva et *al* (2020) au laboratoire Icube (Strasbourg). Il s'agit d'un algorithme bio-inspiré basé sur la théorie de l'évolution darwinienne, cette méthode permet de définir une combinaison de paramètre aboutissant à un ensemble appelés méta-optimums relativement à un critère d'évaluation. Cette étude est réalisée dans le cadre d'une collaboration scientifique inscrite dans le projet ANR ColMagEvo.

Cette approche consiste à utiliser le modèle magnétique *d-BEG-I* comme une fonction d'évaluation. Les caractéristiques physiques issues des données expérimentales sont utilisées comme référence pour le matériau à reproduire (paramètres d'évaluation), et présentent les paramètres d'entrées dans l'algorithme évolutionnaire. Ces paramètres d'évaluation sont définis comme suit :

- T_c : T_c (refroidissement) et T_c (chauffage), sous différentes valeurs de champs magnétiques. Les températures de Curie sont des valeurs primordiales caractérisant les MMC ;
- ΔT_{Cv} : la largeur du pic de la capacité thermique (comme représenté sur la figure Fig. 3.3), sous différentes valeurs de champs magnétiques.

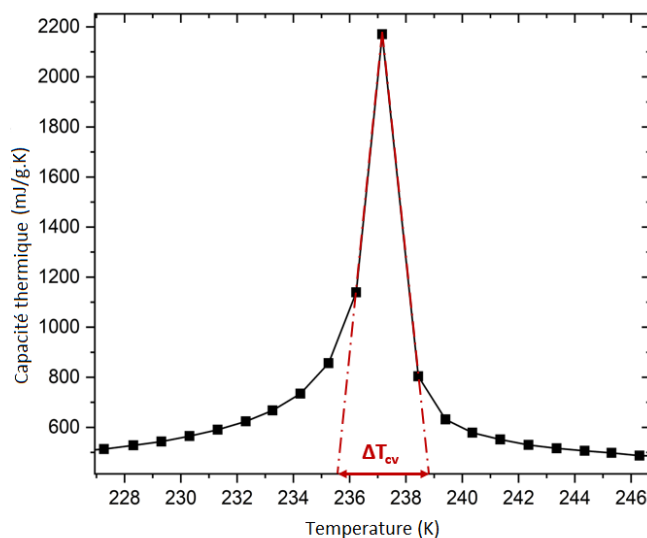


FIGURE 3.3: Détermination de ΔT_{Cv} à partir du pic de la capacité thermique d'un matériau de la famille des LaFeSi.

Cette caractéristique nous renseigne approximativement sur l'ordre de transition (TPO/TSO), ainsi sur la forme de la courbe de l'aimantation comme illustré sur la figure Fig. 3.4, plus la largeur du pic de la capacité thermique est étroite plus la

transition est plus brusque.

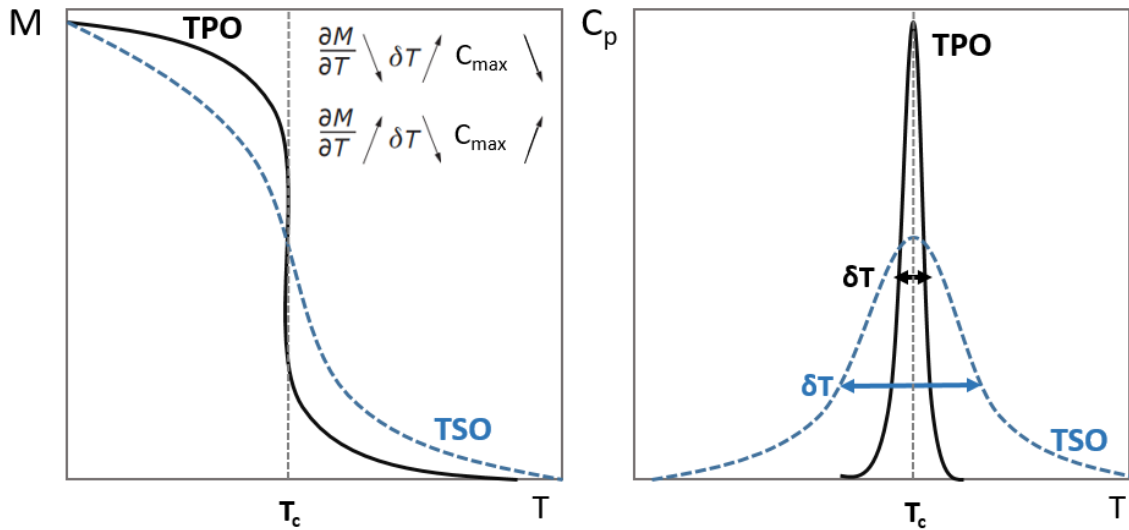


FIGURE 3.4: Schéma représentatif de la variation de la forme des pics de la capacité thermique et de l'aimantation avec l'ordre de transition. Figure extraite et adaptée de Lebouc et *al* (2005)., [149]

Dans le cas des TPO, le pic de capacité thermique calculée n'est pas une valeur fiable, sa hauteur et sa largeur varient avec le nombre de mailles et le nombre de pas de température utilisés dans la simulation, et généralement le pic tend vers l'infini (voir figure. 3.5.b), néanmoins dans les mesures expérimentales les TPO ne sont pas d'une discontinuité semblables à la théorie, par conséquent, nous considérons que notre approche reste valide. L'optimisation des paramètres libres de l'Hamiltonien est définie comme la minimisation des écarts entre les caractéristiques physiques de référence mesurés du MMC et celles, calculés par une unité de post-traitement de la technique MOEA appelés "fonctions objectifs", qui sont données comme suit :

- $T_c(\text{exp}) - T_c(\text{théo}) = 0$, au chauffage et au refroidissement et sous différentes valeurs de champs magnétiques ;
- $\Delta T_{Cv}(\text{exp}) - \Delta T_{Cv}(\text{théo}) = 0$, au chauffage et au refroidissement et sous différentes valeurs de champs magnétiques.

Les fonctions "objectifs" sont définies en fonction des propriétés physiques des MMC, par exemple dans le cas des TSO pour une valeur de champ magnétique donnée la température de Curie en chauffage et en refroidissement est la même car il n'y a pas d'hystérésis thermique.

L'efficacité d'une solution candidate est déterminée par sa dominance au cours du processus d'optimisation. L'approche d'optimisation appliquée est décrite en détail par Ouskova-Leonteva et *al* (2021)., [136, 137].

3.2.5 Application

3.2.5.1 Les résultats initiaux du modèle numérique :

La transition structurale joue un rôle dominant sur le comportement magnétique comme décrit ci-dessus. Le paramètre K^* désigne le facteur de rigidité standardisé, qui décrit le degré d'élasticité, donc l'entropie du réseau cristallin dans le système. Il représente

le paramètre clé du modèle *d-BEG-I*. Afin de visualiser son impact sur l'ordre de transition, nous fixons les paramètres libres suivants J_{exc} , J , U , p , en leur attribuant la valeur de 1, à champ magnétique nul. Sur les figures Fig. 3.5(a) et 3.5(b), nous représentons respectivement les courbes théoriques d'aimantation $M(T)$ et les pics de la capacité thermique magnétique, en montrant l'évolution de l'ordre de transition en fonction du paramètre K^* .

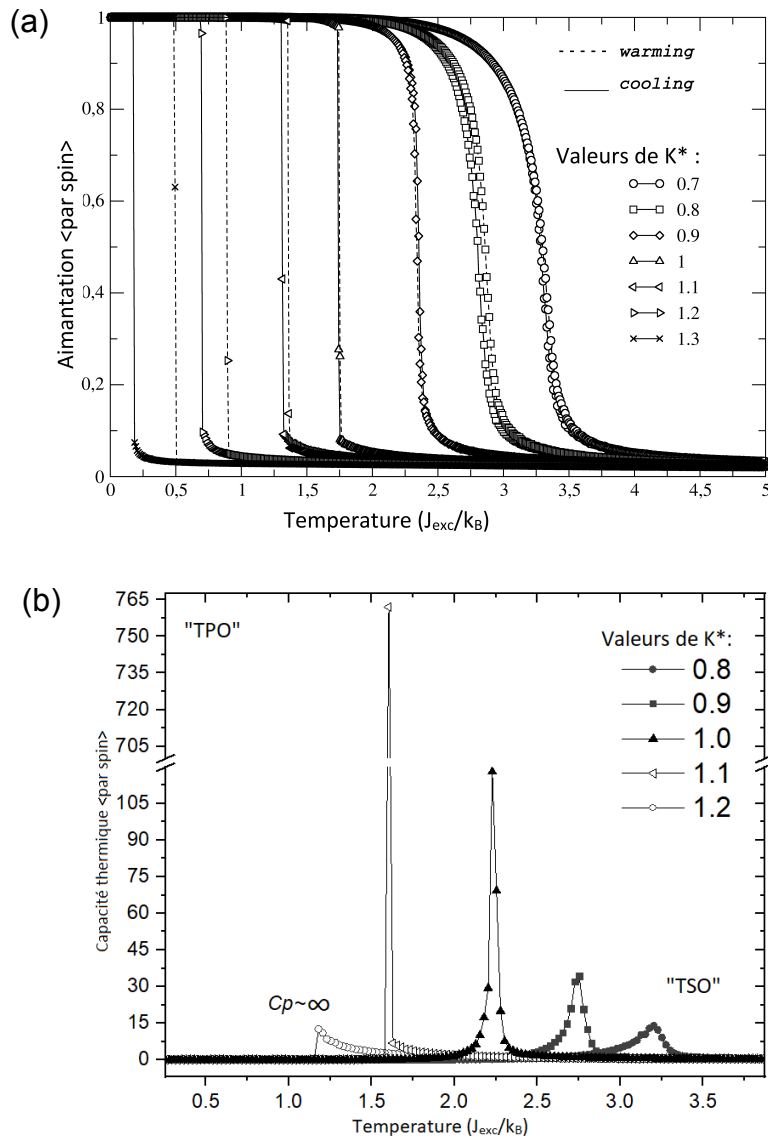


FIGURE 3.5: (a) L'évolution de l'aimantation lors du refroidissement (lignes continues) et du réchauffement (lignes discontinues), (b) et de la capacité thermique lors du refroidissement en fonction du paramètre K^* .

L'aimantation et la capacité thermique sont obtenus à partir des équations Eq.(3.22) et Eq.(3.24), respectivement.

De ces résultats nous tirons les informations suivantes :

- Le seuil entre le premier et le deuxième ordre de transition se produit à la valeur critique $K^*/J_{exc} = 1$. Plus le paramètre K^* est grand, plus la transition devient

- brusque et se produit à basse température ;
- Pour le maillage, le pas de température et la précision utilisée, le pic de la capacité thermique à $K^* \geq 1.3$ tend vers l'infini (une TPO parfaite) ;
- La diminution du paramètre K^* provoque un élargissement de la transition et la diminution de l'intensité du pic de la capacité thermique, qui dépend fortement du pas de température utilisé dans le cas des TPO ;
- Plus le paramètre K^* est grand, plus l'hystérésis augmente [voir la figure Fig. 3.5(a)].

3.2.5.2 Simulation de la transition magnétique de 2^{ème} ordre

Dans un premier temps nous testons la validité du modèle *d-BEG-I* sur un matériau de TSO. Le composé $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.3}$ a été choisi.

– Résultats expérimentaux et paramètres d'évaluation :

Les mesures d'aimantation isochope et de la capacité thermique sont réalisées sur le (PPMS,QD) sous différentes valeurs de champ magnétique en refroidissement. La capacité thermique est mesurée par la méthode de relaxation semi-adiabatique (voir chapitre §2 section 2.1). Nous mesurons un échantillon de dimensions $2 \times 2 \times 0.5$ mm d'une masse de ~ 14 mg. Sur la figure Fig. 3.6 nous représentons les courbes d'aimantation et de la capacité thermique à différents champs magnétiques.

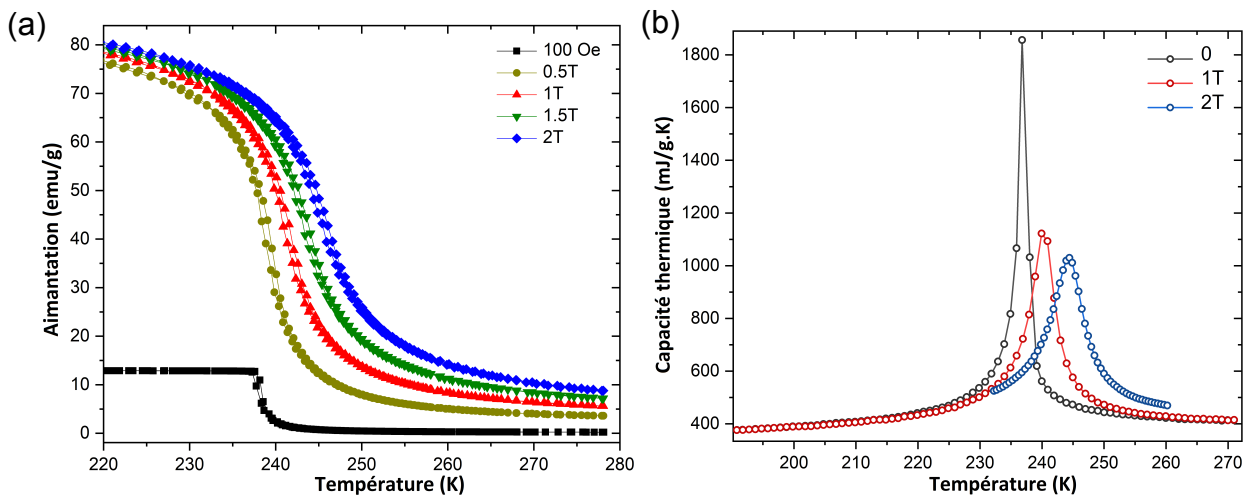


FIGURE 3.6: Résultats expérimentaux d'aimantation lors du refroidissement et du chauffage (a), et de la capacité thermique obtenue par la méthode de relaxation semi-adiabatique lors du chauffage à différents champs magnétiques (b) du composé $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.3}$.

Les paramètres d'évaluation, notamment les températures de Curie T_c et la largeur des pics de la capacité thermique ΔT_{Cv} à champ magnétique nul et 2T sont extraits des données expérimentales de la capacité thermique et d'aimantation, et sont présentés dans le tableau 3.1.

Valeurs expérimentales estimées lors du refroidissement		
Paramètres d'évaluation	H=0	H=2T
$\Delta T_{Cv}(\text{exp})$	10 K	12 K
T_c	238.5 K	245.5 K

TABLE 3.1: Les caractéristiques physiques apparentes déterminées à partir des données expérimentales des courbes d'aimantation et des pics de la capacité thermique du composé $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.3}$.

Comme décrit dans la section (2.3), la simulation des données expérimentales nécessite l'optimisation des paramètres du modèle numérique. Cette dernière est réalisée par l'approche MOAE en intégrant les valeurs des paramètres d'évaluation présentés dans le tableau 3.1.

– Résultats de la simulation numérique :

Sur les figures Fig.3.7(a) et Fig.3.7(b) nous représentons les résultats théoriques et expérimentaux de la capacité thermique et de l'aimantation à différentes valeurs de champ magnétique appliqué H . Ces données sont présentées dans un intervalle de température compris entre 210 et 270 K. Les valeurs des paramètres libres obtenues par l'optimisation sont les suivants : $J_{exc}=8.9$, $K^*/J_{exc}=0.85$, $U/J_{exc}=0.8$, $p = 1$.

Sur la figure Fig. 3.7(a) nous représentons les résultats théoriques et expérimentaux des courbes d'aimantation normalisées à une valeur d'aimantation à saturation $M_s \approx 80$ emu/g, lors du refroidissement à $H=0.5\text{T}$, 1T , 1.5T et 2T . Sur la figure Fig. 3.7(b), nous représentons les résultats théoriques et expérimentaux des pics de la capacité thermique à champ magnétique nul, 1T et 2T .

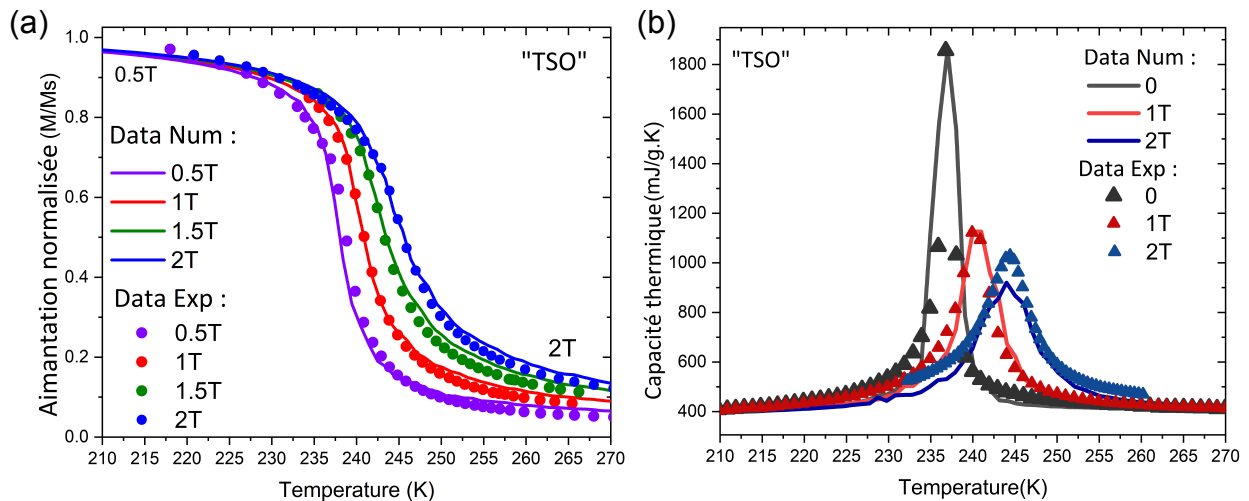


FIGURE 3.7: (a) Aimantation théorique (lignes continues) et expérimentale (symboles) lors du refroidissement, et (b) capacité thermique théorique et expérimentale lors du chauffage à différents champs magnétiques.

Nous constatons que les données théoriques correspondent qualitativement aux données expérimentales : l'évolution des courbes d'aimantation et de la capacité thermique avec le champ suit exactement la même forme rapportée par les mesures expérimentales.

En effet, le champ magnétique implique une diminution de la hauteur des pics de la capacité thermique théorique, déplacement vers les hautes températures et un élargissement.

Sur la figure Fig. 3.8, nous rapportons les traces du changement d'entropie totale ΔS_{tot} calculées à partir des courbes d'aimantation, en utilisant l'équation Eq.(3.26). Nous confirmons une seconde fois la concordance entre les courbes expérimentales et théoriques.

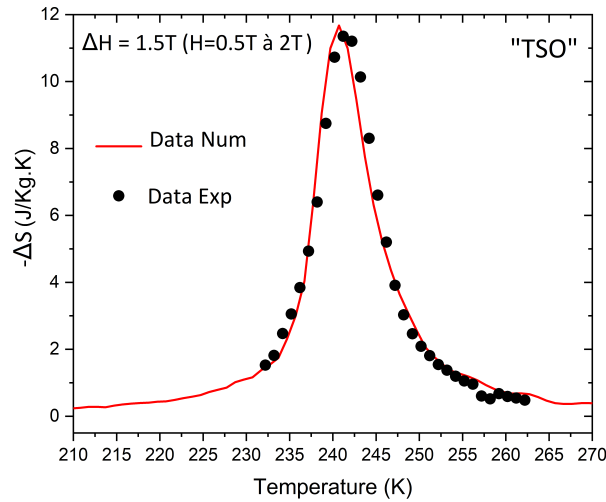


FIGURE 3.8: La variations de l'entropie magnétique ΔS à $\Delta H = 1.5T$, la trace rouge et les points en noir représentent respectivement les résultats d'application de l'équation de Maxwell sur les courbes d'aimantations théoriques et expérimentales.

3.2.5.3 Simulation de la transition magnétique de 1^{er} ordre

Pour aller plus loin, nous aborderons la transition TPO, connue pour être beaucoup plus compliquée à modéliser, compte tenu des différents aspects physiques qui impliqués à la transition, notamment l'hystérésis, et les déformations magnéto-cristallines/magnéto-élastiques. Nous nous intéressons donc au composé $\text{LaFe}_{11.83}\text{Si}_{1.17}$.

– Résultats expérimentaux et paramètres d'évaluation :

Nous mesurons l'aimantation et la capacité thermique sur le (PPMS,2T-QD) à différentes valeurs de champ magnétique, lors du refroidissement et du chauffage. La capacité thermique est mesurée par la méthode de relaxation semi-adiabatique. Nous mesurons un échantillon de dimension $2 \times 2 \times 0.5$ mm d'une masse de ~ 13.5 mg, en configuration de faible champ démagnétisant (le champ magnétique dans le plan).

Sur la figure Fig. 3.9 nous représentons les courbes d'aimantation et de la capacité thermique à différents champs magnétiques. Nous notons l'apparition d'un deuxième pic vers ~ 192 K, qui correspond probablement à une transition purement structurale, car il est insensible au champ magnétique appliqué et il n'y a rien de visible sur les courbes d'aimantation.

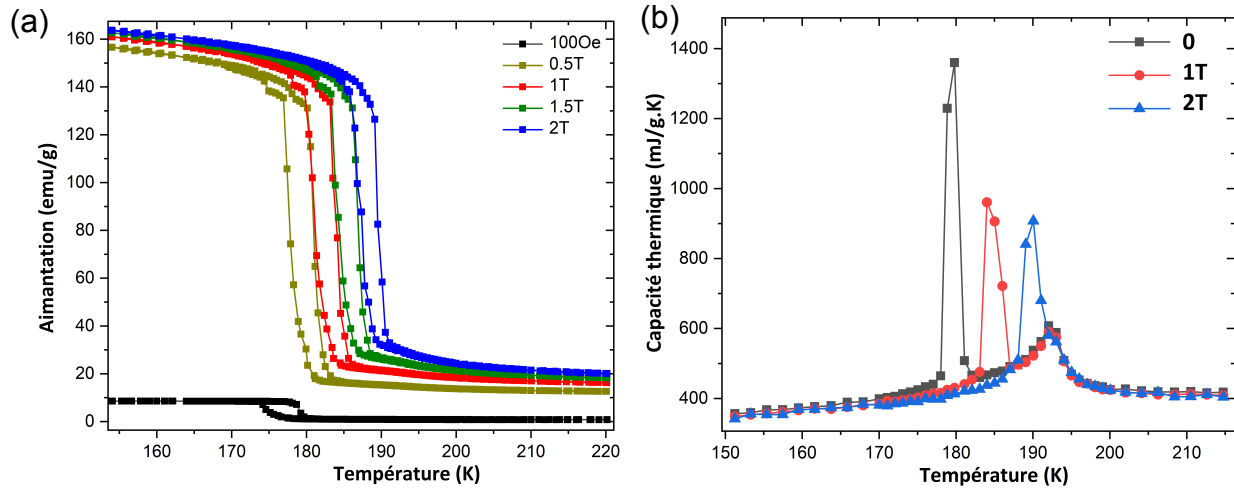


FIGURE 3.9: Résultats expérimentaux d'aimantation lors du refroidissement et du chauffage (a), et de la capacité thermique obtenue par la méthode de relaxation semi adiabatique 2τ lors du chauffage à différents champs magnétiques (b) du composé $\text{LaFe}_{11.83}\text{Si}_{1.17}$.

Les paramètres d'évaluation (T_c et ΔT_{Cv}) à $H = 0, 1 \text{ T}$ et 2 T sont extraits des données expérimentales de la capacité thermique et d'aimantation, et sont présentés dans le tableau 3.2.

Valeurs expérimentales estimées			
Paramètres d'évaluation	$H = 0$	$H = 1 \text{ T}$	$H = 2 \text{ T}$
$\Delta T_{Cv}(exp)$	2 K	3 K	3.5 K
T_c (refroidissement)	175.5 K	181.5 K	187.3 K
T_c (chauffage)	179.2 K	184 K	187.6 K

TABLE 3.2: Les caractéristiques physiques apparentes déterminées à partir des données expérimentales des courbes d'aimantation et des pics de la capacité thermique du composé $\text{LaFe}_{11.83}\text{Si}_{1.17}$.

– Résultats de la simulation numérique :

Les paramètres libres du modèle $d\text{-BEG-I}$ optimisés par l'approche MOAE sont donnés comme suit : $J_{exc} = 6.5$, $K^*/J_{exc} = -1.1$, $U/J_{exc} = 0.8$ et $p = 1.2$.

La figure Fig. 3.10 (a) représente les courbes d'aimantation théoriques et expérimentales à champ magnétique nul, 0.5 T, 1 T, 1.5 T et 2 T lors du refroidissement. Nous observons une bonne concordance entre les data expérimentales et théoriques, la TPO est bien reproduite, ainsi que la dépendance en champ magnétique. La figure Fig. 3.10(b) montre les pics de la capacité thermique lors du réchauffement à 0, 1 T et 2 T. Les hauteurs des pics théoriques sont largement supérieures aux mesurées expérimentales. Ceci n'est pas surprenant car la technique expérimentale utilisée (QD-standard) est problématique dans le cas des TPO (voir §2 section (2.1.4)).

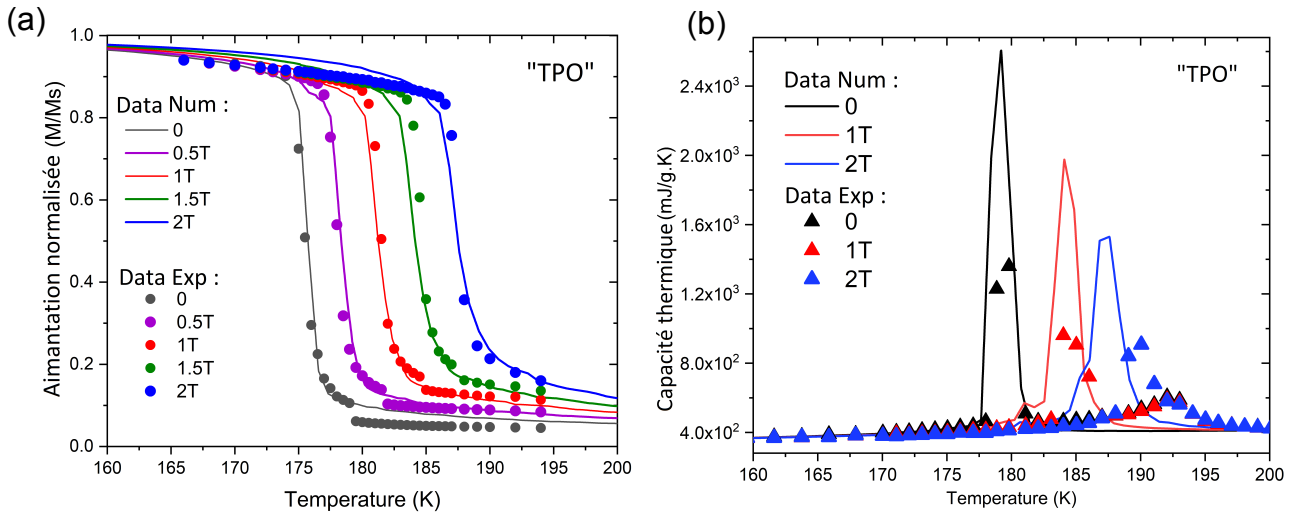


FIGURE 3.10: (a) Aimantation théorique (lignes continues) et expérimentale (symboles pleins) lors du refroidissement (b) la capacité thermique théorique et expérimentale lors du chauffage à différents champs magnétiques.

Sur la figure 3.11 nous montrons la variation de l'entropie magnétique, obtenue selon l'équation de Maxwell. Nous voyons un bon accord qualitatif en amplitude et en intensité entre les données théoriques et expérimentales.

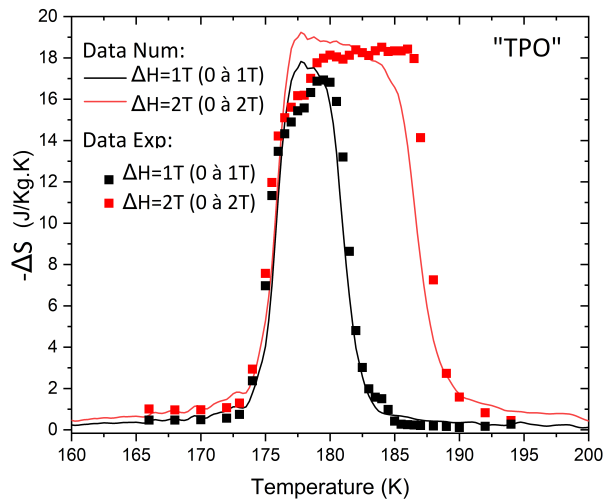


FIGURE 3.11: Variation de l'entropie magnétique à $\Delta H=1T$ et $2T$ obtenues à partir de l'équation de Maxwell en utilisant les courbes d'aimantation expérimentales et théoriques.

Par ailleurs, l'hystérésis est une autre caractéristique importante à vérifier. Sur la figure 3.12 nous présentons les courbes d'aimantation théoriques et expérimentales à champ magnétique nul, 0.5 T, 1 T, 1.5 T et 2 T lors du refroidissement et du chauffage. Nous observons une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques, avec une hystérésis apparente qui correspond aux données expérimentales.

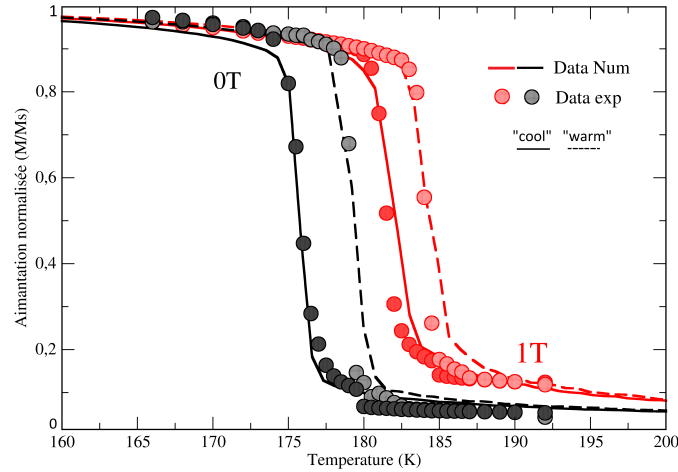


FIGURE 3.12: Aimantation théorique (traits) et expérimentale (symboles pleins) lors du refroidissement et du réchauffement.

L'hystérésis peut être contrôlée par les paramètres p et K^* . Nous supposons que l'origine de l'hystérésis générée par le modèle, est la conséquence de l'existence de deux minima d'énergie métastables au voisinage de la transition [157].

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle magnétique général "phénoménologique", permettant de décrire les transitions de phase ferromagnétique de premier et de deuxième ordre, et les propriétés magnétocaloriques associées à des alliages intermétalliques $\text{LaFe}_{11.83}\text{Si}_{1.17}$ et $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.3}$. Comme il est bien connu que, la transition magnéto-structurale est l'une des origines de l'EMC géant dans les MMC, nous avons donc pris en compte l'interaction entre les degrés de liberté magnétique et structural en utilisant une structure cristalline cubique. Le sous-système magnétique est décrit par le modèle d'Ising, quant au sous-système structural, nous avons utilisé le modèle d-BEG. Les deux sont décrits par des composantes de spin S et de contrainte σ , prenant des valeurs discrètes à deux états. Le modèle résultant permet des transitions de phases ferromagnétique de premier et de deuxième ordre, et de générer un grand changement d'entropie associé à la contribution magnéto-structurale. La variation d'entropie a été obtenue par intégration des courbes de l'aimantation en utilisant la relation de Maxwell.

Les paramètres libres de l'Hamiltonien sont optimisés par une approche évolutionnaires multi-objectifs *MOEA*. Cette approche consiste à utiliser le modèle magnétique comme une fonction d'évaluation principale, et les paramètres d'entrées dans l'algorithme évolutionnaire sont les paramètres d'évaluation issus des données expérimentales (T_c : températures de Curie, et ΔT_{Cv} : la largeur du pic de la capacité thermique). L'optimisation des paramètres libres de l'Hamiltonien est réalisée par la minimisation des écarts entre les paramètres d'évaluation expérimentales du MMC et ceux, calculés par une unité de post-traitement de la technique *MOEA* appelés "fonctions objectifs".

La raison du choix du modèle d'Ising au lieu d'utiliser le modèle de Heisenberg classique, est le fait que les simulations MC de l'Hamiltonien de Heisenberg classique ne reproduisent pas la valeur de saturation de l'entropie magnétique, en raison de la variation continue des variables de spin.

Les résultats du modèle magnétique montrent un bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. Le modèle magnétique comprend une description généralisée des transitions PM/FM, prenant en compte les principales propriétés physiques impliquées dans les matériaux ferromagnétiques, notamment : (i) le type de transition : la TPO et TSO, (ii) l'hystérésis est obtenue dans le cas des TPO, et (iii) les données expérimentales et théoriques d'aimantation dans le cas des TPO et TSO, et de capacité thermique dans le cas des TSO sont en bon accord. Cette étude nous permet d'étudier comment un changement dans les interactions de la partie cristalline influencera l'ordre de transition, et l'ampleur de l'EMC.

Malgré ce qui a été dit précédemment, quelques limites sont à noter. En ce qui concerne la capacité thermique dans le cas des TPO, le pic de capacité thermique théorique n'est pas une valeur fiable ; sa hauteur et sa largeur varient avec le nombre de mailles et des incréments de température utilisés dans la simulation, et peut tendre vers l'infini.

Chapitre 4

Matériaux magnétocaloriques : étude de cas

Ce chapitre s'inscrit dans le cadre d'un programme de deux collaborations scientifiques avec : (1) l'entreprise *Ubiblue* située à Strasbourg, par le biais de Dr Michel Risser et, (2) le laboratoire *Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials* (IMKLPCFM) en Chine, par le biais de Dr François Guillou.

Les travaux réalisés consistent, d'une part en des caractérisations "standard" des propriétés magnétiques et thermiques, et d'autre part des questions spécifiques ont été abordés : constantes d'anisotropie, capacité thermique de réseau, effet vierge, analyse structurale et micro-structurale. La provenance des matériaux étudiés se répartit comme suit :

- Lot Ubiblue : les intermétalliques LaFeSi, LaFeSiMnH et LaFeSiCo ;
- Lot IMKLPCFM : les alliages MnFePSiB, EuYbIn, Yb₂In et Ag₂Ga.

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie électronique à balayage (MEB), la relaxation semi-adiabatique (PPMS,QD) et mesures magnétiques (PPMS,QD). Les mesures expérimentales par DRX et DSC de type Peltier et commerciale ont été réalisées par F.Guillou.

4.1 Caractérisation standard d'alliages LaFeSiMnH et LaFeSi

4.1.1 L'alliage La(Fe,Si)₁₃

Les propriétés magnétiques du composé La_{0.97±0.03}Fe_{11.25±0.05}Si_{1.77±0.03} ont été caractérisées. L'intérêt porté sur ce composé est dû à sa transition de premier ordre très marquée. Les mesures d'aimantation isothermes et isochamps et de la capacité thermique sont effectuées sur le système PPMS, réalisées sur des échantillons de forme parallélépipédique de taille $\sim 2 \times \sim 2 \times \sim 0.5$ mm. La composition chimique est déterminée par l'analyse EDX.

4.1.1.1 Caractérisation magnétique

- **Aimantation isotherme :**

La figure Fig 4.1 présente les courbes d'aimantation isotherme $M(H)$, sous champ magnétique croissant "Up" et décroissant "Down", jusqu'à 2 T. Les données ont été enregistrées

avec une incrémentation en champ magnétique de $\delta H = 250$ Oe.

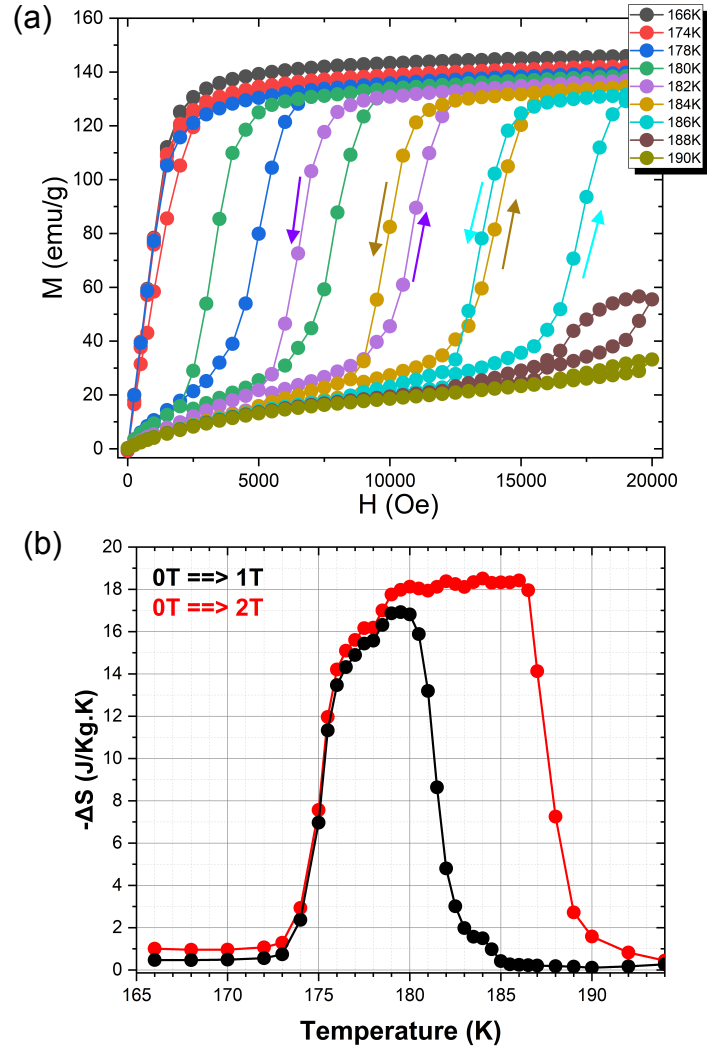


FIGURE 4.1: Aimantations isothermes du composé $\text{La}_{0.97\pm 0.03}\text{Fe}_{11.25\pm 0.05}\text{Si}_{1.77\pm 0.03}$ pour différentes valeurs de température, à des champs magnétiques compris entre 100 Oe et 2 T (a). Les variations d'entropie ΔS pour $\Delta H = 1$ T et 2 T du composé $\text{La}_{0.97\pm 0.03}\text{Fe}_{11.25\pm 0.05}\text{Si}_{1.77\pm 0.03}$, les ΔS sont calculées en utilisant l'équation de Maxwell à partir des $M(H)$ (b).

Le problème principal associé à l'emploi de la relation de Maxwell pour les TPO, provient quand il y a une évolution de la répartition de phase autour de la T_c , ce qui n'est pas le cas ici (voir chapitre §1 section 1.3.2).

– Aimantation isochose :

Les courbes d'aimantation en chauffage et en refroidissement sont présentées sur la figure Fig. 4.2. Les mesures ont été enregistrées sous différents champs magnétiques 0.05 T, 0.5 T, 1 T, 1.5 T et 2 T, dans un intervalle de température compris entre 160 K et 200 K avec une incrémentation en température $\delta T = 1$ K.

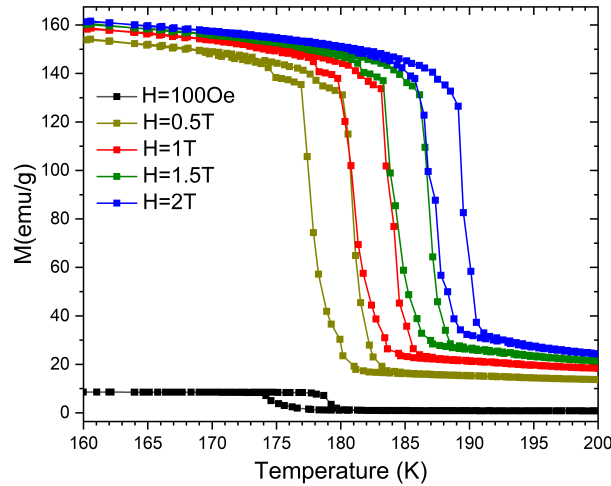


FIGURE 4.2: Aimantation isochope du composé $\text{La}_{0.97\pm 0.03}\text{Fe}_{11.25\pm 0.05}\text{Si}_{1.77\pm 0.03}$ sous différents champ magnétique, dans un intervalle de température compris entre 160 K et 200 K.

Au voisinage de la transition, la différence observée entre mesures sous champ/température croissant puis décroissant, est essentiellement associée au phénomène d'hystérésis magnétique/thermique respectivement, qui est fréquemment rencontrée dans les TPO.

4.1.1.2 Caractérisation thermique

La capacité thermique a été caractérisée sous champ magnétique nul et 2 T par la méthode semi-adiabatique proposée par QD sur un porte échantillon de plateforme verticale. La mesure de la C_p par la méthode QD "standard" (2τ) a été réalisée au préalable pour déterminer approximativement l'intervalle de température où se situe le pic de la C_p . Pour traiter les TPO, nous avons utilisé la méthode d'analyse "SCA-TPO" (voir §2 section 1.2.4) en chauffage.

Les données de mesure de la C_p sont montrées sur la figure Fig. 4.3.

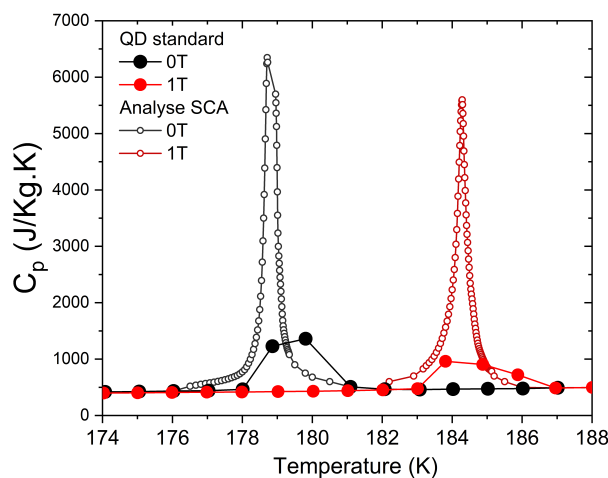


FIGURE 4.3: Capacité thermique réalisée par la mesure QD standard (symboles pleins), et par la méthode d'analyse SCA-TPO (symboles vides).

Les données de mesure obtenues par la méthode "standard" ont été enregistrées de 174 K à 188 K avec $\delta T = 1K$, représentées par des symboles pleins. Les données analysées par la méthode "SCA-TPO" ont été enregistrées pour des impulsions de température T_{rise} de 5 K [176 K - 181 K] à champ nul et 4 K [182 K -186 K] à 1 T, représentées par des symboles vides.

L'entropie totale peut être déduite à partir des pics de la C_p , en utilisant l'équation suivante :

$$S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT + S(T_i) \quad (4.1)$$

T_i représente la température référence, qu'on choisit suffisamment décalée de T_c pour que $\Delta S(T_i)$ soit nul.

Les courbes d'entropie S à champ nul et 1 T ainsi que la variation de l'entropie ΔS à $\Delta H = 1$ T sont présentés sur la figure Fig.4.4 (a) et (b). Les courbes d'entropie ne se rejoignent pas à haute température (la zone en colorée jaune). Ce décalage est attribué aux incertitudes expérimentales de la méthode utilisée. Pour le corriger, nous avons choisi comme référence la courbe à 1 T (TPO moins marquée), et de corriger celle mesurée à 0 T. Pour ce faire, nous ajustons à la main la courbe S à champ magnétique nul, en joignant la partie de la courbe à haute température vers la courbe S à 1 T (ça reste très approximatif bien entendu).

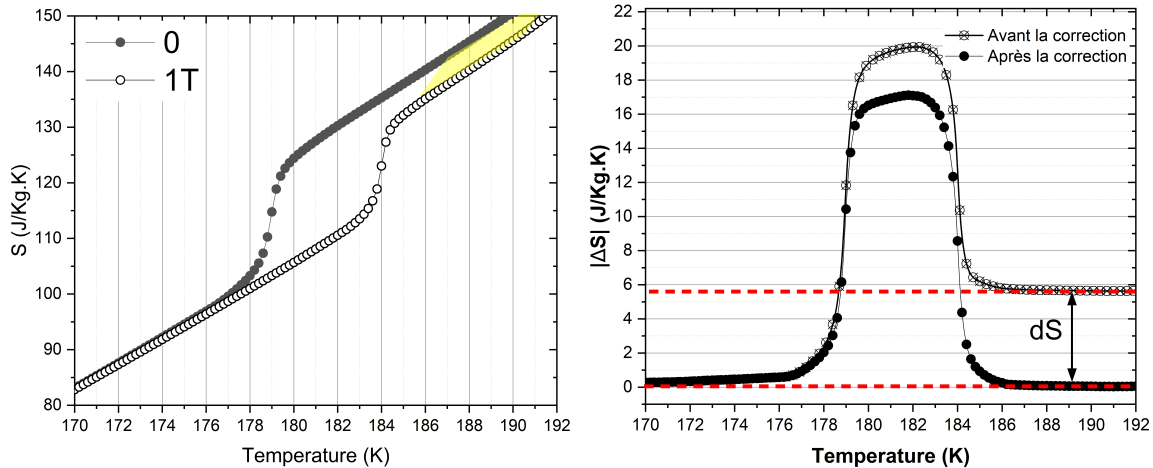


FIGURE 4.4: Entropie ΔS à champ magnétique nul et sous 1 T du composé $\text{La}_{0.97\pm 0.03}\text{Fe}_{11.25\pm 0.05}\text{Si}_{1.77\pm 0.03}$, obtenue par intégration des pics de la C_p (analyse SCA) présentés sur la Fig.4.3, en utilisant l'Eq.4.1 (figure à gauche). ΔS pour un $\Delta H = 1$ T [$S_{1T} - S_0$], avant et après la correction de la hauteur du pic (figure à droite).

La valeur de ΔS après la correction est de $\sim 17 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. La valeur de l'entropie maximale $\sim 17 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ obtenue par cette méthode est en accord avec celle obtenue par la méthode magnétique.

4.1.2 Les alliages $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{-H}$

Cette famille de composés montre des propriétés magnétocaloriques intéressantes pour la réfrigération magnétique, fonctionnant sur une large plage de températures. Le décalage de l'EMC sur un intervalle de température assez large peut être mis en œuvre, et exploité

dans les cycles AMRR dans le but d'amplifier le ΔT_{ad} .

Dans cette section, les résultats des caractérisations (standard) des propriétés magnéto-caloriques de quatre alliages $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ sont présentés. La composition de chaque alliage a été ajustée par un processus d'hydruration, dans le but de décaler les (T_c) vers les températures ambiantes tout en maintenant un effet magnéto-calorique (EMC) important. Il convient d'indiquer que nous connaissons pas les compositions chimiques des composés, ils nous ont été fournis par "Ubibblue", en provenance de Vacuumschmelze.

4.1.2.1 Caractérisation magnétique

– Aimantation isotherme :

Les mesures d'aimantation isotherme $M(H)$ des quatre compositions libellées compo-1, compo-2, compo-3 et compo-4, sont effectuées sur le système PPMS Quantum Design (PPMS, QD), et réalisées sur des échantillons de forme parallélépipédique. Sur la figure Fig 4.5 nous présentons les courbes de $M(H)$ en "Up" (aimantation) et en "Down" (désaimantation) à des champs magnétiques H allant de 0 T à 2 T, et sur des gammes de températures appropriées pour chaque composition. Les données ont été enregistrées avec une incrémentation en température de $\delta T = 1$ K et sous champ magnétique $\delta H = 250$ Oe.

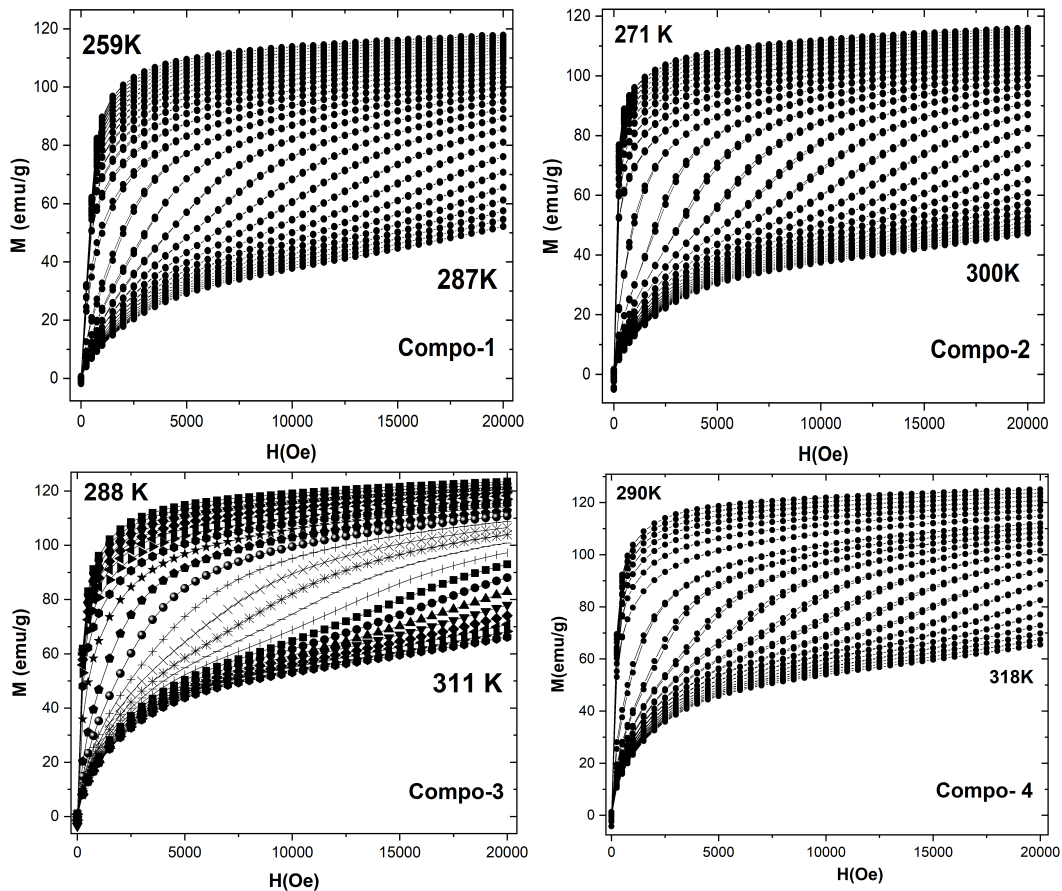


FIGURE 4.5: Aimantations isothermes des quatre compositions de la famille $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{-H}$ de différentes stœchiométries, pour différents intervalles de température, sous des champs magnétiques compris entre 100 Oe et 2 T.

La caractérisation magnétique isotherme de ces composés indique que la transition magnétique se situe à la frontière entre premier et deuxième ordre, du fait que la signature de l'hystérésis est très faible, et la forme des courbes confirme que les matériaux présentent un métamagnétisme doux. Cependant, afin de s'en assurer, il convient d'examiner les courbes d'aimantation isochoamps, ce qui sera présenté dans la suite de cette étude. Par ailleurs, les valeurs d'aimantation sous champs forts au dessus de la transition sont importantes (~ 40 emu/g). Il convient de noter que l'investigation d'une possible présence d'une deuxième transition provenant d'une phase secondaire magnétique a été effectuée, des mesures $M(T)$ ont été réalisées jusqu'à 350 K et aucune transition n'est à signaler. L'hypothèse la plus probable est que cette aimantation provient de la phase secondaire Fe- α .

Par ailleurs, la température de transition T_c augmente lorsque la concentration en hydrogène augmente. Le tableau ci-dessous représente les T_c des quatre compositions.

Compositions	compo-1	compo-2	compo-3	compo-4
T_c [K] à H=0	~ 271	~ 282	~ 297	~ 300

TABLE 4.1: Les températures de Curie des quatre compositions lors du chauffage.

– **Variations de l'entropie $|\Delta S|$:**

Les variations de l'entropie $|\Delta S|$ issues des courbes $M(H)$ "Up" sur une incrémentation en température comparable avec les mesures $M(H)$, sont calculées pour toutes les compositions à partir de l'équation de Maxwell, et présentées sur la Fig. 4.6.

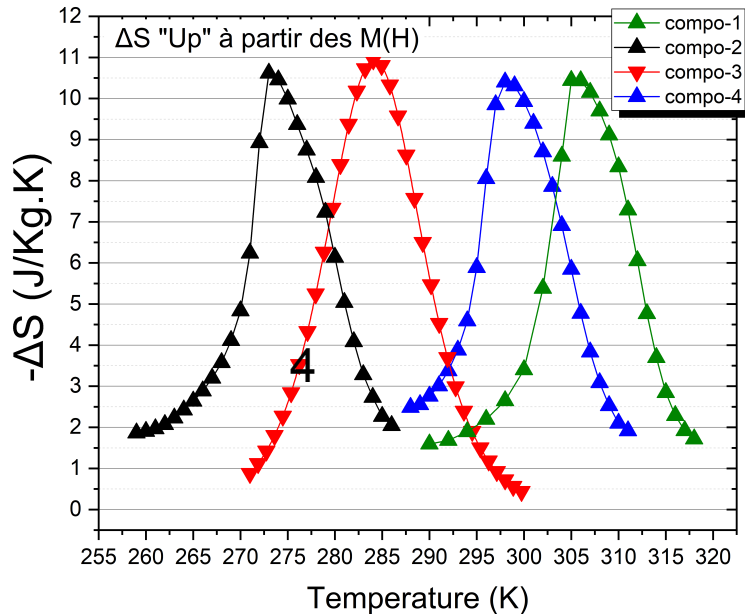


FIGURE 4.6: Représentation de la variation de l'entropie ΔS des 4 compositions de la famille LaFeSiMnH, obtenues par la relation de Maxwell à partir des courbes $M(H)$ "Up" représentées dans la figure Fig 4.5 pour une variation de champ magnétique $\Delta H=2T$.

Les pics de $|\Delta S|$ sont symétriques, et les valeurs maximales $|\Delta S_{max}|$ des quatre compositions présentent approximativement la même valeur de 10 à 11 $J.Kg^{-1}K^{-1}$ sous $\Delta H = 2$

T et centrées sur T_c . Les valeurs de $|\Delta S_{max}|$ de ces composés hydrogénés sont considérablement réduites par rapport à celle du composé $\text{Fe}_{11.25\pm 0.05}\text{Si}_{1.77\pm 0.03}$ de $\sim 18 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

– **Aimantations iso-champs :**

La mesure de l'aimantation iso-champ $M(T)$ de la composition -1- est choisie pour illustrer l'évolution de l'aimantation de cette famille de composition en fonction de la température, et représentée sur la figure Fig. 4.7(a). La mesure est réalisée en "refroidissement" et en "chauffage", à des champs magnétiques H allant de 100 Oe à 2 T dans un intervalle de températures compris entre 260 K et 287 K. Les $M(T)$ de cette composition montrent une hystérésis plus visible que celle observée sur les $M(H)$.

La figure Fig. 4.7(b) présente $|\Delta S|$, obtenue en employant l'équation de Maxwell sur les courbes de $M(T)$ (présentées sur la figure Fig. 4.7(a)), sur une incrémentation en température comparable avec les mesures d'aimantation. Contrairement aux mesures iso-

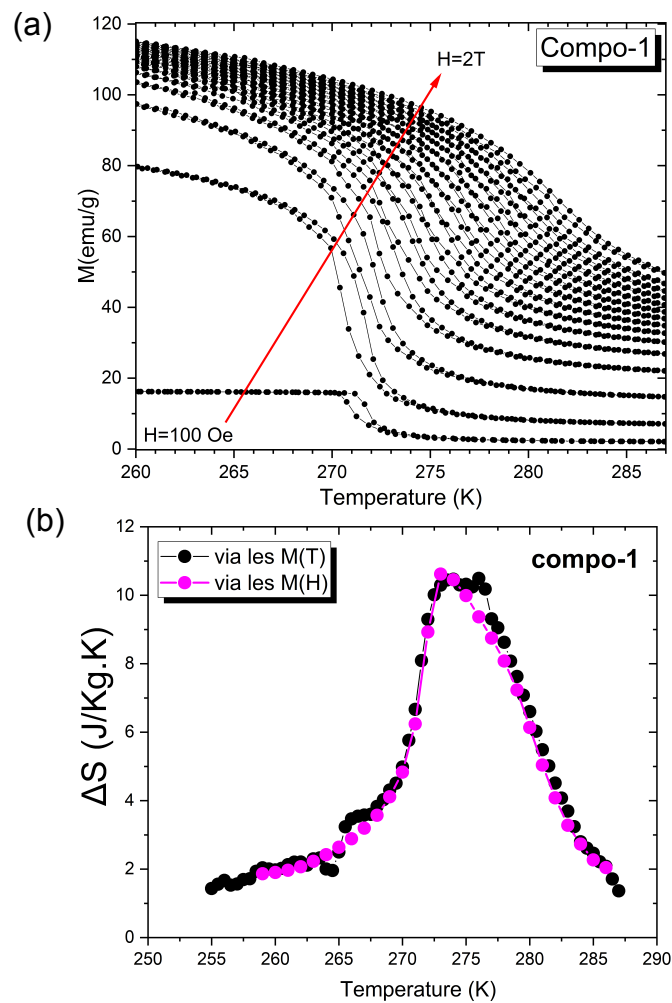


FIGURE 4.7: $M(T)$ iso-champ de la composition 1 du composé LaFeSiMnH (a), ΔS via les courbes iso-champs et isothermes (b).

thermes, ces composés présentent une hystérésis thermique (faible) de l'ordre de $\sim 0,7$ K. Les ΔS obtenues à partir des aimantations iso-champ et isotherme se superposent bien.

Les mesures magnétiques sont cohérentes avec les précédentes études menées sur ce type d'alliages [177, 178, 179, 180, 181, 171, 172]. Il a déjà été démontré dans plusieurs

études que la T_c de ce type d'alliage hydrogéné peut être augmentée en continu jusqu'à environ ~ 336 K [49, 171, 172, 181, 175].

4.1.2.2 Caractérisation thermique

La capacité thermique a été mesurée par la méthode semi-adiabatique (PPMS, QD), sur un porte-échantillon de plateforme verticale (puck vertical) adapté aux mesures dans des champs magnétiques non nuls (1T dans le cas présent), pour deux raisons principales : (i) le champ magnétique est dans le plan de l'échantillon ce qui assure un petit effet démagnétisant ; (ii) l'échantillon se situe dans une zone de champ constant qui évite qu'une force magnétique ne s'exerce sur l'échantillon [249].

La Figure Fig. 4.8 montre l'évolution de la capacité thermique des quatre compositions en fonction de la température, à champ magnétique nul et à 2 T.

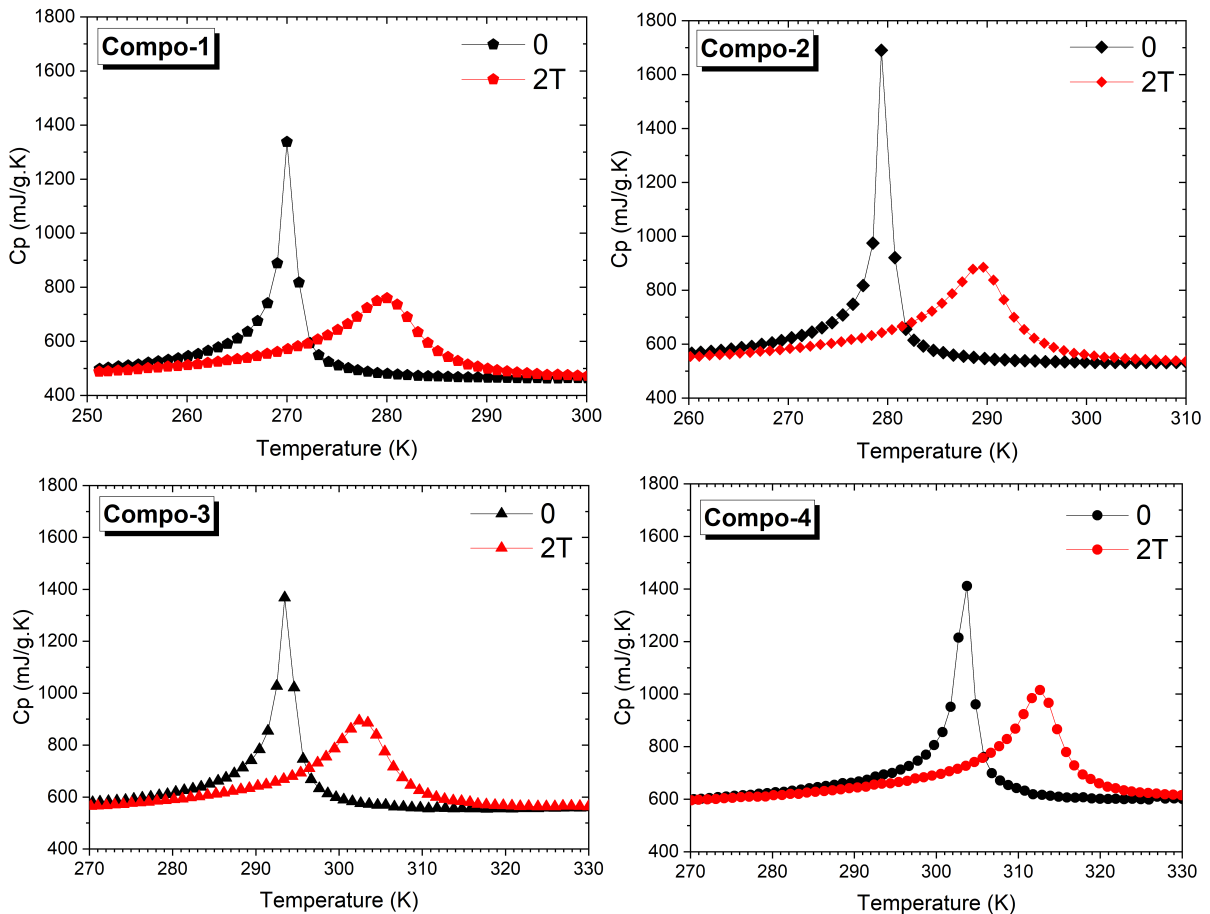


FIGURE 4.8: Capacités thermiques des quatre compositions à $H = 0$ et 2T, mesurées la méthode semi-adiabatique (PPMS, QD).

L'application du champ magnétique mène à l'élargissement du pic de la capacité thermique, et l'évolution de la transition vers les hautes températures.

4.2 L'alliage Eu_2In

Il est connu dans la littérature que la transition ferromagnétique du composé Eu_2In est de premier ordre, observée à une $T_c \approx 55.2$ K [202, 203, 204, 205]. F.Guillou et *al* (2020) ont exploré en détails l'effet de la substitution de Yb non magnétiques dans Eu_2In , pour une série l'alliage $\text{Eu}_{2-x}\text{Yb}_x\text{In}$ [202]. Le ferromagnétisme dans Eu_2In n'a été découvert que récemment [203], et les propriétés des intermétalliques RE_2In ne sont pas encore entièrement comprises.

D'autre part, les propriétés physiques de RE_2In avec des éléments de terres rares potentiellement divalents, tels que Eu et Yb, sont relativement inconnues, bien qu'elles soient probablement les plus intéressantes en raison de leurs degrés de liberté de valence supplémentaires. La transition ferromagnétique du matériau Eu_2In mérite d'être étudiée en détail car elle révèle une grande chaleur latente, et il a été considéré comme un matériau à effet magnétocalorique géant [203]. De plus l'hystérésis thermique est très faible (moins de 0,1 K), faisant de Eu_2In l'un des rares exemples de TPO presque idéale. Pour toutes ces raisons, nous nous sommes intéressés à l'investigation de la contribution de réseau dans le composé Eu_2In . Pour ce faire, le composé Yb_2In a été pris comme référence isostructurale, avec des moments angulaires : $J(\text{Yb}^{2+}) = 0$ et $J(\text{Eu}^{2+}) = 7/2$. La synthèse et la structure cristalline orthorhombique de type PbCl_2 de l' Yb_2In binaire ont déjà été rapportées [214].

4.2.1 Correction du terme de réseau de la capacité thermique

Dans cette section, le but est de déterminer la contribution de réseau de la capacité thermique du composé Eu_2In , à partir du composé isostructural non-magnétique Yb_2In . Cette démarche permet de remonter à la contribution magnétique et à l'entropie magnétique du composé Eu_2In .

Les différentes contributions de la capacité thermique totale sont données par l'approximation standard suivante :

$$C_{tot} \approx C_{lattice} + C_{elec} + C_{mag} \quad (4.2)$$

À basses températures, le terme $C_{lattice}$ est lié aux vibrations du réseau modélisé comme une contribution βT^3 ; un terme électronique de la forme γT qui est lié à la contribution électronique ; et un apport magnétique C_{mag} .

Les contributions électronique et réseau de la composition référence, sont estimées en déterminant les coefficients γ et β à partir de la trace $[C/T](T^2)$, et sont déduits comme suit :

$$\frac{C(T)}{T} \approx \gamma + \beta T^2 \quad (4.3)$$

Cela nous permet d'estimer θ_D (dans la limite de basse température).

La figure Fig. 4.9 présente la capacité thermique de Yb_2In mesurée par le système PPMS par la méthode standard "2 τ " semi-adiabatique, dans un intervalle de température compris entre 2 K et 100 K.

A partir de la courbe de C/T vs T^2 nous estimons le terme électronique $\gamma \approx 5$ mJ mol⁻¹K⁻² et le terme de réseau cubique $\beta \approx 3,3$ mJ mol⁻¹K⁻⁴, permettant à son tour d'estimer la température de Debye dans la limite de basse température : $\theta_{D-LT} = (12\pi^4 nR/5\beta)^{1/3} \approx 120$ K, avec $R = 8,314$ J mol⁻¹ K⁻¹ (la constante molaire des gaz) et $n = 3$ atomes f.u.⁻¹.

La capacité thermique de Yb_2In ne révèle aucune anomalie particulière.

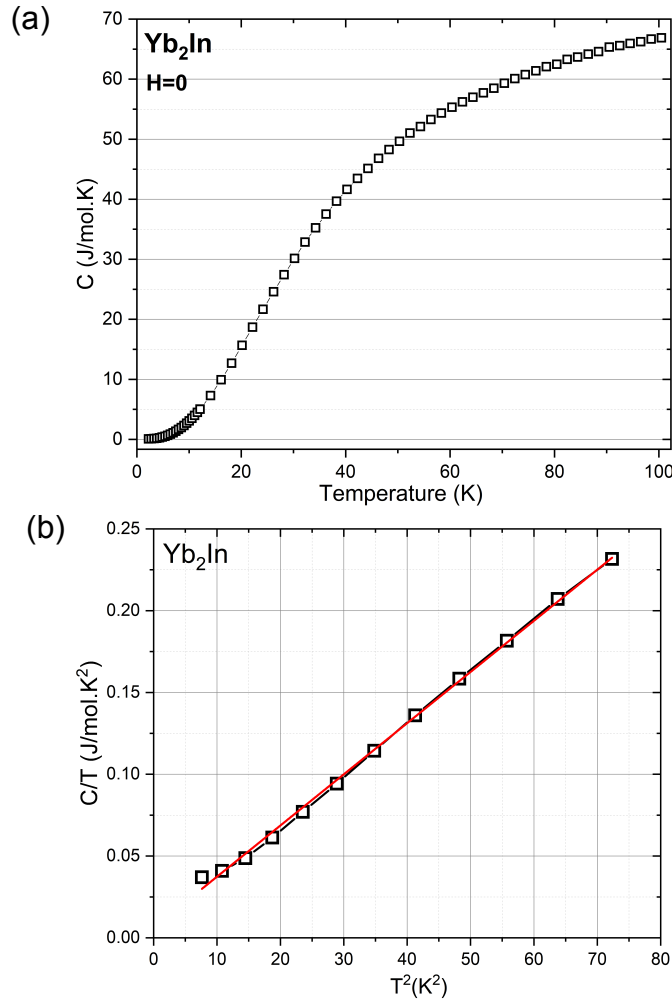


FIGURE 4.9: (a) Capacité thermique à champ magnétique nul du composé Yb_2In , (b) trace de C/T en fonction de T^2 à basse température obtenue expérimentalement.

Par définition, les atomes de la composition référence et ceux de la composition d'intérêt ne sont pas les mêmes : la masse molaire et le volume sont différents, ceci joue un rôle sur les fréquences de vibrations et doit être corrigé. La température de Debye devrait varier comme suit :

$$\theta_D \propto M_{mol}^{-1/2} V_{mol}^{-1/3} \quad (4.4)$$

Où V_{mol} représente le volume molaire et M_{mol} la molaire masses. Un facteur de correction "r" indépendant de la température pour corriger les contributions au réseau de la composition d'intérêt par rapport à celles de la référence, est donné comme suit :

$$r = \frac{\theta_D(\text{Eu}_2\text{In})}{(\theta_D(\text{Yb}_2\text{In}))} = \frac{V_{mol}^{1/3}(\text{Yb}_2\text{In}) M_{mol}^{1/2}(\text{Yb}_2\text{In})}{V_{mol}^{1/3}(\text{Eu}_2\text{In}) M_{mol}^{1/2}(\text{Eu}_2\text{In})} \approx 1.003 \quad (4.5)$$

Le facteur de correction est proche de l'unité. Dans le cas présent, grâce à la contraction lanthanidique qui fait que les variations de masse et de volume se compensent, ainsi nous pouvons approximer ~ 1 , et donc considérer directement la courbe Yb_2In comme une bonne image de la contribution de réseau dans Eu_2In .

Ensuite, la capacité thermique magnétique et l'entropie magnétique de Eu_2In ont été donc obtenues en supposant que les contributions de réseau et électronique sont similaires dans Eu_2In et Yb_2In , par la suite, nous soustrayons les données expérimentales $C(T)$ de Yb_2In des données expérimentales $C(T)$ de Eu_2In mesurées précédemment.

L'entropie magnétique est obtenue comme suit :

$$S_m = \int \frac{C_m}{T} dT \quad (4.6)$$

Les différentes contributions de la capacité thermique totale, ainsi que l'entropie magnétique S_m sont présentées sur la figure Fig. 4.10.

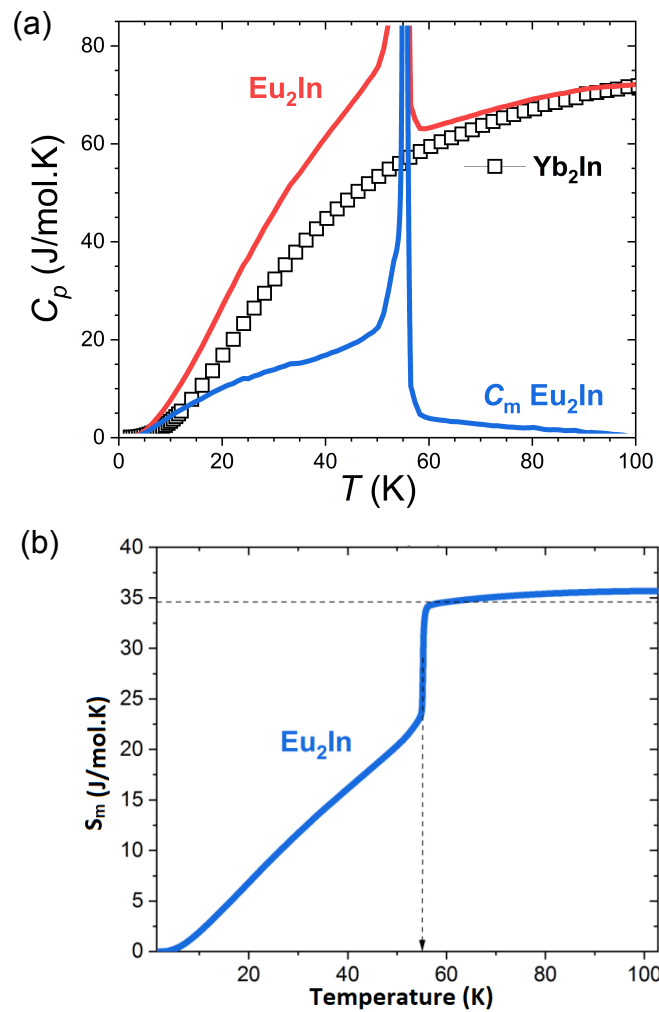


FIGURE 4.10: Capacité thermique à champ magnétique nul de Eu_2In et Yb_2In . (a) calcul de la contribution magnétique de Eu_2In en utilisant la capacité thermique Yb_2In obtenue expérimentalement (carrés vides); (b) Dépendance en température de l'entropie magnétique dans Eu_2In . La ligne pointillée horizontale représente l'entropie magnétique théorique dans la limite haute température, et la flèche verticale marque $T_C = 55.2(5)$ K de Eu_2In [202].

L'entropie magnétique totale de Eu_2In , $S_m \approx 35,6 \text{ J.mol}(\text{Eu}_2\text{In})^{-1}\text{K}^{-1}$ à $T = 100 \text{ K}$ [voir Fig.4.10] est entièrement compatible dans la limite à haute température du modèle

de Brillouin localisé, soit $R\ln(2J+1) = 34,6 \text{ J.mol(Eu}_2\text{In)}^{-1}\text{K}^{-1}$ avec $J = 7/2$ le moment cinétique total de Eu^{2+} . La variation de l'entropie à la transition est d'environ $\sim 10.5 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, une valeur assez considérable.

L'entropie magnétique de Eu_2In montre une discontinuité très marquée avec $1/3$ de l'entropie, sur un intervalle de température moins de 3 K autour de la transition, qui est principalement responsable de l'effet magnétocalorique exceptionnel de Eu_2In .

4.3 L'alliage MnFe_4Si_3

Le composé MnFe_4Si_3 est un candidat potentiel pour les applications magnétocaloriques à température ambiante, et dans la recherche des aimants permanents. L'ordre de la transition magnétique et le schéma d'anisotropie magnéto-cristalline sont deux points essentiels pour la compréhension de cet alliage. Cependant, plusieurs études ont conduit à des désaccords sur ce sujet, et le signe de l'anisotropie n'était pas confirmée.

En effet, l'anisotropie magnétique a été initialement supposée correspondre à l'axe de facile aimantation c à partir des mesures de diffraction des neutrons et de la diffraction des rayons X sur des poudres orientées dans le champ [192, 193, 194]. Plus tard, d'autres auteurs ont reporté que (c) était l'axe de difficile aimantation et (a,b) le plan de facile aimantation, les études sont basées sur des données des monocristallins [195].

Dans cette section, les propriétés magnétiques du composé $\text{Mn}_{\sim 0.86}\text{Fe}_{\sim 4.24}\text{Si}_{\sim 2.90}$ ont été étudiées. Les mesures d'aimantation ont été réalisées selon l'axe (c) et le plan (a,b) , sur un monocristal de haute qualité, synthétisé par la méthode de flux [191].

4.3.1 Caractérisation magnétique et détermination des constantes d'anisotropie

Des mesures d'aimantation du composé $\text{Mn}_{\sim 0.86}\text{Fe}_{\sim 4.24}\text{Si}_{\sim 2.9}$ (27.14 mg) en fonction du champ magnétique à 2 K ont été réalisées (PPMS). Les données d'aimantation isotherme ont été enregistrées sur le monocristal le long de l'axe c , et dans le plan (a,b) . Les courbes sont présentées sur la Fig. 4.11.

Les résultats de mesure montrent que c est un axe de difficile aimantation. Ces observations, sont en accord avec les courbes d'aimantation précédemment rapportées sur des monocristaux [195].

La détermination des constantes d'anisotropie est l'un des problèmes du magnétisme expérimental. Le concept d'énergie d'anisotropie magnétique a été initialement formulé par Akulov et al (1929)[196] pour les aimants ferro cubiques. L'expression relative aux cristaux uni-axiaux a été obtenue par (Gans et al et Czerlinsky et al) [198, 199] :

$$E_{an} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (4.7)$$

K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie, et θ l'angle entre le vecteur d'aimantation et l'axe de symétrie. L'équation (4.7) s'applique, en particulier, aux aimants hexagonaux

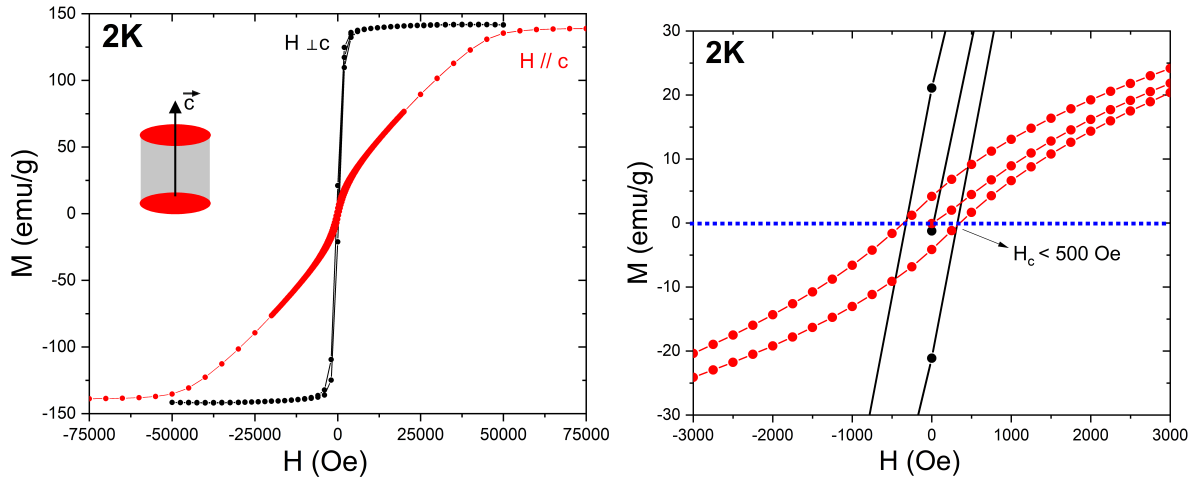


FIGURE 4.11: Courbes d'aimantation du MnFe_4Si_3 à 2 K le long (courbe rouge) et perpendiculairement à l'axe c (courbe noir).

dans des situations où les termes d'anisotropie d'ordre supérieur peuvent être négligés. Pour déterminer K_1 et K_2 à partir des mesures d'aimantation le long de la direction de l'axe c , la méthode de Sucksmith et Thompson a été utilisée [197].

– Détermination de K_1 et K_2 :

Le schéma illustrant le vecteur d'aimantation par rapport à la direction uni-axiale c , est donné sur la figure Fig. 4.12.

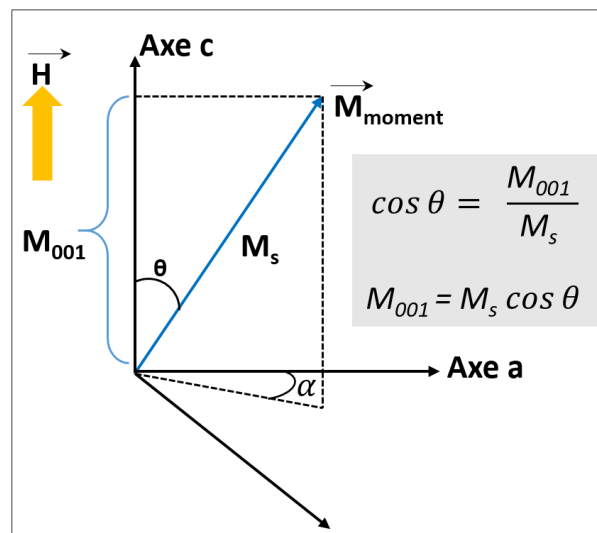


FIGURE 4.12: Illustration du vecteur d'aimantation soumis à un champ magnétique \mathbf{H} (appliqué suivant l'axe c), et l'axe c étant l'axe de difficile aimantation.

Où M_s et M_{001} représentent l'aimantation à saturation et sa composante suivant l'axe c , respectivement. L'axe c est l'axe de "difficile aimantation" et (a,b) le plan de "facile aimantation". Le champ magnétique \mathbf{H} est appliqué selon l'axe c .

L'énergie minimale , incluant l'anisotropie et l'énergie magnétique est donnée par :

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mu_0 H M_s \cos \theta \quad (4.8)$$

L'énergie minimale correspond à la minimisation de F vis-à-vis de l'angle θ :

$$\frac{dF}{d\theta} = \sin \theta (2K_1 \cos \theta + 4K_2 \cos \theta \sin^2 \theta + \mu_0 M_s H) = 0 \quad (4.9)$$

Par conséquent :

$$\frac{2K_1 M_{001}}{M_s} + 4K_2 \frac{M_{001}}{M_s} \sin^2 \theta = -\mu_0 M_s H \quad (4.10)$$

$$\frac{2K_1}{M_s^2} + \frac{4K_2}{M_s^2} (1 - \cos^2 \theta) = \frac{-\mu_0 H}{M_{001}} \quad (4.11)$$

L'évolution de H/M_{001} en fonction de M_{001}^2 est donné comme suit :

$$-\left(\frac{2K_1 + 4K_2}{M_s^2}\right) + \frac{4K_2 M_{001}^2}{M_s^4} = +\frac{\mu_0 H}{M_{001}} \quad (4.12)$$

Les termes $4K_2/M_s^4$ et $(-2K_1 - 4K_2)/M_s^2$ présentent la pente, et l'intersection avec l'axe des ordonnées, respectivement [197].

Les constantes d'anisotropie de la courbe d'aimantation suivant la configuration parallèle à l'axe c Fig.4.11, ont été déterminées par la méthode de Sucksmith et Thompson. Pour ce faire, la courbe $\mu_0 H/\mu_0 M$ a été tracée en fonction de $\mu_0 M^2$, et présentée sur la figure Fig.4.13.

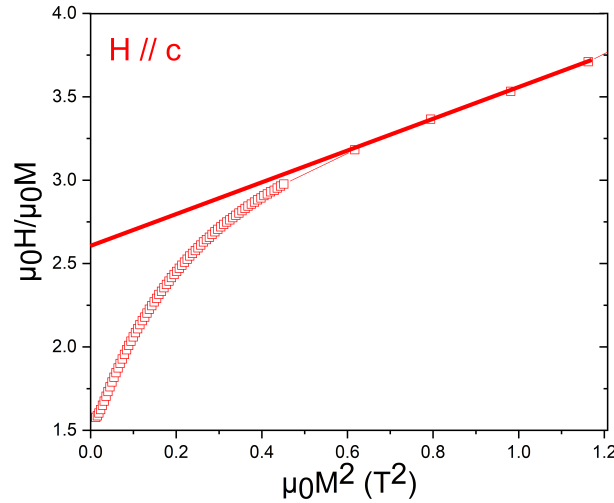


FIGURE 4.13: La détermination des constantes d'anisotropie par la méthode de Sucksmith et Thompson.

La constante d'anisotropie K_1 à 2 K est donnée dans le tableau Tab.4.2, et est comparée à celles obtenues à 150 K et 300 K (rapportées par F.Guillou et *al* (2021)). Il convient de noter que K_2 est négligeable par rapport à K_1 .

La prédominance de K_1 et son signe négatif est aligné avec une direction magnétique plane de facile aimantation (perpendiculaire à l'axe c) [201]. L'anisotropie décroît lentement en augmentant la température jusqu'à se rapprocher de la température de Curie $T_c \approx 323$ K où elle décroît plus rapidement [191].

Températures	2 K	150 K	300 K
K_1 [MJm ⁻³]	~ -4.1	-2.5±0.7	-1.5±0.7

TABLE 4.2: La constante d'anisotropie K_1 magnéto-cristalline du composé $MnFe_4Si_3$ à différentes températures.

4.4 Les alliages MnFePSiB

4.4.1 L'alliage $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$ pour $x : 0, 0.02$ et 0.04

Les matériaux $MnFe(P,As,Ge,Si/B)$ sont un autre exemple de TPO impliquant une contribution magnéto-élastiques. Le composé parent $MnFe_{0.95}P_{2/3}Si_{1/3}$ présente une hystérésis très importante de l'ordre de 75 K, et un effet vierge (EV) significatif [10]. La substitution de P par 0.075 de bore (B) ($MnFe_{0.95}P_{0.595}B_{0.075}Si_{0.33}$) entraîne d'une part, une augmentation significative de T_c (de 215 K à 283 K lors du chauffage) [56], et d'autre part l'hystérésis et l'EV sont fortement réduits (une hystérésis de seulement 1,6 K).

Dans cette section, l'EV de trois compositions de la famille $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$ (avec $x : 0, 0.02$ et 0.04) a été investigué par des mesures thermiques. Les ordres de grandeur ont été comparés par la suite aux données d'aimantation mesurées antérieurement par F.Guillou.

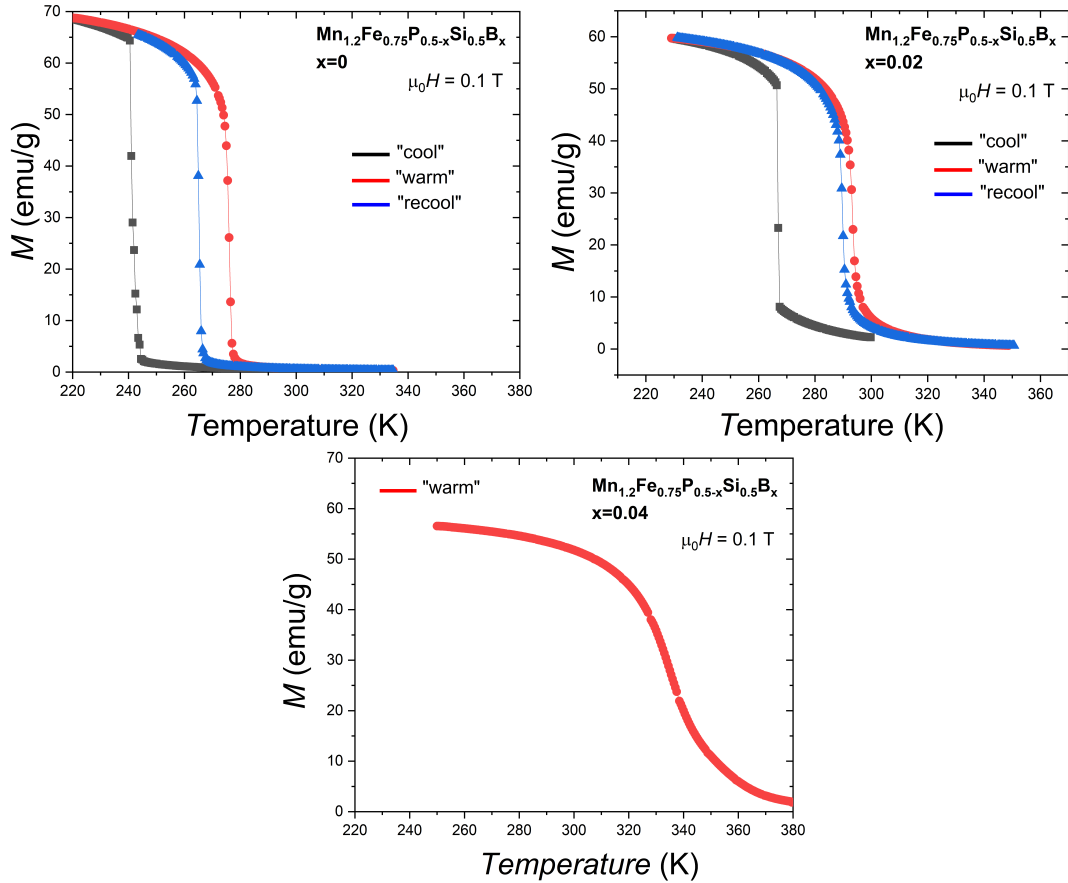
Nous rappelons que l'EV est caractérisé par une température de transition lors du premier refroidissement "plus basse" que les cycles thermiques suivants, cet effet est probablement lié aux contraintes produites lors de la transition (pour plus de détails voir §1 section 4.1)

4.4.1.1 Caractérisation magnétique

Dans un premier temps, nous rapportons les données de mesure magnétique à champ magnétique nul des trois compositions (vierges) $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$ (avec $x : 0, 0.02$ et 0.04).

Les trois compositions $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5}Si_{0.5}$, $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.48}Si_{0.5}B_{0.02}$ et $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.46}Si_{0.5}B_{0.04}$ ont été réalisées suivant 3 cycles de température : (1) refroidissement, (2) chauffage et (3) un 2^{ème} refroidissement. Les résultats sont présentés sur les figures Fig. 4.14.

Les courbes d'aimantation des deux compositions à $x = 0$ et $x = 0.02$, indiquent que la transition est de premier ordre, de par leurs importantes hystérésis enregistrées, et le caractère abrupte de la variation d'aimantation à la transition. Les résultats montrent un EV très important. La courbe d'aimantation de la composition à $x = 0.04$, montre une variation continue de l'aimantation à la transition, donc une transition de second ordre, et donc absence d'hystérésis. Les ordres de grandeurs sont donnés dans le tableau Tab.4.3.


 FIGURE 4.14: Propriétés magnétiques des alliages $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5-x}\text{Si}_{0.5}\text{B}_x$ à $x=0$, $x=0.02$ et $x=0.04$ à champ magnétique nul.

Compositions	1 ^{er} "cool" [K]	1 ^{er} "warm" [K]	2 ^{ème} "cool" [K]	$\Delta T_{hys}^{T_c-T_w}$ [K]	ΔT_v [K]
$x=0$	~241.5	~275.5	~265	~10	~23.5
$x=0.02$	~267	~293.5	~289	~4.5	~22
$x=0.04$	~335	~335	~335	-	-

 TABLE 4.3: Les températures de transition extraites des mesures magnétiques de l'alliage $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5-x}\text{Si}_{0.5}\text{B}_x$, pour les valeurs de x suivantes $x=0$, $x=0.02$, lors du premier refroidissement $T_{cool}^{1^{er}}$, le premier réchauffement $T_{warm}^{1^{er}}$, le deuxième refroidissement $T_{cool}^{2^{ème}}$. Le composé à $x = 0.04$ la mesure est réalisée uniquement en chauffage. L'hystérésis entre le premier chauffage et le deuxième refroidissement $\Delta T_{hys}^{T_c-T_w}$ et l'écart de température entre le premier et le deuxième refroidissement caractérisant l'EV ΔT_v .

4.4.1.2 Caractérisation thermique

Dans un deuxième temps, les mesures magnétiques ont été comparées à des mesures thermiques, en ce qui concerne les températures de transition, l'hystérésis et l'EV. La caractérisation de la capacité thermique des trois compositions (vierges) suivantes : $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$, $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.48}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.02}$ et $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.46}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.04}$, a été réalisée sur le (PPMS,QD), par la méthode semi-adiabatique standard (2τ). Les mesures ont été effectuées suivant 3 cycles de températures : (1) refroidissement, (2) chauffage et (3) un 2^{ème} refroidissement. Les résultats sont présentés sur les figures Fig. 4.15.

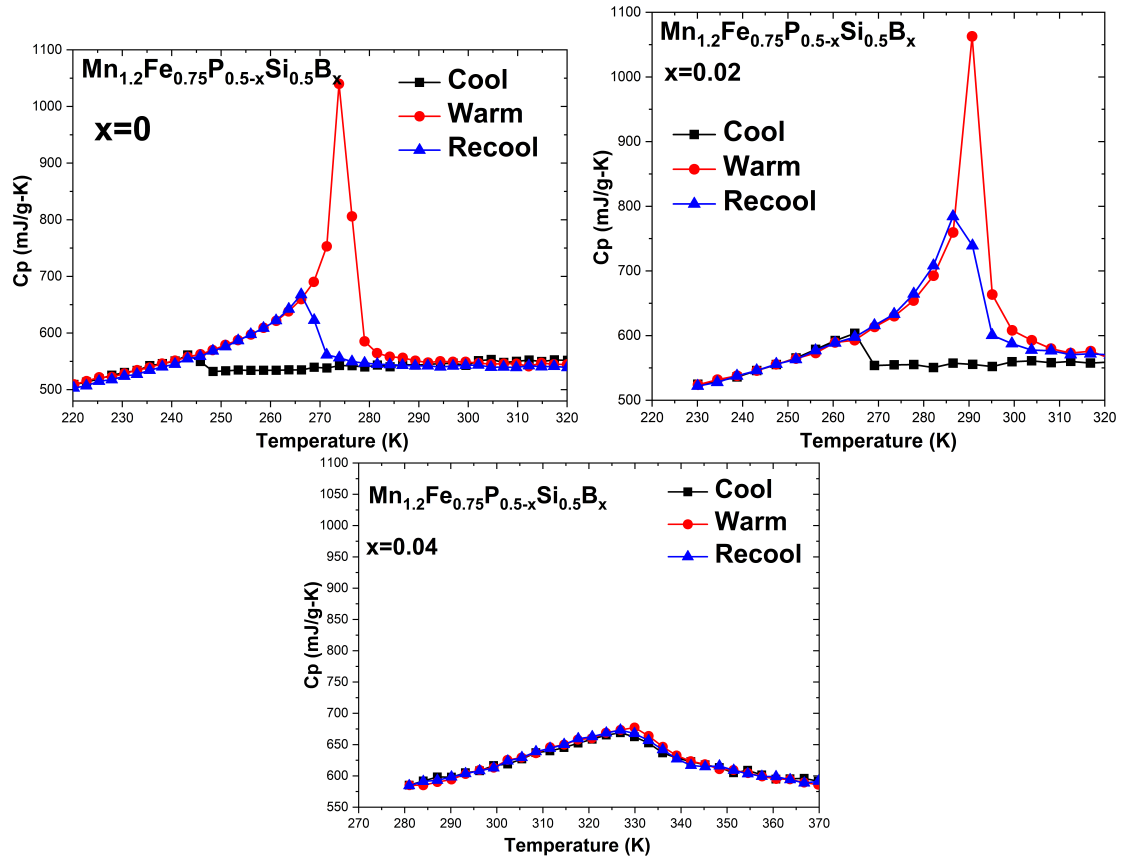


FIGURE 4.15: Capacité thermique des alliages $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5-x}\text{Si}_{0.5}\text{B}_x$ à $x=0$, $x=0.02$ et $x=0.04$, en utilisant la méthode (QD standard, PPMS), à champ magnétique nul.

Les températures de transition (correspondant à la figure Fig. 4.15) lors des 3 cycles de température, sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Compositions	1 ^{er} "cool" [K]	1 ^{er} "warm" [K]	2 ^{ème} "cool" [K]	$\Delta T_{hys}^{T_c-T_w}$ [K]	ΔT_v [K]
$x=0$	~243	~274	~266	~8	~23
$x=0.02$	~264	~291	~286	~5	~22
$x=0.04$	~327	~327	~330	~3	-

TABLE 4.4: Les températures de transition de l'alliage $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5-x}\text{Si}_{0.5}\text{B}_x$ pour les valeurs de x suivantes $x=0$, $x=0.02$ et $x=0.04$, lors du premier refroidissement T_{cool}^{1er} , le premier réchauffement T_{warm}^{1er} , le deuxième refroidissement $T_{cool}^{2ème}$, l'hystérésis entre le premier chauffage et le deuxième refroidissement $\Delta T_{hys}^{T_c-T_w}$ et l'écart de température entre le premier et le deuxième refroidissement caractérisant l'EV ΔT_v . Les températures de T_c sont déduites à partir des mesures de la capacité thermique.

Les températures de transition T_c sont définies comme le minimum de dM/dT des $M(T)$.

Il convient de noter que, cette première caractérisation nous renseigne uniquement sur les températures de transition, puisque la méthode conventionnelle 2τ (QD) est inadaptée pour les TPO (voir §2 2.1.4). Deuxièmement, les C_p mesurées pendant le refroidissement montrent des valeurs considérablement réduites par rapport à celle réalisée pendant le

chauffage. Par définition, lors du refroidissement, la température de transition est légèrement traversée (PM vers FM), puis, durant la période de stabilisation en température qui précède chaque mesure, une partie de la chaleur latente peut être consommée, et ne sera pas prise en compte durant la mesure, ce qui aura pour conséquence la réduction de la hauteur des pics $C(T)$. Par conséquent, l'analyse par la méthode semi-adiabatique 2τ en refroidissement est fondamentalement problématique [184].

Les données présentées dans le tableau Tab. 4.4 confirment celles obtenues par les mesures magnétiques. Les ordres de grandeur des T_c , ΔT_{hys} et ΔT_v sont reproduites. La figure Fig.4.16 présente une comparaison entre les T_c obtenues par les deux méthodes de mesure, et pour les trois compositions.

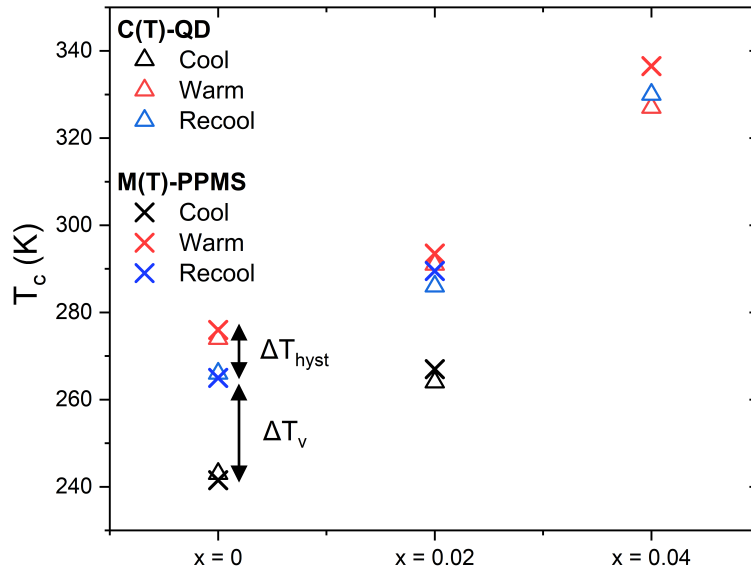


FIGURE 4.16: Comparaison entre les T_c des alliages $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$ à $x=0$, $x=0.02$ et $x=0.04$, obtenues par les deux techniques : thermique (QD- 2τ) et magnétique.

L'écart des valeurs des températures absolues entre les deux techniques peut être imputable aux différences dans la thermométrie.

– Mesures complémentaires de la C_p par la méthode "SPM" :

Les C_p des deux compositions à $x = 0$ et $x = 0.02$ lors du chauffage, présentées sur la figure Fig. 4.15, ont été caractérisées par la méthode à impulsion unique "SPM" appropriée aux TPO, puis les données ont été analysées par une analyse point par point "SCA-TPO" (voir §2 section 2.1.5). Les pics de la C_p de la branche de chauffage sont présentés sur la figure Fig. 4.17.

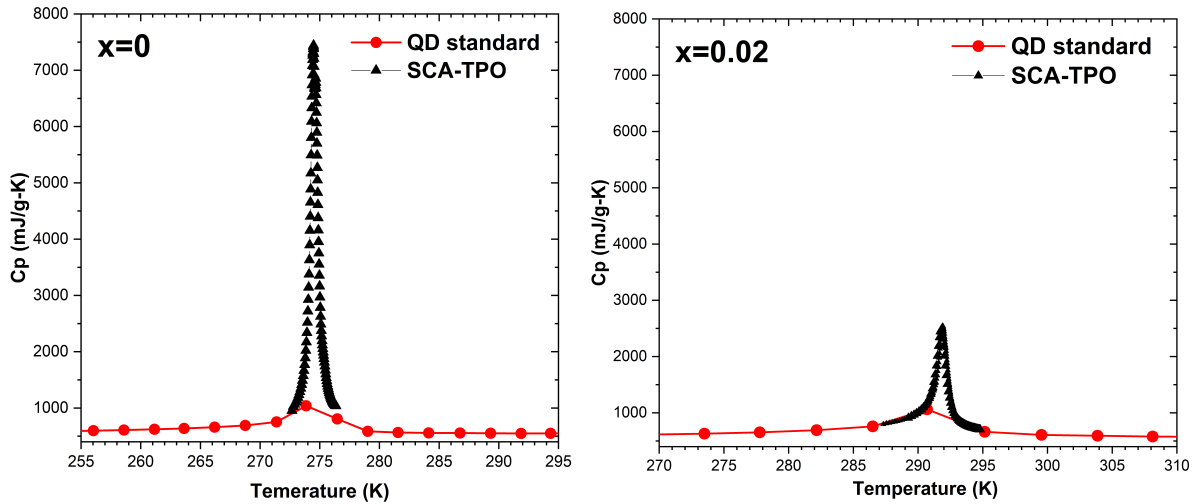


FIGURE 4.17: Les Capacités thermiques des compositions $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ et $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.48}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.02}$, respectivement, obtenues par la méthode "SPM" lors du chauffage.

La TPO se manifeste par un pic très intense à la transition vers 274.5 K pour $x=0$, et vers 293 K pour $x=0.02$, d'une forme relativement symétrique typique d'une TPO. La hauteur du pic pour $x=0$ est sensiblement plus importante que celui de la composition $x = 0.02$. En effet, cela confirme l'affaiblissement du caractère premier ordre.

Trois points importants sont à souligner pour les deux compositions à $x = 0$ et $x = 0.02$:

- Les données magnétiques et thermiques des deux compositions conduisent aux mêmes ordres de grandeurs de l'EV ;
- L'hystérésis est réduit avec la substitution par le B ;
- Les pics de la capacité thermiques obtenues par la méthode "SPM" confirment l'affaiblissement du caractère premier ordre.

4.4.2 L'alliage $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$

Il est connu que dans une TPO, la détermination de la variation d'entropie à la transition ($\Delta S_{tr} = L/T_c$) à partir d'une mesure de la capacité thermique, est une tâche très compliquée. En outre, l'obtention de la capacité thermique magnétique l'est aussi. Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux problématiques liées à la composition $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ de nature TPO :

- Investigation sur la nature de la variation de l'entropie à la transition (ΔS_{tr});
- Détermination de la contribution du réseau et du magnétisme de la capacité thermique (C_p) totale, à partir d'un composé isostructural non-magnétique (Ag_2Ga). Cette démarche permet de remonter au ΔS_{tr} .

4.4.2.1 Caractérisation magnétique

– Aimantation isochose $M(T)$:

Les mesures d'aimantation isochose $M(T)$ de la composition $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$, sont effectuées sur le système PPMS Quantum Design (PPMS, QD). La figure Fig.4.18 (a) présente les courbes de $M(T)$ en "chauffage" à des champs magnétiques H allant de 0.05 T à 2 T, dans un intervalle de température compris entre 250 K et 320 K.

Les températures de transition T_c sont définies comme le minimum de dM/dT des $M(T)$. La figure Fig. 4.18 (b) présente l'évolution de T_c en fonction du champ magnétique appliqué.

La T_c varie linéairement avec le champ magnétique appliqué.

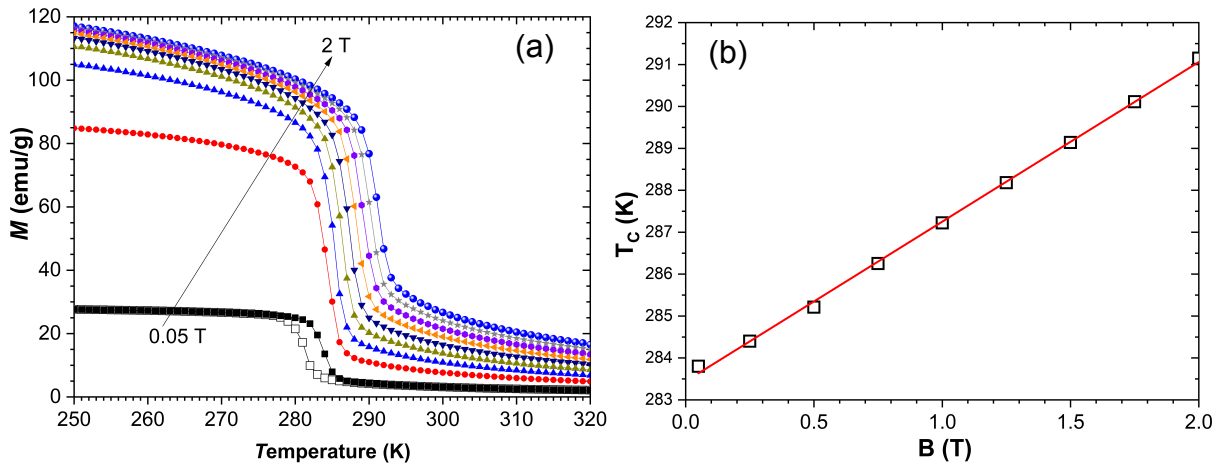


FIGURE 4.18: $M(T)$ de l'alliage $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ (a), évolution de la température de Curie en fonction du champ magnétique (b).

– Détermination de $|\Delta S|$ à partir des $M(T)$:

La variation de l'entropie $|\Delta S|$ issues des courbes $M(T)$ "Up", est calculée à partir de l'équation de Maxwell, et présentée sur la Fig. 4.19.

La valeur de l'entropie maximale ΔS_{max} au sens magnéto-calorique pour un écart de champ magnétique $\Delta H = 2$ T vaut $2.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

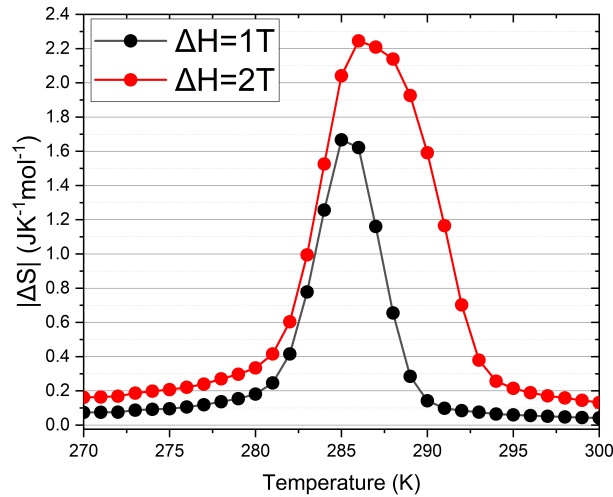


FIGURE 4.19: Variation de l'entropie $|\Delta S|$ magnétocalorique du composé $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ à $\Delta H = 1 \text{ T}$ et 2 T à partir des $M(T)$.

– Détermination de ΔS_{tr} à partir des $M(T)$:

Par ailleurs, l'estimation de l'entropie à la transition peut être obtenue à partir des courbes d'aimantation iso-champs, en utilisant l'équation magnétique de Clausius-Clapeyron (C-C) :

$$\Delta S_{tr} = -\Delta M / (dT_{tr}/dB) \quad (4.13)$$

Où T_{tr} représente la température à la transition. La valeur de dT_{tr}/dB est estimée dans notre cas à $3,83 \text{ K/T}$. Par ailleurs, l'évaluation de ΔM est plus délicate, car il faut choisir une $M(T)$ sous un champ magnétique aussi bas que possible (s'approcher le plus d'une mesure réalisée sous champ magnétique nul), mais suffisamment grand pour aligner les domaines de Weiss. Dans la présente mesure, la courbe d'aimantation $M(T)$ qui satisfait cette condition correspond à un champ magnétique appliqué de $0,75 \text{ T}$, comme présenté sur la figure Fig. 4.20.

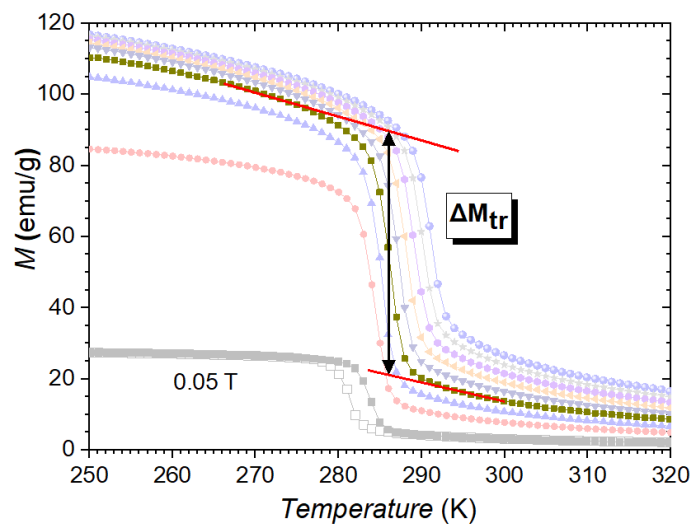


FIGURE 4.20: Aimantation en fonction de la température enregistrée sous champs appliqués de $0,25 \text{ T}$ à 2 T par un incrément de $0,25 \text{ T}$. La flèche sur la courbe à $0,75 \text{ T}$ illustre les critères considérés pour déterminer ΔM_{tr} .

Ainsi, ΔM est estimée à 64 emu/g. A partir de ces données, la valeur de l'entropie à la transition ΔS_{tr} est estimée à $2,28 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

4.4.2.2 Caractérisation thermique

– **Capacité thermique par la méthode semi-adiabatique standard (2τ) :**

Dans un premier temps, la capacité thermique (C_p) est mesurée sur un échantillon de masse 16.32 mg, en utilisant la méthode semi-adiabatique standard (2τ) sous champ magnétique nul. La Figure Fig. 4.21 montre l'évolution de la capacité thermique du composé $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$, en fonction de la température à champ magnétique nul et 9 T.

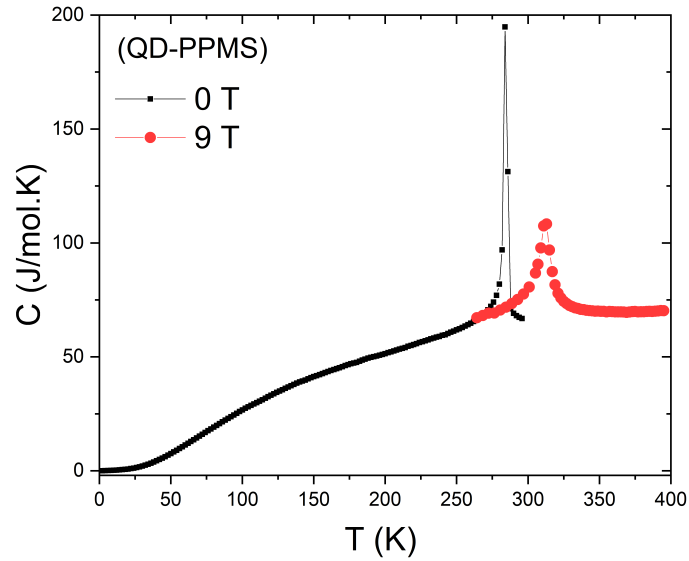


FIGURE 4.21: Capacité thermique de l'alliage $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ à champ magnétique nul et 9 T, obtenue par la méthode standard 2τ .

Les températures de transition T_c à $H = 0$ et sous 9 T sont $\sim 284 \text{ K}$ et $\sim 313 \text{ K}$, respectivement.

– **Capacité thermique par différentes techniques et méthodes expérimentales :**

Dans un second temps, la capacité thermique de ce composé a été mesurée par plusieurs méthodes et techniques de mesures, notamment par (i) la DSC commerciale : avec une rampe de température de 10 K/min (ii) la DSC à base de cellules Peltier : avec une rampe de température de 0,5 K/min (pas de correction du décalage thermique) et (iii) le (PPMS, QD) en utilisant la méthode "SCA-TPO", avec une rampe de température de l'ordre de 0,9 K/min. Cette dernière permet de reconstruire le pic de $C(T)$.

Les résultats de mesure de la C_p obtenue par les trois techniques, sont présentées sur la figure Fig. 4.22 (panneau gauche). Les mesures ont été réalisées à champ magnétique nul en chauffage et en refroidissement. Par ailleurs, la variation de l'entropie à la transition ΔS_{tr} , est déduite à partir du pic de la C_p mesurée en chauffage, pour les trois différentes mesures. Les résultats sont présentés sur la figure Fig. 4.22 (panneau droit).

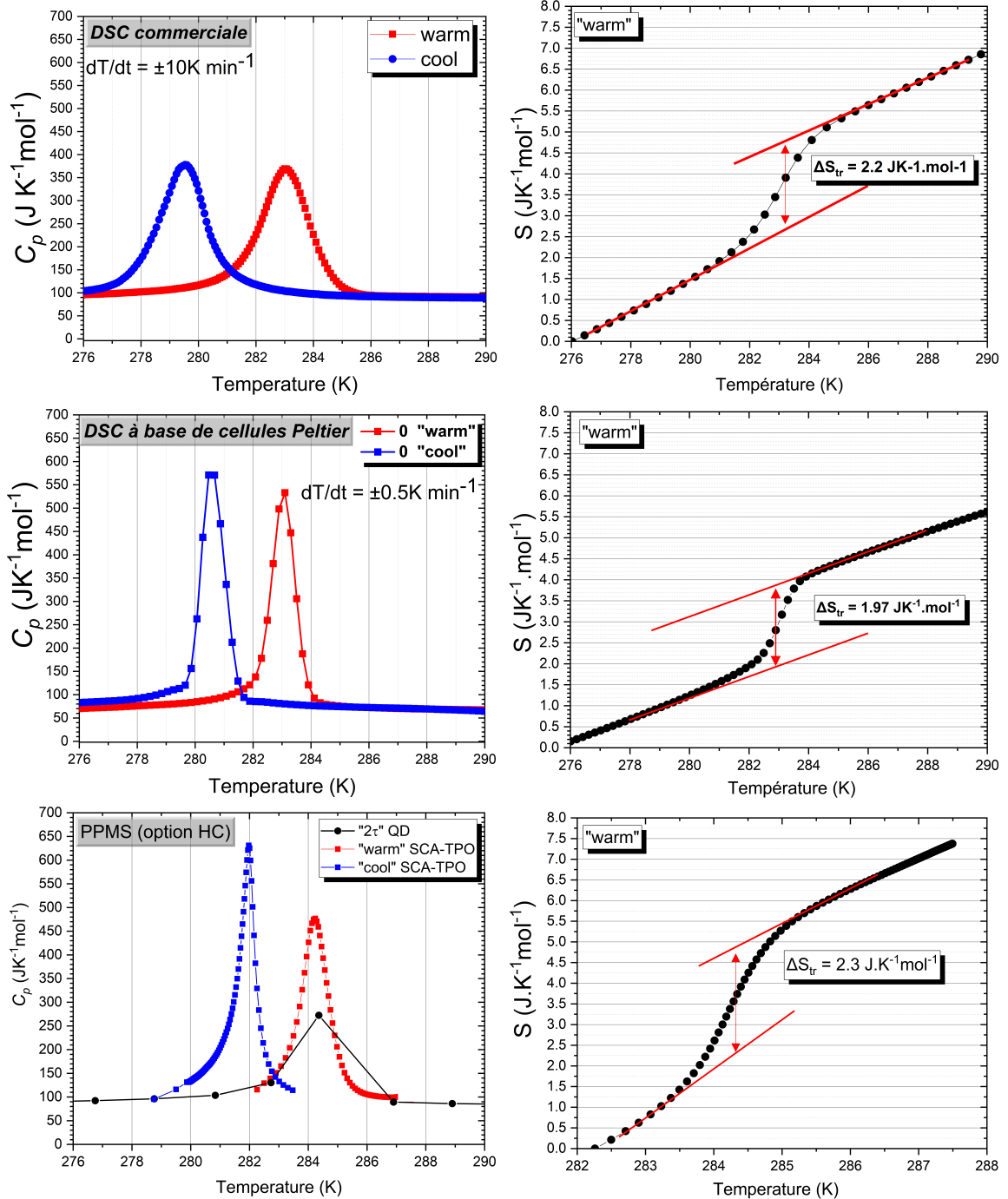


FIGURE 4.22: Capacité thermique de l'alliage $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ en utilisant les différents instruments de mesure (DSC) commerciale et à base de cellules Peltier et (PPMS) à champ magnétique nul en chauffage "warm" et en refroidissement "cool", les figures à droite montrent l'entropie en chauffage calculée pour chaque mesure, le ΔS_{tr} est déduit par la suite.

Dans cette étude, nous avons tenté d'estimer le ΔS_{tr} . Pour ce faire, nous avons employé la formule $S_m = \int (C_m/T)dT$ après soustraction d'une base linéaire.

A partir de ces résultats, nous retirons quelques points importants :

- Les trois mesures entraînent des élargissements et des hauteurs de la capacité thermique maximale $C_p(\text{max})$ différentes. La valeur de $C_p(\text{max})$ est peut être influencée

par la thermalisation de l'échantillon, dans le cas de la mesure sur le (PPMS,QD), par exemple, un bon couplage graisse-plateforme est nécessaire pour une bonne thermalisation ;

- En ce qui concerne les mesures DSC, il est connu que l'augmentation de la rampe de température crée des retards thermiques, conduisant à un décalage apparent de la température de transition et à l'élargissement du pic [219] ;
- Le couplage thermomètre-échantillon influence également le profil de pic. En effet, la vitesse de chauffage moyenne de la mesure "SCA-TPO" (0,9K/min) est légèrement plus importante que la mesure DSC à base des cellules Peltier (0,5 K/min), néanmoins les profils des pics obtenus par l'analyse point par point "SCA-TPO" sont plus symétriques et plus abrupts (TPO) que ceux obtenus par la DSC. Étant donné que, dans la première technique, l'échantillon est séparé de la plateforme contenant le chauffage et le thermomètre par une fine couche de graisse thermique uniquement, tandis que dans la dernière technique, les cellules Peltier ont une résistance thermique significative, réduisant le couplage thermique entre l'échantillon et le contrôleur de température, ce qui élargit artificiellement le pic. Néanmoins, il n'y a pas une grande différence dans la largeur des pics.

Ce qui est remarquable c'est que, malgré quelques différences dans la forme du pic de la capacité thermique entre les différentes techniques, les intégrales des pics sont du même ordre de grandeur, avec une valeur moyenne de ΔS_{tr} d'environ $\sim 2,07 \pm \sim 0.1 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ces résultats seront comparés avec d'autres mesures présentées dans la section suivante.

4.4.2.3 Correction du terme de réseau

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à la détermination de la contribution magnétique C_m de la C_p totale du composé $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.595}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$.

Afin de remonter à la contribution magnétique, nous avons utilisé le composé Ag_2Ga (le composé de référence) comme une référence iso-structurale non magnétique.

La mesure de la C_p du composé Ag_2Ga (44.64 mg) est réalisée par la méthode semi-adiabatique 2τ (PPMS,QD), dans un intervalle de température compris entre 2 K et 300 K (avec des incréments en température plus serrés entre 2 et 10 K).

Dans les basses températures, $C = \beta T^3 + \gamma T$. Nous traçons donc C_p/T en fonction de T^2 , et nous obtenons par la suite une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine γ .

- $\beta = 3.473 \cdot 10^{-4} \text{ JK}^{-4}\text{mol}^{-1}$;
- $\theta_D = 256 \text{ K}$;
- $\gamma = 2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$.

La séparation du terme électronique de celui du réseau est représentée sur la figure Fig 4.23. La capacité thermique totale C_{totale} est vue comme la combinaison de la capacité thermique de réseau et la contribution électronique : $C_{lattice} + C_{elect}$, et $C_{lattice}$ est obtenue en soustrayant γT sur toute la gamme de température.

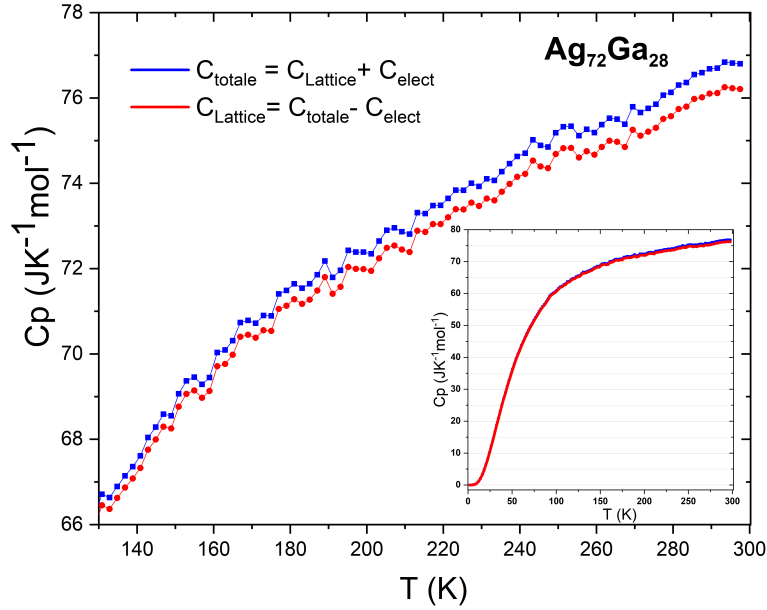


FIGURE 4.23: Présentation de la capacité thermique réseau et réseau+électronique de la composition référence Ag_2Ga

4.4.2.4 Les différentes contributions à la C_p

La correction du terme réseau présenté dans la section 3.2.2 est réalisée dans un cadre simple, or θ_D dépend aussi de la température, ainsi, la correction peut être dépendante de la température également. Contrairement au cas précédent, la valeur du facteur r est loin de l'unité. Dans cette section, nous optons pour une approche, où nous introduisons un facteur " $r(T)$ " dépendant de la température. Pour ce faire nous considérons que la dépendance en température de la capacité thermique du réseau $C_{lattice}$ de la composition d'intérêt est liée à celle de la référence mais avec un facteur $r(T)$:

$$C_{lattice}^{comp}(T) = C_{tot}^{ref}(T/r(T)) \quad (4.14)$$

La détermination du facteur $r(T)$, a été réalisée "phénoménologiquement". D'une manière général, le facteur r diminue avec l'augmentation de la température. Dans notre cas, nous supposons que l'évolution est linéaire approximativement, donc il suffit d'avoir deux valeurs de r pour remonter à $r(T)$. A partir de la capacité thermique du réseau $C_{lattice}$ de la référence (le terme électronique γT soustrait de la C_p), la capacité thermique $C_{lattice}$ du composé d'intérêt est reconstruite. Pour ce faire, nous décalons les abscisses de la capacité thermique du composé de référence vers les zones considérées "non magnétiques" de la courbes de C_{totale} du composé d'intérêt, nous pourrions ainsi estimer d'une manière "phénoménologique" les valeurs de r à basse et à haute température. Les valeurs de r sont estimées à 2.3 à 2 K, et à 1.6 à 300 K. La correction $r(T)$ prend donc la forme suivante :

$$r(T) = 2.3 + T \frac{(1.6 - 2.3)}{300} \quad (4.15)$$

Finalement, l'application de la correction $r(T)$ sur les données de la capacité thermique du réseau C_{latt} du composé de référence (Eq.(4.14)), permet de reconstruire C_{latt} du composé d'intérêt. La figure ci-dessous Fig. 4.24 présente les différentes capacités thermiques.

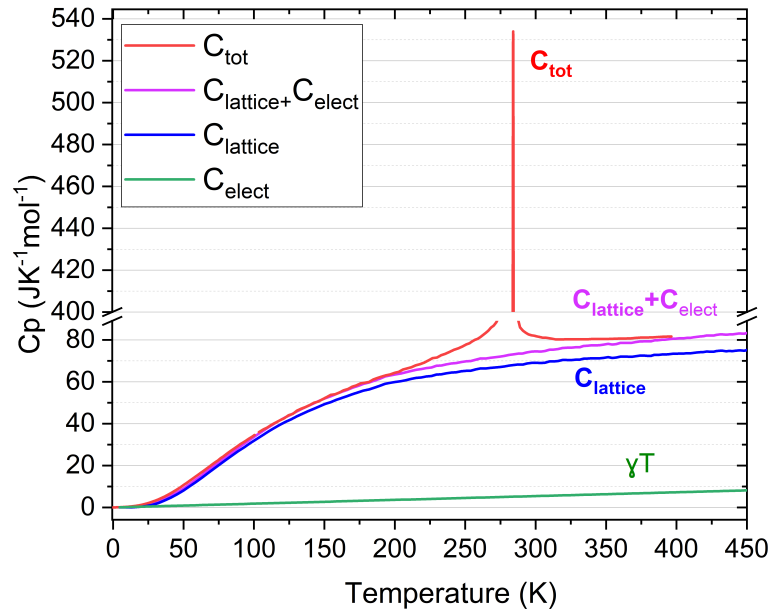


FIGURE 4.24: Représentation des différentes contributions : réseau, électronique et C_p totale de la composition $MnFe_{0.95}P_{0.59}Si_{0.33}B_{0.075}$

La Fig. 4.25 (a) présente la contribution magnétique C_{mag} de la composition $MnFe_{0.95}P_{0.59}Si_{0.33}B_{0.075}$ déduite en soustrayant les capacités thermiques du réseau et électronique de la capacité thermique totale. L'entropie magnétique est déduite en intégrant C_{mag}/T , puis la variation de l'entropie à la transition induite par la température ΔS_{tr} est estimée à $2.15 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Cette valeur concorde bien avec celles obtenues précédemment.

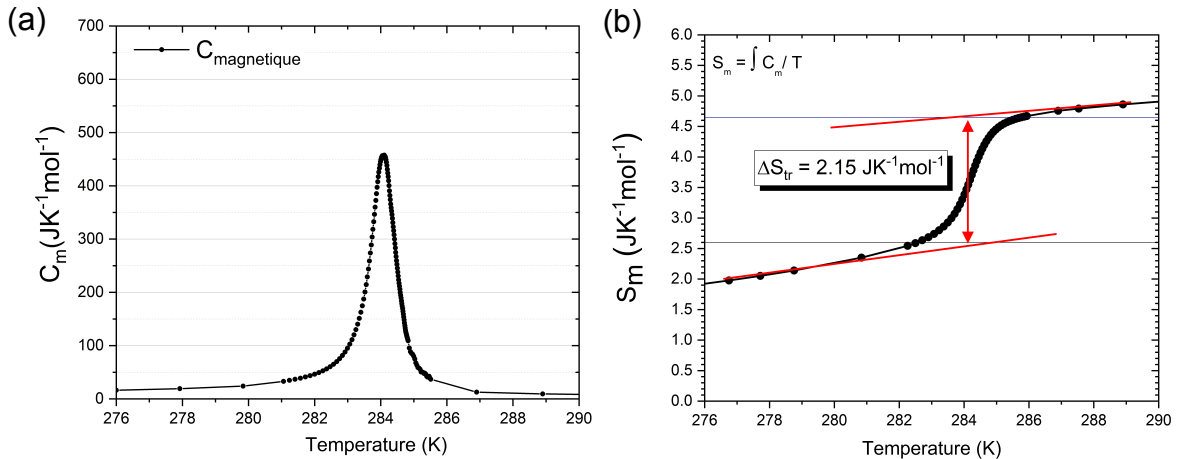


FIGURE 4.25: Courbe de la C_p magnétique) sous champ magnétique nul (a), et ΔS_{tr} à $H=0$ (b)

4.4.2.5 Ordres de grandeur des ΔS_{tr} par les différentes techniques et méthodes de mesures

Pour résumer, nous présentons les différentes valeurs de ΔS_{tr} , obtenues par les différentes méthodes et techniques de mesures présentées précédemment, dans le tableau ci-dessous :

Méthodes	dT/dt [K.min ⁻¹]	T _c "warm" [K]	T _c "cool" [K]	ΔS _{tr} [J.K ⁻¹ mol ⁻¹]
DSC commerciale	10	283.2	279.5	2.2
DSC "Cellules Peltier"	0.5	284.6	282.0	1.97
"SCA-TPO"	1.0	284.1	282.0	2.15
Aimantation (C-C)	0.5	284.0	282.0	2.28

TABLE 4.5: Récapitulatif des différentes valeurs de ΔS_{tr}, T_c et rampe de température obtenues par différentes méthodes de mesure

Les différentes valeurs de la variation de l'entropie à la transition ΔS_{tr} sont en bon accord dans toutes les méthodes de mesure utilisées.

4.5 L'alliage LaFe_{11.4}Si_{0.28}Co_{1.33}

Les alliages intermétalliques de composition La(Fe,Si,Co)₁₃ constituent l'une des familles de matériaux les plus prometteuses pour des applications industrielles du froid. Dans cette section, un alliage intermétallique de composition La(Fe,Si,Co)₁₃ du lot "Ubi-blue" a été choisi, pour des caractérisations structurales, micro-structurales, thermiques et magnétiques. Pour ce faire, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées, notamment DRX, DSC, MEB et relaxation semi-adiabatique (PPMS,QD).

4.5.1 Caractérisation magnétique

Les mesures d'aimantation isochamps sont effectuées sur le système PPMS, réalisées sur un échantillon de forme parallélépipédique de taille 2 x 2 x 0.5 mm, de masse 14.1 mg et d'une densité moyenne de 6.8 g/cm³. La figure Fig 4.26 montre les courbes de M(T) en refroidissement et en chauffage sous différents champs magnétiques de 0.5, 1 et 1.5 T. Les données ont été enregistrées avec une incrémentation en température de δT = 0.03K dans un intervalle de température compris entre 203 K et 220 K.

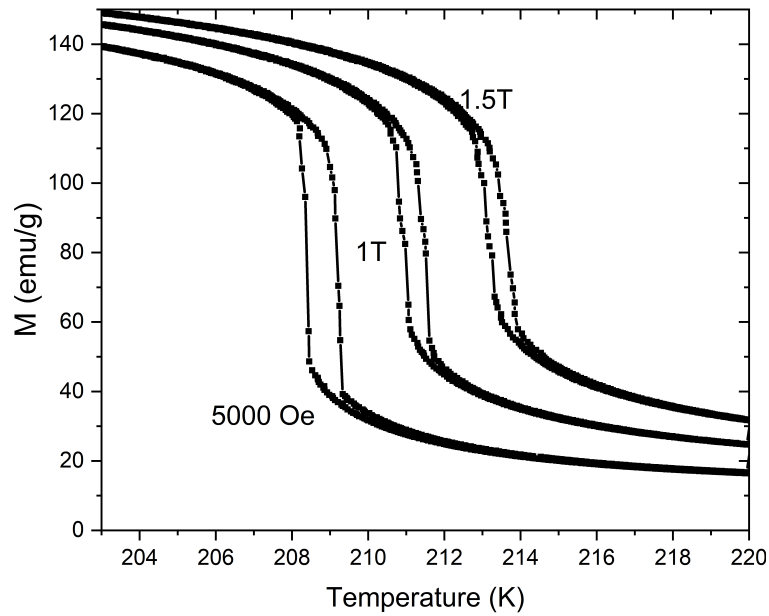


FIGURE 4.26: Propriétés magnétiques (aimantation isochope) du composé $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$ enregistrées sous différentes valeurs de champ magnétique : 5000 Oe, 1 T et 1.5 T. Les mesures ont été effectuées à $+0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

La caractérisation magnétique isotherme de ce composé indique que : (i) l'aimantation à saturation M_s est d'environ $\sim 140 \text{ emu/g}$, (ii) une signature de l'hystérésis équivalente à $\sim 1\text{K}$, (iii) la discontinuité des courbes d'aimantation montre une transition de type premier ordre, et (iv) la persistance du caractère TPO ainsi que l'hystérésis jusqu'à des champs magnétiques de l'ordre de 2 T.

4.5.2 Caractérisation micro-structurale : MEB-EDS

Dans un premier temps, la surface de l'échantillon a été préparée par un polissage ionique (voir §2 section 3.1). La figure Fig. 4.27 montre les clichés MEB de la surface de l'échantillon avant et après le polissage ionique.

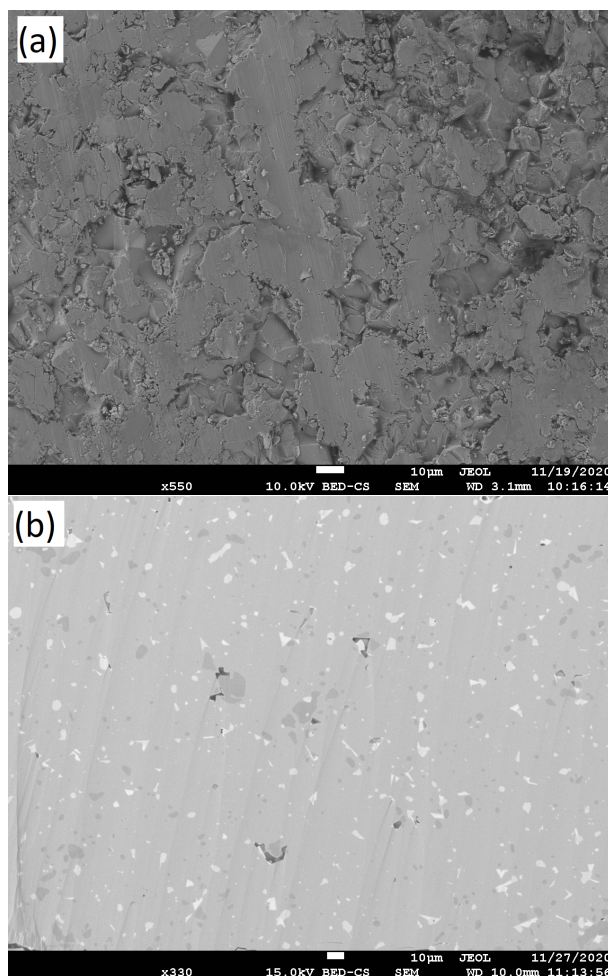


FIGURE 4.27: Présentation de la surface de l'échantillon avant et après le polissage ionique de la composition LaFeSiCo.

À ce stade, il convient de noter que : (i) le polissage ionique permet d'avoir une surface plate et propre, en éliminant pratiquement tout les rugosités de surface, (ii) le contraste topographique sur la première figure (avant le polissage) permet d'estimer approximativement la taille des grains, de l'ordre d'une dizaines de microns, et (iii) les clichés MEB après la préparation montrent la présence des phases secondaires.

La composition chimique de la phase principale du composé $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$ a été déterminée par la technique MEB-EDS : $\text{LaFe}_{11.4}\text{Co}_{1.33}\text{Si}_{0.28}$.

4.5.2.1 Cartographie élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie couplée au (MEB), permettant une analyse chimique semi-quantitative. L'analyse de la distribution des éléments constitutifs a été réalisée sur une zone représentative de l'échantillon, comme montré sur la figure Fig.4.28. Les images sont obtenues par les électrons rétrodiffusés.

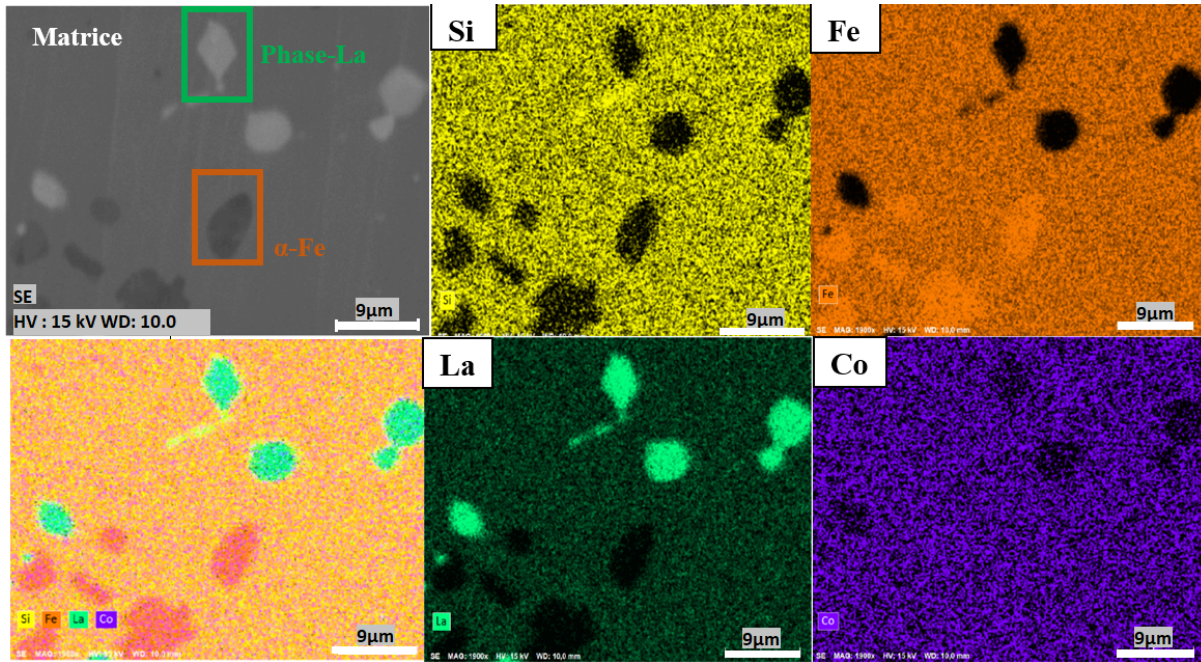


FIGURE 4.28: Image MEB d'électrons rétro-diffusées de la surface de l'échantillon, et les cartes élémentaires aux rayons X de la zone ; les énergies caractéristiques des rayons X des éléments sélectionnés (La, Fe, Si, Co) sont représentés en fausses couleurs. L'image en haut à gauche montre la surface de l'échantillon où la phase MCE est en gris et les autres phases en blanc et noir.

A partir du cliché MEB présenté sur la Fig.4.28 et conformément à la littérature, deux phases secondaires peuvent être distinguées de la matrice La-Fe-Co-Si : (i) une phase Fe- α représentée par un contraste sombre (la zone encadrée en orange), et (ii) la phase riche en La-O représentée par un contraste clair (la zone encadrée en vert). Ces clichés permettent de visualiser la distribution des phases secondaires dans la matrice principale. Ces analyses sont en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature, notamment par Bez et *al.*,(2016), Bennati et *al.*,(2016), Hansen et *al.*,(2010) et Lowe et *al.*,(2012). Par ailleurs, les compositions chimiques moyennes des phases secondaires, ainsi que la phase matrice ont été déterminées, et présentées dans le tableau ci-dessous :

Phases	Matrice (phase 1 :13)	Fe- α	Riche en Lanthane
Composition chimique	LaFe $_{\sim 11.4}$ Si $_{\sim 0.28}$ Co $_{\sim 1.33}$	Fe	LaO $_{\sim 2.58}$

TABLE 4.6: Compositions chimiques des phases secondaires et la phase matrice obtenue par MEB-EDS.

En effet, il est compliqué de produire des échantillons qui se composent uniquement d'une phase 1 :13 pour la famille de la composition étudiée ici. En fonction de la composition et des paramètres de frittage, il y a toujours des phases secondaires en excès de Fe et riches en La et en Si.

4.5.2.2 Taux surfaciques et compositions des phases secondaires et de la phase matrice

La détermination du taux surfacique des phases, est réalisée à l'aide d'un logiciel dédié au traitement d'image (*ImageJ*) [232]. L'identification est approximative, néanmoins cela nous permet d'avoir une idée globale sur le taux surfacique des phases. Un cliché MEB d'un cadre de dimensions $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ a été choisi. Ces dimensions constituent une surface représentative de la composition entière, incluant les différentes phases. Les figures dans Fig. 4.29 présentent le résultat du traitement.

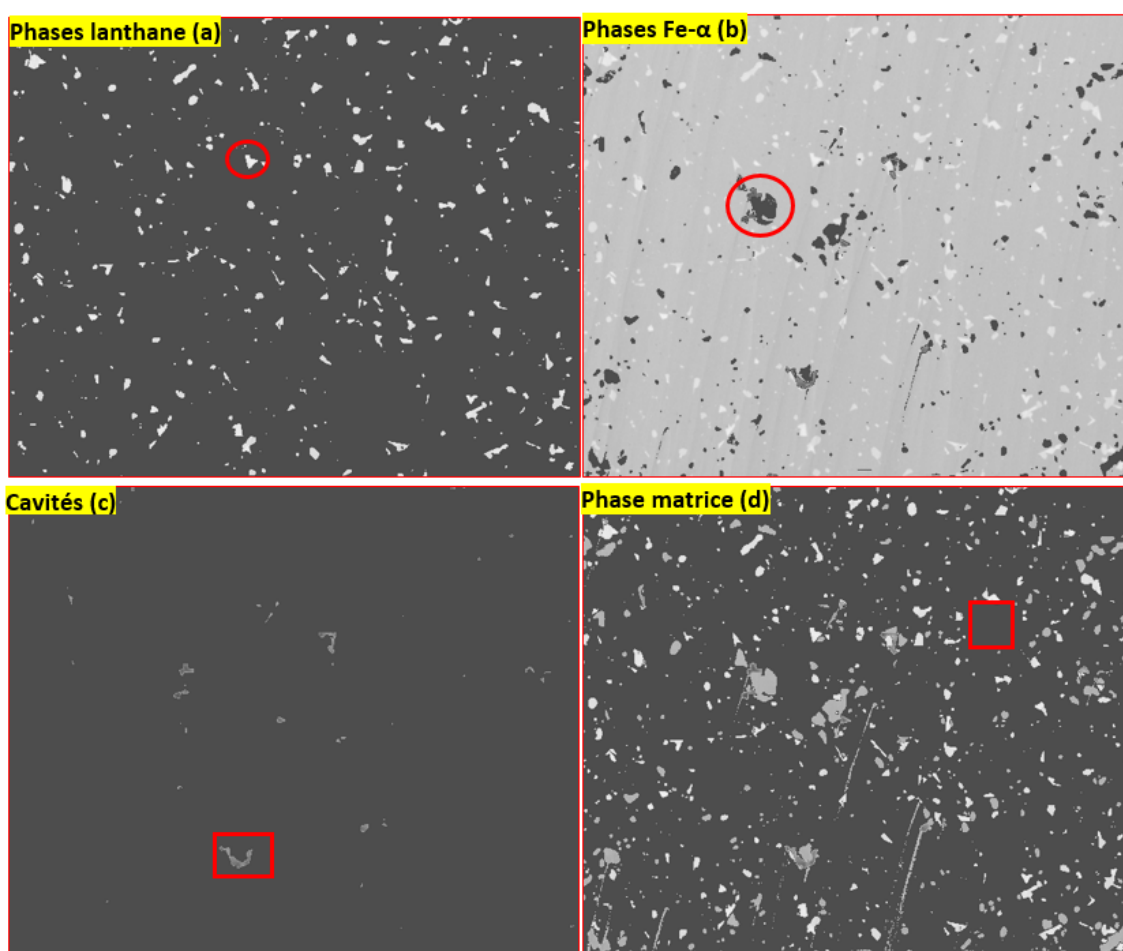


FIGURE 4.29: Présentation des clichés obtenus par une analyse d'image d'une surface $300\mu\text{x} 300\mu$, chaque figure représente une phase distincte.

Les résultats de EDS normalisés pour un atome La=1 sont représentés dans le tableau suivant :

Taux surfacique des phases %				
Phases	Matrice (phase 1 :13)	Fe- α	Riche en Lanthane	Cavités
Composition chimique	LaFe $_{\sim 11.4}$ Si $_{\sim 0.28}$ Co $_{\sim 1.33}$	Fe- α	LaO $_{2.58}$	Cavités
%	91.7 \pm 1	3.1 \pm 0.2	3.4 \pm 0.2	2.1 \pm 0.01

TABLE 4.7: Pourcentage de la répartition surfacique des phases secondaires et la phase matrice, et leurs compositions chimiques.

Ces résultats restent approximatifs et dépendent fortement des conditions de synthèse, et de la précision du logiciel ImageJ. La proportion des phases Fe- α et riche en lanthane sont en bon accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature, notamment par Bez et *al.*,(2016), Bennati et *al.*,(2016), Hansen et *al.*,(2010) et Lowe et *al.*,(2012).

4.5.3 Caractérisation structurale : DRX

Dans un second temps, une caractérisation structurale de la composition a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Les résultats XRD montrent que l'échantillon se compose d'une phase avec une structure cubique NaZn $_{13}$ (phase 1 :13), et d'une phase mineure de Fe- α estimée à (≈ 3 wt.%) sur la base d'affinement Rietveld. La dépendance en température du paramètre de réseau est présentée sur la figure Fig.4.30.

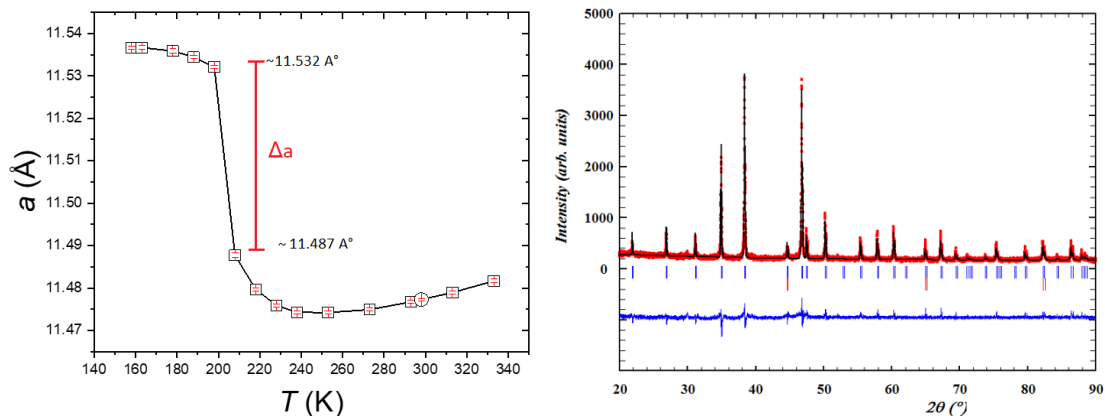


FIGURE 4.30: Paramètre de maille dépendant de la température de LaFe $_{\sim 11.4}$ Si $_{\sim 0.28}$ Co $_{\sim 1.33}$ obtenu par DRX (à gauche). Cliché de DRX sur poudre (à droite).

L'analyse montre que la transition magnétique à 207 K s'accompagne d'une contraction du réseau de la structure La(Fe,Si) $_{13}$ lors du chauffage, ce qui est en accord avec ce qui est observé par Fujita et *al.*, (1991), Hu, Feng-xia, et *al.*, (2001) et P.Gębara et *al.*, (2017) [228, 229, 230]. Cette expansion négative du réseau observée dans les alliages de type La(Fe,Si) $_{13}$ autour de la température de Curie est bien connue aussi sous le nom d'effet magnétovolume [66, 67, 231, 43]. Il est à noter que le paramètre de maille (a) à l'état ferromagnétique $\sim 11,535$ Å est plus grand que celui à l'état paramagnétique $\sim 11,475$ Å. Au voisinage de la T_c , le matériau subit un changement brusque du volume, estimé à 1%

($\Delta V/V=3\Delta a/a : 3*(11.53-11.48/11.48) \sim 1\%$) , sans changement de la symétrie de la structure cristalline [76, 77].

4.5.4 Détermination de la proportion de la phase Fe- α

Une autre méthode pour déterminer la quantité de la phase Fe- α a été utilisée, à partir des données d'aimantation. En effet, la T_c du Fe- α (~ 1043 K) est supérieure à celle du composé $\text{LaFe}_{\sim 11.4}\text{Si}_{\sim 0.28}\text{Co}_{\sim 1.33}$ ($T_c = 207$ K à $H=0$). Pour accéder uniquement à la réponse magnétique de la phase Fe- α , il faut donc se positionner à des températures supérieures de la T_c de la composition ; la phase LaFeSiCo est dans un état paramagnétique (PM), ainsi la seule phase qui reste aimantée sera celle de la phase Fe- α .

Des mesures d'aimantation isochamp $M(H)$ sont réalisées par le PPMS sur un échantillon d'une masse $m_{\text{comp}}o$ de 16.1 mg, à des champs magnétiques jusqu'à 8 T à une température de 340 K. La figure Fig.4.31 représente une $M(H)$ totale de la composition globale et une $M(H)$ de la phase Fe- α déduite à partir de $M(H)$ totale.

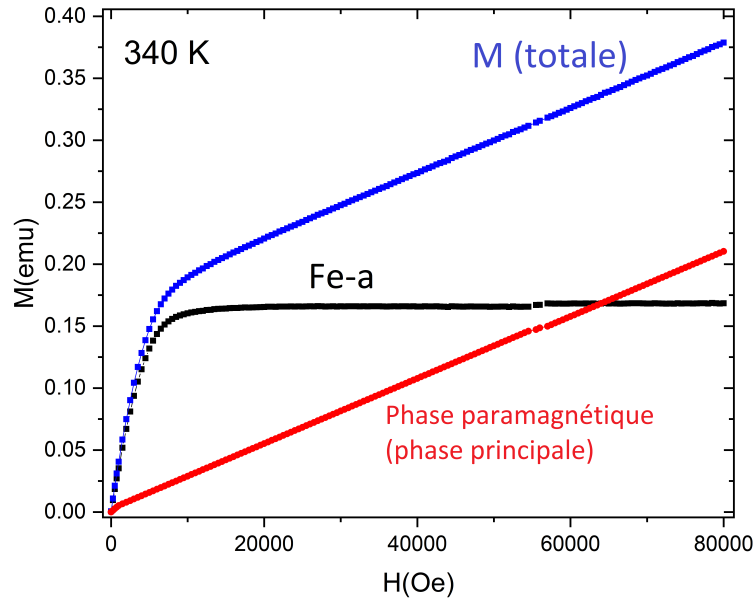


FIGURE 4.31: $M(H)$ de la composition LaFeSiCo de $H=0$ à $H=8\text{T}$ (340 K) (courbe bleue), Droite déduite à partir de la courbe bleue à partir de $H = 1$ T (courbe rouge), $M(H)$ de la phase Fe- α : ($M(H)[\text{LaFeSiCo}]$ -Courbe interpolée (rouge))

Le moment magnétique à saturation M_{sat} de la phase Fe- α est de 0.16 emu, et l'aimantation à saturation du Fe- α vaut $2.19 \mu\text{B}/\text{Fe}$.

L'aimantation massique est donnée par : $2.19 \times 5585/55.845 = 219.02$ emu/g.

Donc, la masse du Fe- α $m_{\text{Fe}-\alpha}$ est donnée par : $0.16/219.02 = 0.00073$ g.

Par conséquent, la fraction massique de la phase Fe- α est de : $m_{\text{Fe}-\alpha}/m_{\text{comp}}o \approx \frac{0.00073}{0.0161} \approx 4.5\text{wt.}\%$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue par l'analyse DRX ≈ 3 wt.% et par l'analyse d'image $\approx 3\%$ (taux surfacique).

4.5.5 L'effet "vierge"

Il serait intéressant de vérifier la présence (ou pas) de l'effet vierge (EV) dans la composition $\text{LaFe}_{\sim 11.4}\text{Si}_{\sim 0.28}\text{Co}_{\sim 1.33}$, en raison du caractère très abrupte (TPO) et l'expansion volumique à la transition (voir Fig. 4.30).

4.5.5.1 Caractérisation thermique et magnétique

Nous réalisons trois caractérisations magnétiques et thermiques sur trois échantillons vierges (il n'ont jamais traversé la transition) :

1. Magnétique : la mesure est réalisée sur le système PPMS sous un champ magnétique de 100 Oe dans un intervalle de température compris entre 204 K et 207 K, avec une vitesse de rampe de température de $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et un incrément de 0.5 K. Nous avons réalisé deux cycles de chauffage-refroidissement et un 3^{ème} refroidissement.
2. Thermique : l'échange du flux de chaleur et la température en fonction du temps ont été mesurés par les deux méthodes suivantes :
 - Méthode semi-adiabatique (PPMS) : l'échantillon est soumis à une grande impulsion de température au voisinage de la transition de 203.5 K à 211 K à une vitesse de 1 K min^{-1} , la mesure est répétée 5 fois. La réponse thermique est par la suite enregistrée en fonction du temps. La mesure est réalisée sur un porte échantillon de plateforme horizontale.
 - Méthode calorimétrique (DSC) : mesurer l'échange du flux de chaleur avec une vitesse de rampe de température de 10 K min^{-1} .

Les résultats de mesures sont représentés sur la figure Fig. 4.32 :

La figure Fig. 4.32(a) représente la mesure $M(T)$, où nous constatons que lors de la première descente en température la température de transition T_c est légèrement décalée par rapport à celle obtenue à la 2^{ème} descente. La courbe $M(T)$ de la 2^{ème} et la 3^{ème} descente se superposent parfaitement. L'EV est donc caractérisé par un δT de 0,4 K.

La figure Fig. 4.32(b) représente le résultat de la mesure du flux thermique sur plusieurs cycles en chauffage et en refroidissement. Nous observons que le flux thermique de la première mesure lors du refroidissement est décalé en température par rapport aux autres d'une valeur de $\delta T = 0,15 \text{ K}$, caractérisant l'EV.

La figure Fig. 4.32(c) représente les traces $T(t)$ obtenue par la méthode semi-adiabatique (PPMS). La première mesure est décalée des autres courbes, qui elles se superposent bien. Par conséquent, d'après les traces nous estimons un EV d'une valeur δT de $\sim 0.2 \text{ K}$.

L'EV dans les $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5-x}\text{Si}_{0.5}\text{B}_x$ pour $x : 0, 0.02$ est supérieur ($\sim 22 \text{ K}$ via $M(T)$) à celui du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$ ($\sim 0.5 \text{ K}$ via $M(T)$), bien que les trois composés subissent une TPO.

Il convient de noter que lors de la mesure par la méthode de relaxation semi-adiabatique, la première mesure enregistrée ne s'agit pas par construction de la première traversée (en refroidissement). L'écart entre la première courbe et les autres enregistrées représente ce qui reste de l'EV.

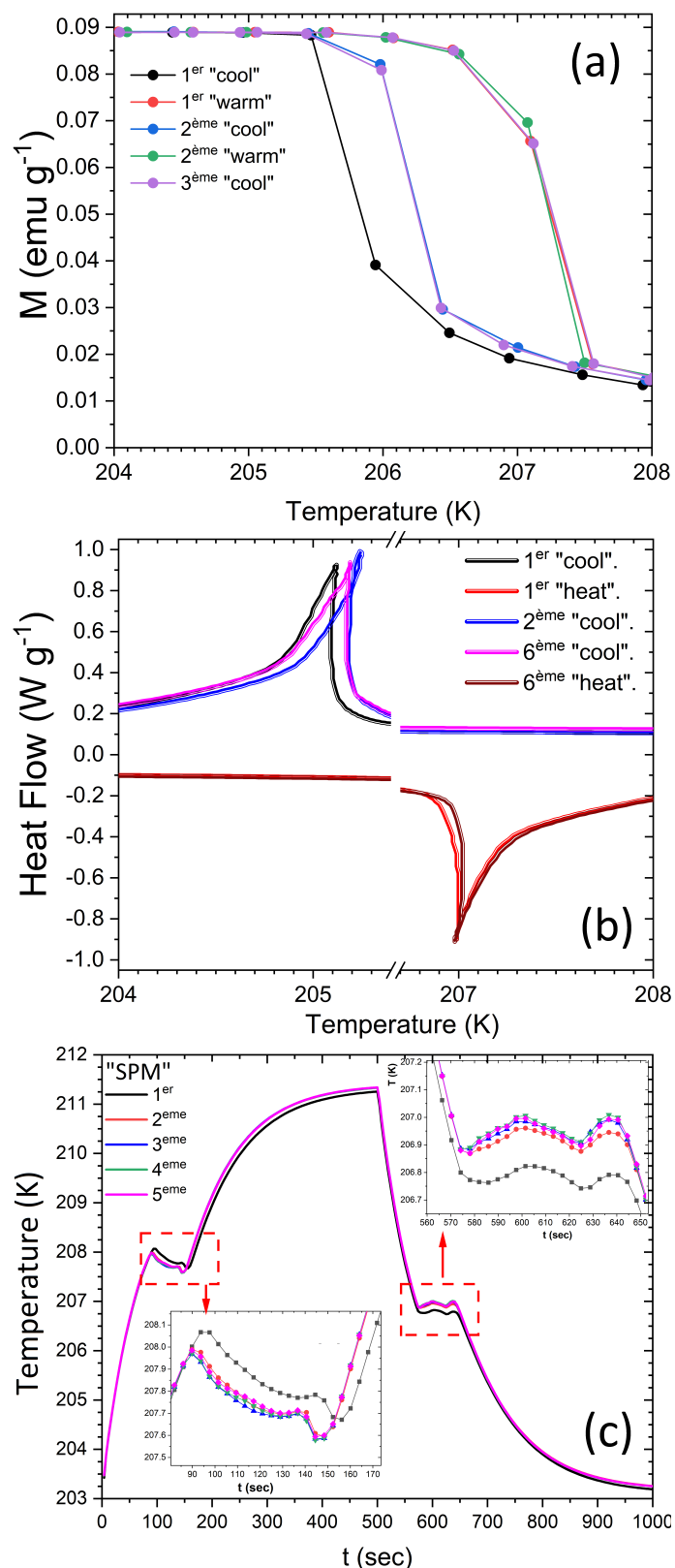


FIGURE 4.32: (a) $M(T)$ de la composition LaFeSiCo sous plusieurs cycles isochamp à 100 Oe, (b) mesure du flux thermique, (c) mesure des traces $T(t)$ obtenues avec la méthode (SPM) de la composition LaFeSiCo. Les mesures sont réalisées sur la composition LaFeSiCo sur plusieurs cycles thermique en "warm" et "cool".

4.5.5.2 Caractérisation MEB

Dans les travaux de F.Guillou et *al.*,(2019) sur le composé $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$, l'évolution des fissures au cours de la transition a été mise en évidence par une analyse MEB. En effet, la transition structurale à la T_{tr} génère des contraintes mécaniques aux interfaces, ce qui produit des fractures dans le composé, et leurs multiplications produit des fissures visibles à l'échelle du MEB. Pour aller plus loin dans l'investigation micro-structurale du composé $\text{La}_{1.03}\text{Fe}_{10.94}\text{Co}_{0.28}\text{Si}_{1.74}$, il serait intéressant de vérifier la présence (ou pas) des fissures tout au long des différents cycles thermiques. Pour ce faire, des analyses MEB ont été réalisées sur un échantillon vierge. Les étapes de mesure sont effectuées comme suit :

- Première analyse MEB : effectuée à température ambiante sur une zone bien définie de l'échantillon (vierge) ;
- Réalisation de trois cycles de chauffage-refroidissement sur le (PPMS,QD), dans un intervalle de température compris entre 300 K et 160 K. Des mesures d'aimantation ont été réalisées sous champ magnétique de 100 Oe avec une vitesse de $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (la mesure est présentée sur la figure Fig.4.32(a)) ;
- Deuxième analyse MEB : effectuée à température ambiante sur la même zone de l'échantillon analysée dans la première analyse.

Les étapes d'analyse sont présentées sur la figure Fig.4.33.

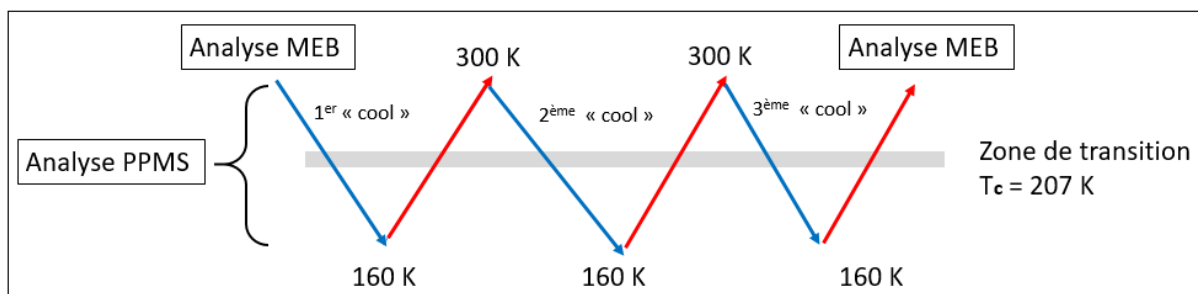


FIGURE 4.33: Illustration des étapes de mesure effectuées sur le composé $\text{La}_{1.03}\text{Fe}_{10.94}\text{Co}_{0.28}\text{Si}_{1.74}$.

Les clichés MEB de la première et de la deuxième mesure sont présentés sur la figure Fig.4.34). Aucune formation de fissures n'a été constatée. Il se peut que l'EV ne soit pas assez important pour les visualiser à cette échelle.

Dans le système hexagonal $\text{MnFe}(\text{P,Si})$, bien que la symétrie cristalline reste inchangée, de grandes discontinuités dans les paramètres du réseau a et c se produisent à la transition $[\Delta c/a]/[c/a] \sim 2\%$ (cisaillement), avec un changement volumique de $\sim +0,2\%$ [56, 54, 268, 233]. Par ailleurs, le composé $\text{La}_{1.03}\text{Fe}_{10.94}\text{Co}_{0.28}\text{Si}_{1.74}$ subit uniquement une expansion volumique à la transition $\sim 1\%$.

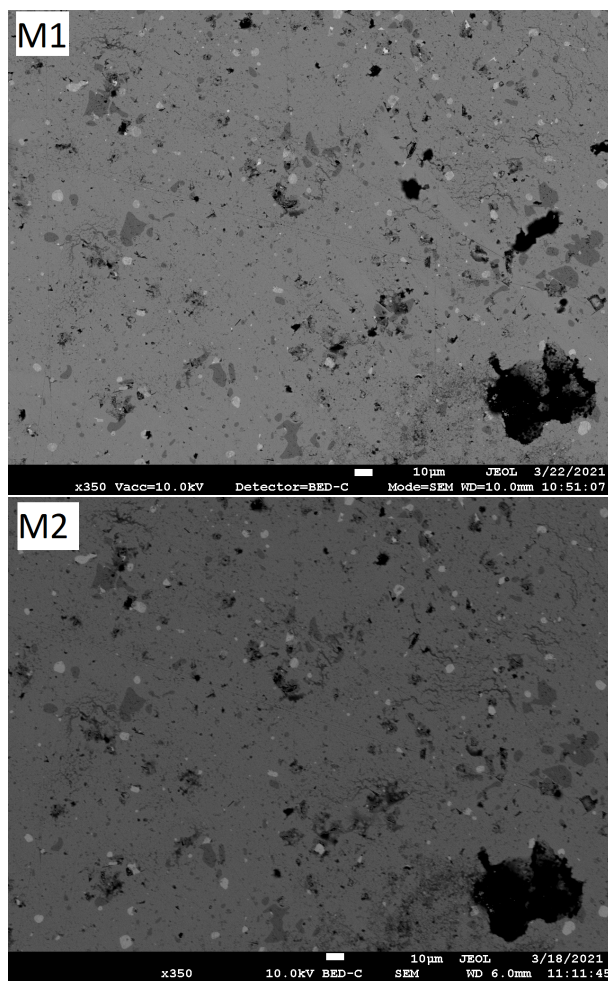


FIGURE 4.34: Images (MEB) obtenues en modes électrons rétro-diffusés et secondaires à partir de la composition LaFeSiCo. M1 et M2 représentent la première et la deuxième analyse MEB.

Chapitre 5

Thermodynamique des avalanches de flux de chaleur dans le cas des TPO

Les transitions de premier ordre (TPO) impliquent une enthalpie de changement d'état définie par une chaleur latente à la transition, et un régime dans lequel deux phases coexistent. Ces caractéristiques sont connues pour déclencher divers phénomènes marquants. L'un des exemples des phénomènes les plus connus est celui de la recalescence observée depuis longtemps lors de la solidification de certains composés métalliques [234, 235]. Fondamentalement, ce phénomène correspond à une augmentation transitoire de la température lorsque le matériau traverse la transition lors du refroidissement, et son origine repose sur un dégagement soudain de chaleur latente. Ce phénomène peut également se produire aux transitions magnétiques, comme en témoigne le cas du fer rapporté à la fin du XIXe siècle [236]. Plus récemment, des effets apparentés ont été étudiés dans plusieurs matériaux magnétiques pour lesquels le phénomène symétrique de diminution de température lors du chauffage (appelé antirecalescence) a également été observé [46],[47]. Les transitions de premier ordre sont également connues pour présenter potentiellement des transitions de type "saccadé" réparties sur un certain intervalle de temps. Cette manifestation particulière donne lieu à plusieurs pics à la transition.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à une composition d'un alliage LaFeSiCo présentant les phénomènes thermiques mentionnés ci-dessus.

Le chapitre est organisé en deux parties :

- Caractérisation thermique des "tendances inversées" et des transitions de type "saccadé" sur un alliage LaFeSiCo ;
- Une analyse spécifique des données de relaxation permettant d'identifier les phénomènes mentionnés ci-dessus ;

5.1 Caractérisation du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$

La compréhension de l'origine et de la dynamique de transition du matériau $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$ nécessite au préalable une caractérisation thermique détaillée, notamment la capacité thermique et l'échange du flux de chaleur. Premièrement, des mesures détaillées de la capacité thermique sont réalisées par la technique de relaxation semi-adiabatique, étant la plus courante pour les mesures de chaleur spécifique de nos jours. Deuxièmement, des mesures de l'échange du flux de chaleur sont réalisées par la technique DSC.

5.1.1 Relaxation semi-adiabatique

5.1.1.1 Analyse par la calorimétrie de relaxation semi-adiabatique

La première caractérisation est réalisée sur des échantillons minces en forme de parallélépipède ($2,2 \times 2,2 \times 0,4 \text{ mm}^3$) d'un alliage **LaFeSiCo** fourni par la société Vacuumschmelze. L'analyse de la composition est réalisée par MEB donnant la formule approximative suivante $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$. Ce composé subit une transition magnétique à une T_c de $\sim 207\text{K}$, avec une hystérésis thermique de l'ordre de 1 K accompagnée d'un changement de volume isotrope d'environ 1% [247, 248]. Les mesures de la réponse thermique en fonction du temps ont été réalisées avec l'option de relaxation semi-adiabatique (PPMS, QD) sur un échantillon d'une masse de 15,3 mg. Nous avons utilisé le porte échantillon de plateforme verticale. L'échantillon est collé sur la plateforme par une fine couche d'Apiezon N. La Fig. 5.1 montre la réponse thermique à une impulsion de chaleur (T_{rise}) de 5 K, ce qui lui permet de traverser la transition à la fois le long des branches de chauffage et de refroidissement.

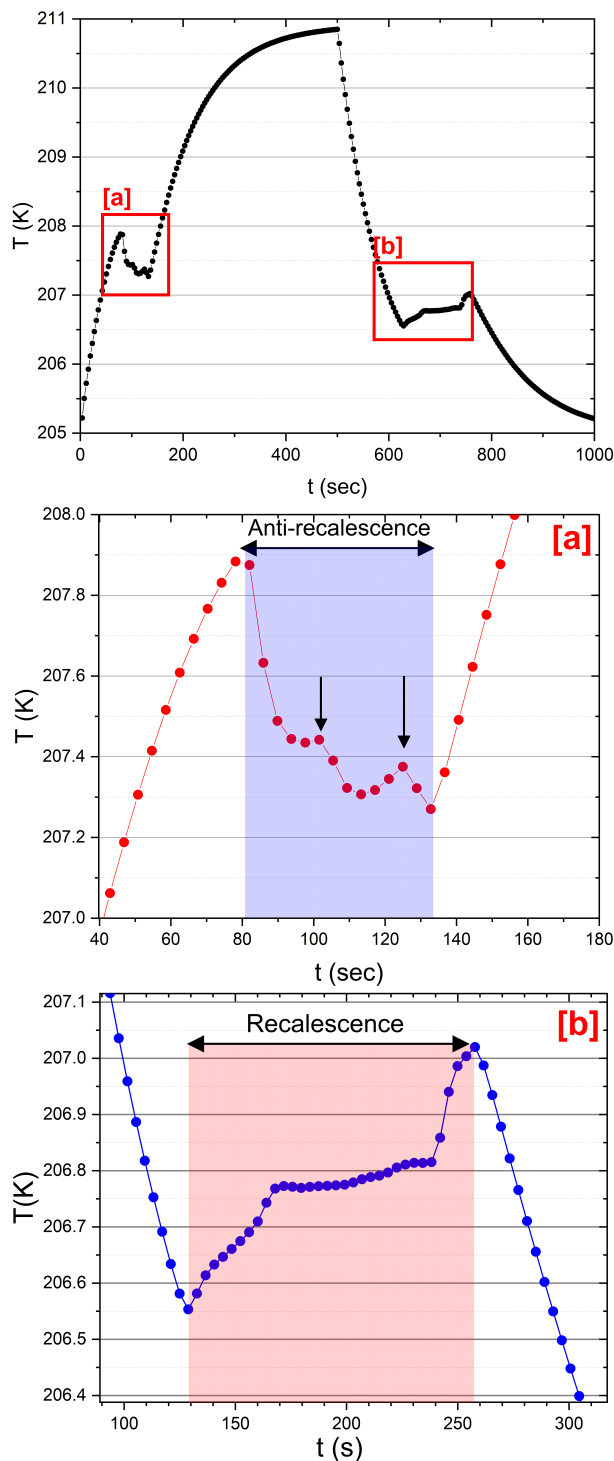


FIGURE 5.1: Réponse thermique à une impulsion de chaleur de 5 K, les figures (a) et (b) représentent des agrandissements sur les zones de transition le long de la branche de chauffage et de refroidissements respectivement. Les cadres colorés en bleu et en rouge représentent les phénomènes anti-recalcescence et recalcescence.

Le long de chaque régime de transition ($P=0$ et $P \neq 0$), nous observons une anti-recalcescence et une recalcescence de la réponse thermique en fonction de temps de mesure, présentant une moyenne négative $\langle dT_p/dt \rangle$ lors du chauffage et positive lors du refroidissement. Dans le cadre de cette étude, nous adopterons la dénomination de "tendance inversée" pour désigner à la fois la recalcescence et l'anti-recalcescence. De plus, l'agrandis-

sement de la transition FM à PM le long du régime $P \neq 0$ affiché dans la figure Fig. 5.1(b) montre des « pics » sur le profil de température qui peuvent être considérées comme la signature des pics sous-jacents dans l'échange du flux de chaleur, associés étroitement à la spécificité de la transformation. Ces petits pics indiquent une transition de type "saccadé". A ce stade, il est important de souligner que les tendances inversées et les pics saccadés sont des caractéristiques distinctes, qui ne sont pas forcément liées les unes aux autres. En effet, Pecharsky et *al.*, (1996) observent des tendances inversées en Dy pur sans aucune indication de pics saccadés à la transition [250]. Par ailleurs, nous verrons plus tard que notre matériau présente encore quelques petits pics sous 1T mais sans tendance inversée.

5.1.1.2 Investigation de la reproductibilité et répétabilité

Il est important de vérifier la répétabilité et la reproductibilité des deux phénomènes (tendance inversée et pics saccadés), en utilisant la même méthode de mesure. Au préalable nous rappelons la définition des deux notions comme suit [256] :

Répétabilité : mesure dans un ensemble de conditions qui comprennent les mêmes procédures et paramètres de mesure, le même système et dispositif. Dans notre cas, nous regardons l'ampleur des écarts entre des mesures successives réalisées sur le même échantillon.

Reproductibilité : mesure dans un ensemble de conditions qui comprennent différents paramètres de mesure, ou sur deux plateformes, ou différents échantillons. Dans notre cas, nous regardons l'ampleur des écarts entre plusieurs mesures réalisées sur différents échantillons de la même composition, ou sur le même échantillon avec différents paramètres.

Les paramètres et conditions de mesure pour investiguer la reproductibilité et la répétabilité, sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Reproductibilité et la répétabilité des mesures par la méthode "SPM"
<p>Répétabilité :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Une série de mesure successives de paramètre $\Delta T_{pulse} = 8$ K dans un intervalle de température de [203 K - 211 K], réalisée sur le même échantillon "S_E". <p>Reproductibilité :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Différents échantillons : application d'une impulsion de chaleur de paramètre $\Delta T_{pulse} = 5$ K [205 K - 210 K] sur différents échantillons ("S_A", "S_B" et "S_C"); 2. Différents paramètres d'impulsion de chaleur : application de différentes impulsions de chaleur autour de la transition sur l'échantillon "S_D"; <p>Il est important de noter que nos échantillons "S_{A-E}" sont vierges.</p>

TABLE 5.1: Conditions de mesures réalisées pour investiguer la répétabilité et la reproductibilité de la réponse thermique au voisinage de la transition du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$, en utilisant la méthode de mesure "SPM".

-Investigation de la répétabilité :

La vérification de la répétabilité des phénomènes est réalisée sur l'échantillon "S_E", il s'agit d'une mesure en série de cinq impulsions de chaleur de paramètres identiques $\Delta T_{pulse} =$

7 K, sur un intervalle de température de [203 K - 210 K]. La figure Fig. 5.2 présente les traces enregistrées. Les encarts (a) et (b) présentent des agrandissements des zones de transition le long des deux régimes au chauffage et au refroidissement.

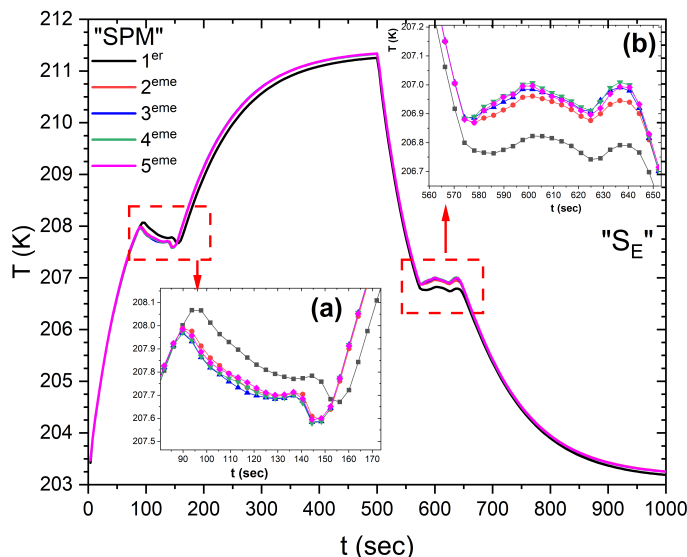


FIGURE 5.2: Réponse thermique à une impulsion de chaleur de 5 K répétée 4 fois. La figure représente des agrandissements sur les zones de transition le long de la branche de refroidissement et de chauffage.

Nous constatons que la répétabilité de la réponse thermique est excellente pour toutes les impulsions, sous les deux régimes de puissance. Nous notons cependant que, la trace de la première impulsion est décalée par rapport aux autres, ce qui reflète l'effet vierge (EV).

-Investigation de la reproductibilité :

Des mesures de la réponse thermique de trois différents échantillons (vierges) "S_A", "S_B" et "S_C" à une impulsion de chaleur de $\Delta T_{pulse} = 5$ K sont effectuées. Les mesures de "S_A" et "S_B" sont réalisées sur un porte-échantillon de plateforme horizontale, tandis que "S_C" a été mesuré sur un porte-échantillon de plateforme verticale. La figure Fig. 5.3 représente les traces enregistrées au voisinage de la transition lors du refroidissement.

Les résultats de mesure montrent une bonne reproductibilité de la réponse thermique des échantillons. Toutefois, un décalage entre les traces T(t) peut être observé, ce qui peut avoir plusieurs origines. Premièrement, deux dispositifs de mesure ont été utilisés : puck vertical et horizontal (le décalage maximum entre les échantillons "S_A" et "S_B" est estimé à 0.2 K, et entre "S_A" et "S_C" à 0.5 K). Deuxièmement, le couplage graisse-échantillon est un élément déterminant. Le grand incrément de température utilisé dans nos impulsions ($\Delta T_{pulse} = 5$ K) peut générer une différence entre la température de l'échantillon T_s et celle de la plate-forme T_p. Nous pouvons donc penser que l'origine de ce décalage est dû au à la non reproductibilité du couplage thermique via la graisse.

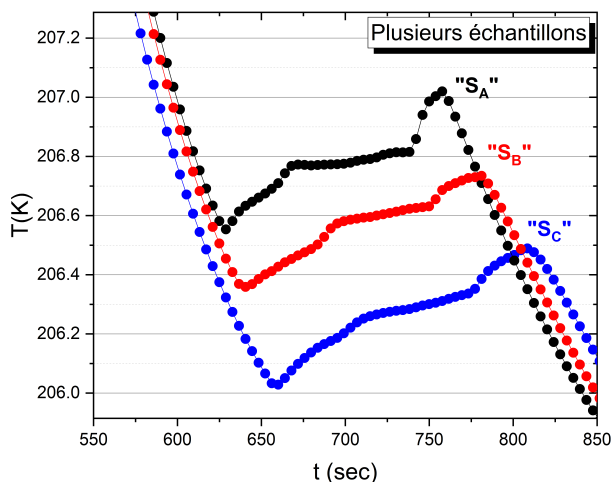


FIGURE 5.3: Réponse thermique à une impulsion de chaleur de 5 K de trois différents échantillons. La figure représente des agrandissements sur les zones de transition le long de la branche de refroidissement.

Par ailleurs, une autre mesure thermique est réalisée sur l'échantillon "S_D", il s'agit d'une mesure en série de plusieurs impulsions de chaleur de $\Delta T_{pulse} = 5$ K sur trois différentes plages de température [203 K - 208 K], [204 K - 209 K] et [205 K - 210 K]. Les figures Fig. 5.4 (a) (b) représentent les traces enregistrées au voisinage de la transition sous les deux régimes lors du chauffage et du refroidissement, respectivement.

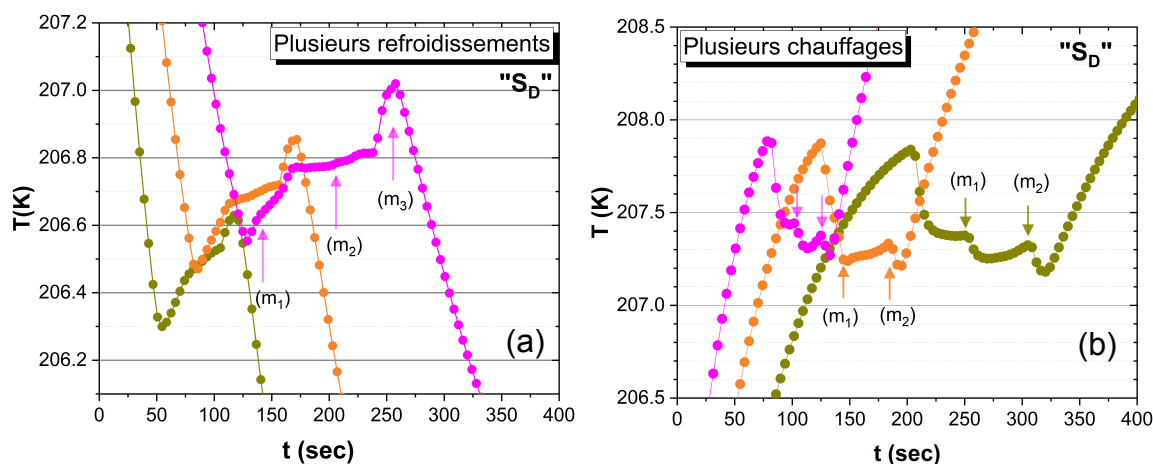


FIGURE 5.4: Réponse thermique à une impulsion de chaleur de 5K sur différents intervalles de température autour de la transition : [203 K-208 K] (trace vert), [204 K-209 K] (trace orange) et [205 K-210 K] (trace violette). Les figures (a) et (b) représentent un agrandissement sur les zones de transition lors du refroidissement et du chauffage respectivement. La mesure est réalisée sur le même échantillon.

Les zones de transition des branches de chauffage et de refroidissement montrent des pics associés à une transition de type saccadée qui apparaissent le long de la transition sous les deux régimes $P=0$ et $P \neq 0$. Les motifs/pics (m_1), (m_2) et (m_3) sur les deux branches prennent des formes identiques, avec de légères différences en intensité. Nous observons une reproductibilité qualitative des traces.

La reproductibilité et la répétabilité sont bonnes, en tout cas pour s'assurer que nous avons affaire à un vrai phénomène physique. La transition de phase FM/PM suit les mêmes tendances dans toutes les traces, notamment les tendances inversées et les amplitudes des pics (motifs).

Dans du passage FM-PM lors du refroidissement, le profil température-temps montre un processus d'une surfusion ; la transition est déclenchée après que la température de l'échantillon soit refroidie en dessous de sa T_c . Par la suite, un comportement de plateau est observé, puis une légère augmentation de la température. Fujita et *al.*, (2011) ont rapporté cette signature dans leur observation de la courbe de refroidissement de $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ [263].

5.1.1.3 Effet de l'application du champ magnétique sur la forme des avalanches

Pour étudier l'impact du champ magnétique sur le régime de transition, quelques impulsions de chaleur ont été enregistrées dans notre calorimètre avec la même valeur de ΔT_{pulse} et P_{heat} , à la fois dans $H = 0$ T et $H = 1$ T. En raison de la dépendance de champ de T_{tr} , la température de base (T_b) est de 205 K à champ zéro et de 209 K à 1 T. Pour permettre une meilleure comparaison des deux mesures, nous avons tracé $dT(t) = T(t) - T_b$. Les résultats de la variation de la température en fonction du temps sont présentés sur la figure Fig. 5.5.

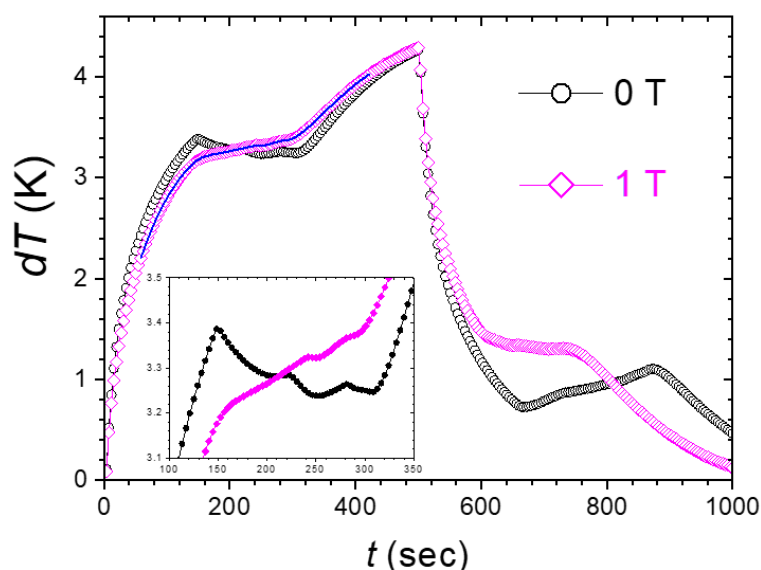


FIGURE 5.5: Profils temporels de la réponse thermique résultant d'une impulsion de chaleur appliquée en champ nul et 1 T. Les paramètres de l'impulsion de chaleur sont les mêmes dans les deux cas ($P_{heat} = 780 \mu\text{W}$ pour $\Delta T_{pulse} = 4$ K). L'encart est un agrandissement du régime de transition lors du réchauffement.

Le positionnement relatif des deux courbes est frappant : elles présentent des allures globales similaires, mais les tendances inversées présentes à $H = 0$ T sont totalement absentes à $H = 1$ T. Par ailleurs, l'élargissement du régime transitoire lors du réchauffement montre la persistance de certaines modulations sur la trace à 1 T même si elles sont moins marquées que celles mesurées à $H = 0$ T, où elles prennent des formes de pics.

5.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage

Afin de comprendre davantage la dynamique de transition, l'évolution de ces phénomènes en fonction de la vitesse de chauffage/refroidissement (paramètre de pilotage) a été investiguée. Pour cela, la DSC est une technique adaptée pour rendre compte des pics apparaissant à la transition avec une bonne résolution. De plus, elle permet d'avoir un contrôle direct sur la vitesse de chauffage (refroidissement), ce qui n'est pas le cas dans la méthode de relaxation semi-adiabatique (la vitesse dT/dt ne peut être contrôlée directement). Pour ce faire, la DSC-2500 (mode T_{zero}) a été utilisée (voir §2 section 2.2.2)

Les objectifs de cette étude sont les suivants : (i) vérifier la présence des pics de forme saccadé et le phénomène de recalescence et anti-recalescence (tendances inversées) par la DSC-2500 (ii) suivre l'évolution dynamique de ces phénomènes à des vitesses de balayage différentes.

5.1.2.1 Mesure de l'échange du flux de chaleur

Un échantillon du même lot et de même forme a été caractérisé par la DSC-2500, en utilisant le mode T_{zero} . L'échange du flux de chaleur a été mesuré à différentes rampes de température [dT/dt], lors du refroidissement et du chauffage.

– Évolution du profil du flux de chaleur avec la rampe de température :

La figure Fig. 5.6 montre les résultats de mesures obtenus par la technique DSC sur un échantillon de 15 mg à différentes rampes de températures allant de 0.5 K.min^{-1} à 40 K.min^{-1} . Les flux de chaleurs sont enregistrés en fonction de la température.

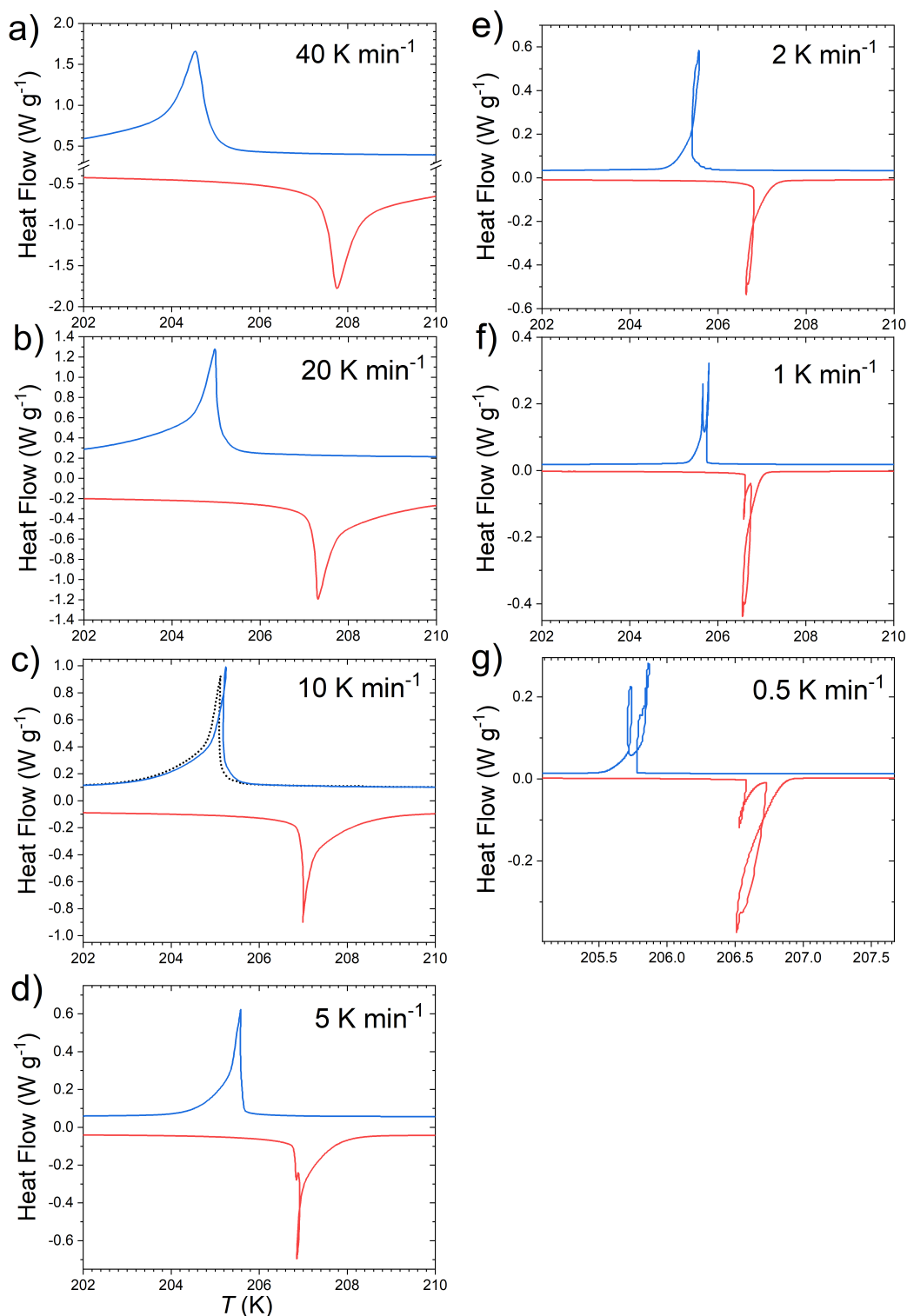


FIGURE 5.6: Échange du flux thermiques obtenus par scan DSC lors du refroidissement et du chauffage à travers T_{tr} à différentes vitesses de 0.5K/min à 40K/min.

Afin de mieux visualiser l'évolution du pic de l'échange du flux de chaleur en fonction de la température nous choisissons trois pics mesurés à des vitesses de rampe de température de 10 K.min⁻¹, 5 K.min⁻¹ et 0.5 K.min⁻¹, présentés sur la figure Fig. 5.7 (a). Les évolutions des températures de transition lors du refroidissement et du chauffage en fonction de la vitesse de rampe de température sont présentées dans la figure Fig. 5.7(b)

en noir et en rouge, respectivement. Les températures de transition correspondent aux valeurs maximales de la capacité thermique.

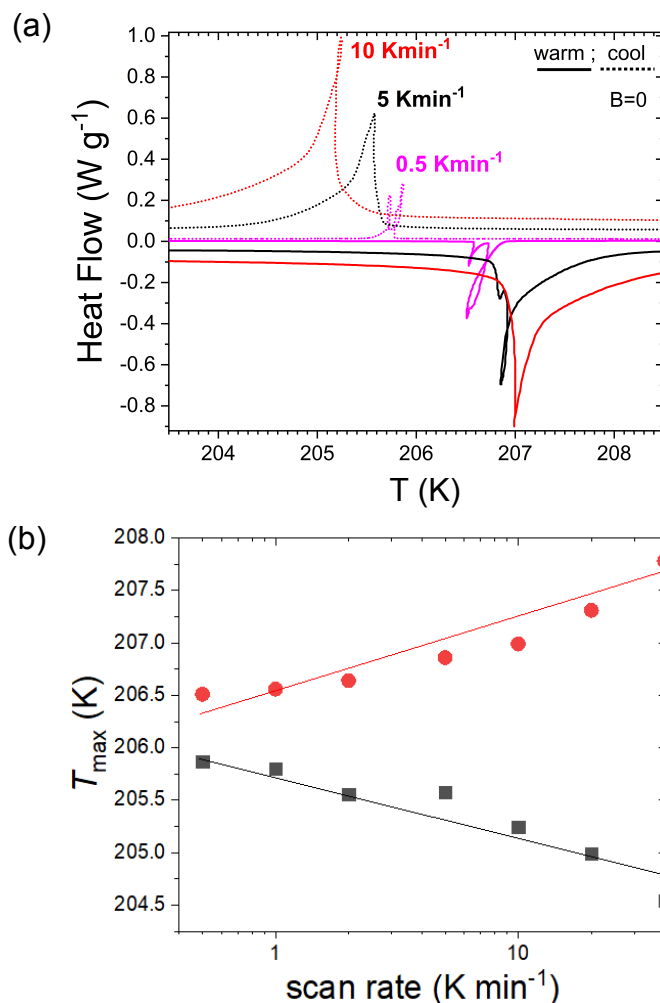


FIGURE 5.7: (a) Échange du flux thermiques obtenus par scan DSC lors du refroidissement et du chauffage à travers T_{tr} à différentes vitesses de 10 Kmin⁻¹, 5 Kmin⁻¹ et 0.5 Kmin⁻¹, (b) évolution de la température maximale des cycles des avalanches présentées dans la figure Fig. 5.6 lors du chauffage (en rouge) et refroidissement (noir).

A partir de ces résultats, nous constatons que la position et le profil du pic de l'échange du flux thermique $Q(T)$ dépendent fortement de la rampe de température (à des $[dT/dt] < 1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$). En effet, à de faibles rampes l'ampleur de l'hystérésis et l'intensité du pic diminuent, et le pic $Q(T)$ se sépare pour donner deux intenses pics principaux. Le profil de $Q(T)$ à deux pics a été déjà rapporté par F.Guillou et *al.*,(2019) sur le composé $\text{Mn}_{1.23}\text{Fe}_{0.72}\text{P}_{0.48}\text{Si}_{0.52}$ avec $dT/dt = 5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ (par une DSC commercial 2500, et par Bennati et *al.*,(2016) sur le composé $\text{Fe}_{11.41}\text{Mn}_{0.30}\text{Si}_{1.29}\text{H}_{1.6}$, ces deux pics apparaissent à une vitesse $dT/dt < 3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement [48, 259].

De plus, nous observons un phénomène frappant marquant la transition, qui correspond à l'ouverture de boucles de flux de chaleur en fonction de la température lors du refroidissement et du chauffage à des vitesses inférieures à $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, comme illustré sur

la figure Fig. 5.8.

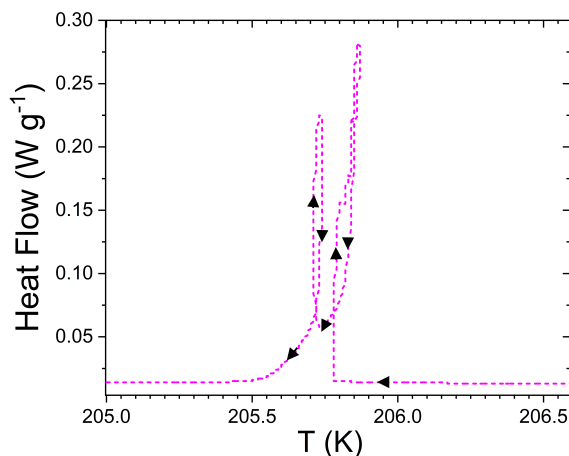


FIGURE 5.8: L'évolution du flux thermique en fonction de la température illustrée par des flèches, à une vitesse de $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

La manifestation de la recalescence/anti-recalescence sous forme de "boucles" est peu rapporté dans la littérature, mais notons qu'une signature similaire à la nôtre a été rapportée dans les $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ par F.Guillou et *al* (2019) [259].

– La dépendance temps-température :

Il serait intéressant de présenter l'évolution temporelle de la température et du flux de chaleur à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les deux grandeurs sont présentées sur les figures Fig. 5.9 (a) et (b). La figure Fig. 5.9 (b) présente un agrandissement de la zone de transition de la figure Fig. 5.9 (a) lors du refroidissement.

Deux pics de flux de chaleur marquant la transition sont enregistrés à la fois en refroidissement et en chauffage, accompagnés par des événements de recalescence/anti-recalescence, respectivement. Lors du refroidissement, deux élévations de température de $+ 0.06 \text{ K}$ et $+ 0.01 \text{ K}$, associés chacune d'elle respectivement au grand et au petit pic de flux de chaleur. Ces résultats confirment ceux obtenus avec la méthode de relaxation semi-adiabatique.

5.1.2.2 Mesure de la capacité thermique

La capacité thermique a été caractérisée par une DSC à cellules Peltier. Les mesures ont été effectuées sur un nouvel échantillon, à une vitesse dT/dt de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ en refroidissement et en chauffage, sous différentes valeurs de champ magnétiques. Les résultats sont présentés sur la figure Fig. 5.10.

À partir de ces résultats nous notons que : (i) l'application du champ magnétique mène à l'élargissement du pic de la capacité thermique, et à l'évolution de la transition vers les hautes températures, (ii) le caractère premier ordre diminue avec l'augmentation du champ magnétique, et (iii) à champ magnétique nul, un petit pic latéral indiqué par

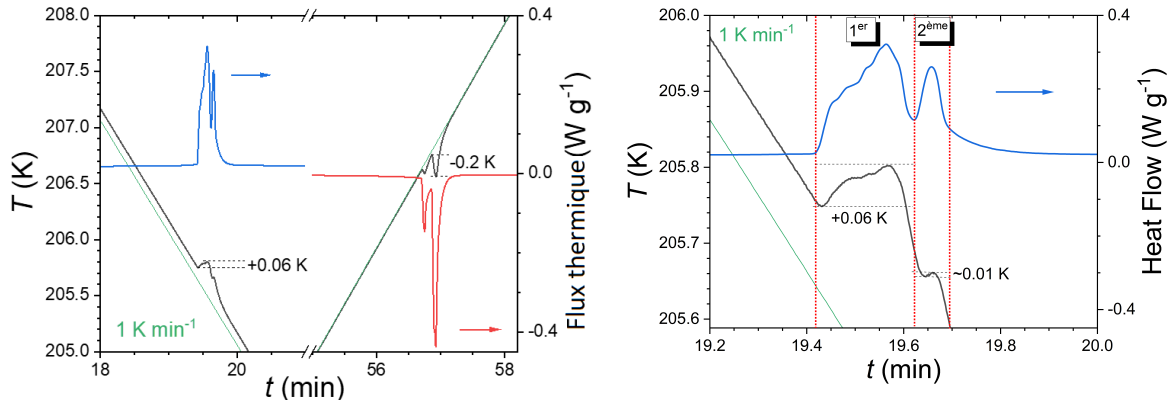


FIGURE 5.9: Mesure du flux thermique en DSC lors du refroidissement et du chauffage à travers T_{tr} à une vitesse de 1K/min et 0.05K/min. L'axe de gauche montre la température T_{zero} de la base (traits droits, fins) et celle de l'échantillon (traits épais). L'amplitude des « tendances inversées » est évaluée par les traits pointillés. L'axe de droite correspond aux flux de chaleur (obtenus avec l'équation complète du bilan thermique de T_{zero})

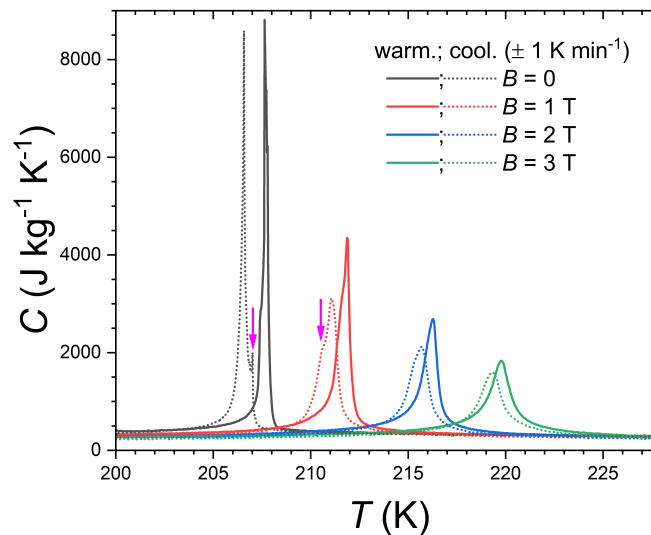


FIGURE 5.10: Capacité thermique $C(T)$ du composé LaFeSiCo mesurée par DSC en refroidissement et en chauffage sous différents champs magnétiques.

une flèche, se distingue du pic de la capacité thermique, sa hauteur diminue à $H = 1$ T et disparaît à des champ supérieurs.

– Capacité thermique à de faibles rampes dT/dt :

Des mesures de la capacité thermique ont été réalisées par la même technique sous champ nul, à différentes rampes dT/dt de $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la figure Fig. 5.11.

À partir de ces résultats nous constatons que, la largeur des pics de la capacité ther-

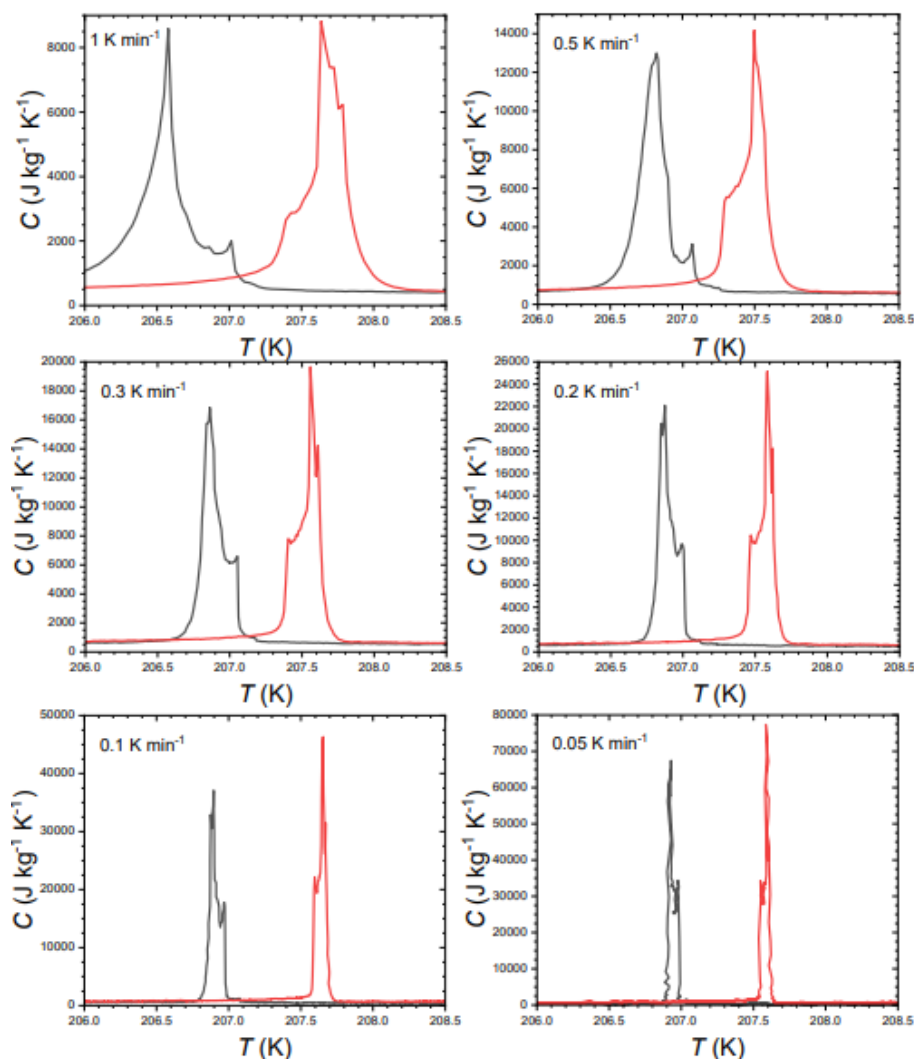


FIGURE 5.11: Capacité thermique $C(T)$ du composé LaFeSiCo mesurée par DSC en refroidissement et en chauffage à différentes vitesses de balayage en température à champ magnétique nul.

mique diminue avec la vitesse, suivie d'une augmentation de l'amplitude du pic à la largeur.

Nous notons qu'à toutes les vitesses de mesure : (i) les pics latéraux sont détectés, marquant le démarrage de la transition, et (ii) la signature de ces pics dans les $C(T)$ prenant la forme de deux pics séparés, confirme les mesures rapportés sur la Fig. 5.7 $Q(T)$.

5.1.3 Signature du caractère "saccadé" de la transition par des mesures magnétiques

Le caractère saccadé de la transition de ce composé a été investigué par des mesures magnétiques, à faible rampe de température.

La réponse magnétique isochope du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$ à un champ magnétique d'environ ~ 100 Oe, avec une vitesse de balayage en température de $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, a été mesurée dans le (PPMS,QD). Le résultat de la mesure est présenté sur la figure Fig. 5.12

(a). Le choix de la vitesse est pris en considération pour comparer la mesure d'aimantation avec celles obtenues avec la DSC et la méthode semi-adiabatique (Fig. 5.12 (b)).

Sur la courbe $M(T)$ nous constatons que le passage FM-PM/PM-FM se fait d'une manière discontinue, la transformation s'accélère au début et à la fin de la transition en passant par des états intermédiaires. La réponse de l'aimantation à la transition en fonction de la température révèle une tendance similaire avec l'évolution de la capacité thermique. Cependant, les températures de transition sont légèrement différentes. En effet, les mesures sont effectuées avec deux techniques distinctes, avec une variation de calibration de thermomètre et le couplage thermique échantillon-thermomètre.

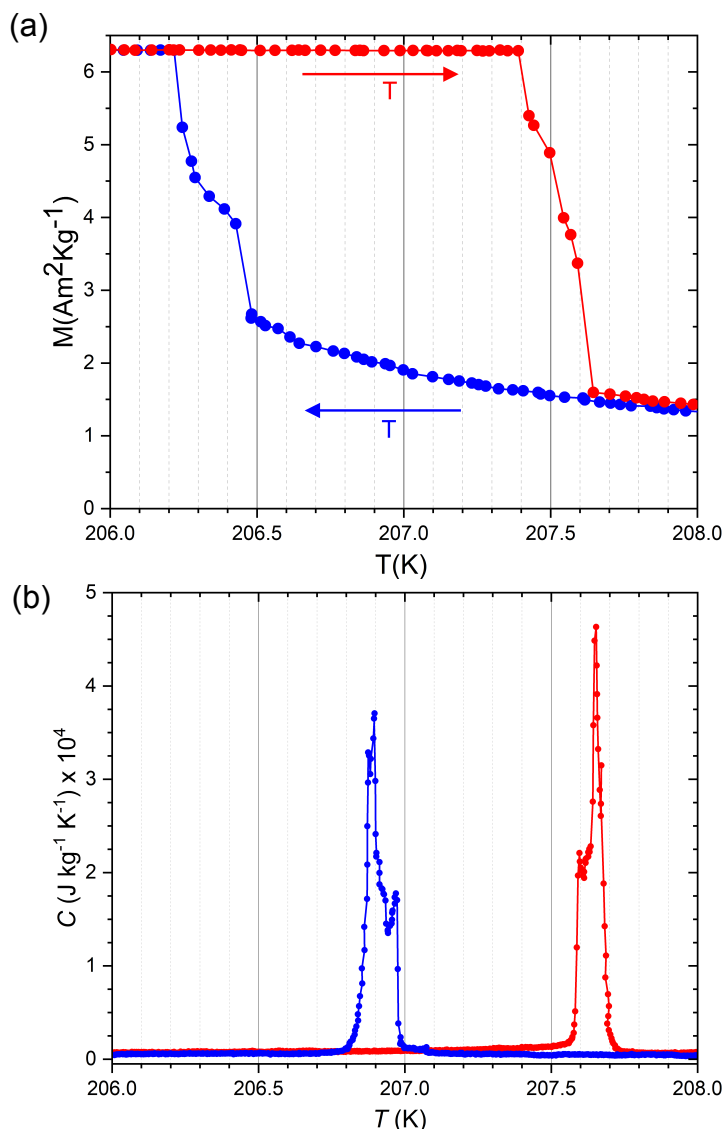


FIGURE 5.12: (a) Courbes d'aimantation du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$ mesurée à 100 Oe à $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ mesurées en refroidissement et en chauffage, (b) Pics de la capacité thermique $C(T)$ mesurés à champ magnétique nul lors du chauffage et du refroidissement à une rampe de température de $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans la littérature, la transition en "deux étapes" est souvent observée [263, 48, 259]. Dans notre cas, l'échange du flux de chaleur et la capacité thermique présentent principa-

lement deux pics intenses, qui correspondent à deux sauts dans la courbe d'aimantation. Diverses manifestations de la réponse en « deux étapes » peuvent être trouvées dans la littérature; il s'avère que la plus grande partie de ces études ont été réalisées dans le système La(Fe,Si,Mn,Co). Dans l'une des premières études de la cinétique transitionnelle, Fujita *et al.* ont rapporté une signature claire en deux étapes dans leur observation de la courbe de refroidissement de $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ [263]. Des motifs en deux étapes ont également été observés dans le pourcentage de transformation entre les deux phases autour de la T_c , dérivé soit de la diffraction des rayons X dans $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ [267], soit des mesures d'aimantation dans $\text{LaFe}_{11.7}\text{Co}_{0.195}\text{Si}_{1.105}$ [266]. Par ailleurs, il est possible de noter que les profils d'échanges de flux de chaleur détectés par la DSC à base de cellules Peltier (sur le composé $\text{LaFe}_{11.41}\text{Mn}_{0.30}\text{Si}_{1.29}\text{H}_{1.62}$ rapporté par Bennati *et al.*, (2016) [48]), ou à partir de la tension de thermocouple dans un microcalorimètre (sur le composé $\text{LaFe}_{11.74}\text{Mn}_{0.06}\text{Si}_{1.20}$) rapporté par Lovell *et al.*, (2017) [265]) présentent souvent une forme dominée par deux grands pics bien séparés.

5.1.4 Discussion

La caractérisation du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$ a été réalisée par différentes techniques d'analyse. La reproductibilité et la répétabilité des phénomènes, à savoir la forme saccadée de la transition, et la présence des tendances inversées ont été vérifiées. D'après la littérature, l'anti-recalescence est beaucoup moins observée que la recalescence, mais notons qu'une signature similaire à la nôtre a été rapportée dans le Dy métallique lors du franchissement de la transition magnétique lors du chauffage ($dT \sim -0,4\text{K}$) [250]. Nous notons que des tendances inversées d'amplitudes similaires ($\sim 0,1\text{K}$) ont été observées dans les composés La-(Fe,Co,Mn)-Si [48]. Il est important de souligner que la taille de ces incréments de température dépend de la valeur du lien thermique avec le bain. Dans notre configuration semi-adiabatique, cette résistance thermique (vers le bain) est sensiblement plus grande (c'est-à-dire $1/\text{KW} \sim 6000 \text{ K/W}$) que les valeurs de l'ordre de 500 K/W rapportées dans les expériences DSC [89] [251].

Dans le cas des TPO magnétiques, les premières observations de transition de type "saccadé" ont été rapportées dans l'Er ultra-pur et dans les intermétalliques (Hf,Ta)Fe₂ [46, 47]. Il convient de noter que ces études impliquaient différents montages calorimétriques et différents types de transitions magnétiques. Dans chaque cas, deux ou trois pics ont eu lieu le long de la transformation. Plus récemment, plusieurs études rapportant le même type de caractéristiques ont été réalisées dans des matériaux magnétocaloriques. Par exemple, les investigations DSC ont révélé six pics le long de la transition d'un matériau LaFeSiCo [89], tandis qu'un composé LaFeSiMn présentait plutôt deux pics plus larges mais avec une sous-structure "bien visible" [48]. Ces pics ont été dénommés "avalanche de flux de chaleur". Les comparaisons entre les expériences doivent être prises avec prudence car les résultats dépendent fortement de la résolution spécifique de chaque appareil.

Origine possible de la transition saccadée :

Différentes hypothèses ont été proposées dans la littérature, et sont illustrées sur la figure Fig.5.13.

Dans le cas de Er, les auteurs ont suggéré que les pics pourraient refléter l'existence d'états métastables séparant les phases de début et de fin du TPO [46] (hyp.A), alors que dans le cas de (Hf,Ta)Fe₂, ces pics étaient plutôt attribués à des événements de nucléation et

de croissance dans différentes régions des échantillons [47] (hyp.C). Par ailleurs, dans des matériaux substitués comme LaFeSiCo, d'autres auteurs ont suggéré la possibilité d'une relation entre les transitions de type saccadé et une distribution des valeurs locales de T_c (hyp.D). Un autre point de vue est de considérer que même dans le cas d'une seule T_{tr} et sans phases intermédiaires, nous pouvons nous attendre à une telle transition de type saccadé en raison d'une différence de la structure cristalline entre les deux phases séparées par la TPO [76] (hyp.B). Nous notons que tous les matériaux dans lesquels des transitions saccadées sont perceptibles présentent des changements substantiels dans les paramètres structuraux à la transition.

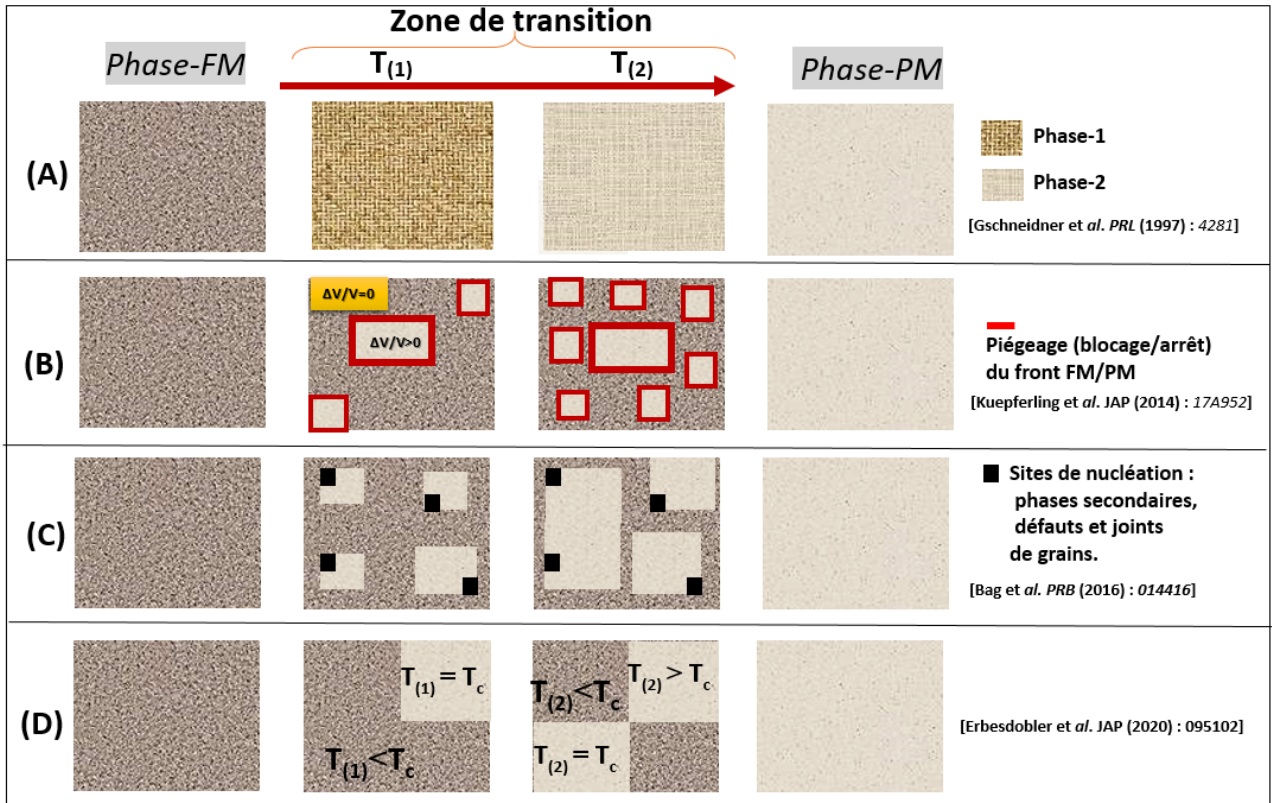


FIGURE 5.13: Illustration des différentes hypothèses rapportées dans la littérature, expliquant l'origine de la forme saccadé de la transition FM/PM [46, 47, 89, 90].

Dans le cas de notre composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$ la transition est isomorphe avec une expansion volumique de $\Delta V/V \sim 1\%$ (de PM à FM) [247, 248]. Un tel désaccord génère nécessairement des déformations aux interfaces PM/FM et des contraintes à longue distance, qui entraînent une montée de l'énergie élastique s'opposant au développement de la transition. Ensuite, le développement de la transition est associé à la diffusion du front entre les deux phases (FM/PM dans notre cas). Nous soutenons l'idée que le caractère saccadé de la transformation correspond à des événements de piègeage (blocage/arrêt) transitoires de ce front au sein de l'échantillon [48, 251, 265]. La cause la plus évidente des blocages transitoires est l'augmentation de l'énergie élastique. Par ailleurs, il faut également considérer un effet thermique, puisque les échanges de la chaleur latente liés au déplacement du front tendent à s'y opposer [251]. Considérant par exemple la transition PM à FM (c'est-à-dire lors du refroidissement), la transformation est exothermique, favorisant ainsi une augmentation locale de la température qui produit en fait un effet in-

hibiteur. Quels que soient les mécanismes de piégeage mis en jeu, le chemin suivi au sein de l'échantillon dépendra des détails de la microstructure, notamment les phases secondaires, les défauts et les joints de grains. Par conséquent, même si l'origine fondamentale des pics apparaissant à la transition est intrinsèque, à savoir une différence structurale entre les phases PM-FM, la réponse de l'échantillon implique des caractéristiques spécifiques de sa micro-structure, qui sont extrinsèques. Les deux aspects sont donc intimement intriqués dans la description des transitions saccadées.

Origine possible de la tendance inversée :

L'énergie élastique sous-jacente peut retarder le début de la transformation attendue lors du franchissement de la température de transition T_{tr} , soit lors du refroidissement ou du chauffage, entraînant des effets de sous-refroidissement et de sur-chauffage. Ce processus est vraisemblablement à l'origine des phénomènes de recalescence et d'anti-recalescence. Lorsque la transition commence, elle présente un caractère très abrupte ; plus le dépassement est important, plus le déclenchement est brusque et le dégagement de la chaleur est important. Pour les matériaux qui sont caractérisés par une chaleur latente particulièrement importante (comme les matériaux magnétocaloriques avec un EMC important), les flux de chaleur résultants peuvent être très importants. Bien qu'ils soient spectaculaires, ces effets de recalescence/antirecalescence ne peuvent être considérés comme des caractéristiques fondamentales du matériau puisque leur observation dépend fortement de facteurs extrinsèques. En effet, c'est la capacité du système à permettre des échanges de chaleur échantillon/bain thermique avec un certain temps caractéristique qui contrôle l'apparition ou non de ces tendances inversées.

5.2 Méthode alternative d'analyse de la relaxation semi-adiabatique

De nos jours, la technique de relaxation semi-adiabatique représente la méthode la plus courante pour accéder à la capacité thermique [242, 240], qui est à la base des dispositifs commerciaux répandus, par exemple [241]. Elle est très bien adaptée aux transitions de second ordre TSO, alors qu'elle n'est en principe fiable qu'en dehors du régime de transition pour les TPO (voir §2 sec.2.1). L'investigation des TPO nécessite de passer à une analyse point par point de la trace (SCA-TPO) [243, 244, 245]. Néanmoins, cette approche est invalide en cas de tendances inversées (conduisant à une capacité thermique négative), et est même contestable dans le cas de transition de type saccadé.

Il s'avère que la combinaison « tendances inversées » et la transformation de type "saccadé" apporte un nouveau défi, qui n'a pas encore été relevé dans le cadre de cette technique. Dans cette section, l'objectif est de présenter une nouvelle méthode d'analyse des données de relaxation du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$, présentant les phénomènes cités précédemment que nous avons présentés dans la première section. Cette section est divisée en trois parties :

- Présentation du modèle d'analyse des données obtenues par la méthode de relaxation semi-adiabatique (QD), permettant de rendre compte des phénomènes exotiques observés dans les TPO ;

- Analyse des données calorimétriques expérimentales du composé $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$ par le modèle proposé ;
- Vérification de la fiabilité de l'analyse. Premièrement, en comparant les résultats du modèle d'analyse aux données obtenues par la technique DSC, et par l'analyse standard en terme de capacité thermique. Deuxièmement, en démontrant la cohérence avec la chaleur latente globale dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron (CC).

5.2.1 Analyse en termes de puissance de chaleur latente $P_L(t)$

Dans un premier temps, nous rappelons la configuration du dispositif de mesure de la capacité thermique C_p en utilisant la méthode semi-adiabatique (pour plus de détails voir §2 section 1.2). La figure Fig. 5.14 montre une présentation schématique de l'environnement de mesure de la C_p .

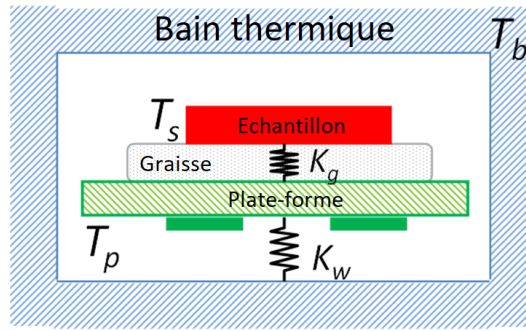


FIGURE 5.14: Présentation schématique de l'environnement de mesure de la capacité thermique par la méthode "semi adiabatique".

K_g et K_w sont les conductances thermiques via la graisse et à travers les fils, respectivement ; T_s , T_p et T_b sont respectivement les températures de l'échantillon, de la plateforme et du bain thermique.

Nous rappelons les équations du modèle utilisées dans l'analyse standard des données dans le (PPMS,QD). Les équations thermiques utilisées pour décrire le système montré dans la figure Fig. 5.14 sont les suivantes :

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = -K_g [T_s - T_p] \quad (5.1)$$

$$C_{ad} \frac{dT_p}{dt} = P_{heat} - P_{cond} + K_g [T_s - T_p] \quad \text{avec :} \quad P_{cond} = K_w [T_p - T_b] \quad (5.2)$$

C_s et C_{ad} sont respectivement les capacités thermiques de l'échantillon et de l'ensemble (graisse + plateforme) que nous dénommerons "addenda".

Dans l'analyse standard, la réponse globale $T_p(t)$ est ajustée par le modèle à 2τ permettant de dériver une valeur moyenne de C_s sur la plage d'impulsion [242].

L'investigation des TPO nécessite de passer à une méthode de balayage qui consiste en une analyse point par point de la trace, qui elle-même nécessite une thermalisation suffisamment bonne pour supposer en première approximation $T_s \approx T_p$ [243, 244, 245]. Une analyse point par point de la réponse thermique conduit à :

$$C_{tot}(t) \frac{dT(t)}{dt} = P_{heat}(t) - P_{cond}[T(t), T_b] \quad (5.3)$$

où $C_{tot} = C_s + C_{ad}$. En convertissant la dépendance temporelle en dépendance thermique, on obtient :

$$C_s(t) \approx \frac{P_{heat}(T) - P_{cond}[T, T_b]}{(dT/dt)(T)} - C_{ad}(T) \quad (5.4)$$

Dans cette analyse, la plage de temps utilisée pour la dérivée dT/dt doit être suffisamment large pour lisser les « modulations » attribuées à du bruit expérimental, et garantir des valeurs moyennes $\langle dT/dt \rangle$ ayant le signe « attendu » le long des régimes transitoires. Dans une dernière étape, une correction grossière du décalage de température entre $T=T_p$ et T_s peut être appliquée en utilisant une estimation du terme K_g pour générer les résultats finaux sous forme de courbe $C_s(T = T_s)$ (voir §2 sec 2.1.7).

Néanmoins, cette approche est invalide en cas de tendances inversées et même contestable en cas de présence de pics le long du régime de transition.

Dans ce cas, il faut revenir à une réinterprétation complète de la réponse thermique à la transition en s'intéressant aux échanges de la chaleur latente, tout en gardant une approche en termes de puissance. Cette double exigence nous conduit à utiliser la notion de puissance de chaleur latente P_L , une quantité correspondant à la fraction de la chaleur latente L échangée par unité de temps ($P_L = dL/dt$) et qui est en fait comparable aux valeurs de flux de chaleur dérivées dans l'analyse DSC. Lorsque nous abordons le régime transitoire, c'est-à-dire les plages de type plateau le long des branches de chauffage et de refroidissement, la quantité $P_L(t)$ remplace le terme $C_s(dT_s/dt)$ dans l'équation eq.(5.1).

Par ailleurs, nous tenons compte de l'utilisation d'un incrément de température important le long des impulsions thermiques (typiquement 5 K) en revisitant le terme de conductance via les fils, ainsi qu'en introduisant un terme de correction des fuites radiatives. En effet, les décalages de température aussi importants entre la plateforme et la température de l'échantillon (T_p et T_s) par rapport au bain (T_b), impliquent un gradient de température le long des fils qu'il faut prendre en compte [245], et un rayonnement radiatif non négligeable peut émerger entre la surface de l'échantillon et le capot métallique. En conséquence, les équations eq.(5.1) et eq.(5.2) sont réécrites comme suit :

$$P_L(t) = -K_g[T_p(t)][T_s(t) - T_p(t)] - P_{rad}[T_s(t), T_b] \quad (5.5)$$

$$C_{ad}[T_p(t)] \frac{dT_p(t)}{dt} = P_{heat}(t) - P_{cond}[T_p(t), T_b] - K_g[T_p(t)][T_p(t) - T_s(t)] \quad (5.6)$$

En combinant les équations Eq. (5.5) et Eq. (5.6), en tenant compte de l'approximation $T_s = T_p$ dans P_{rad} nous obtenons :

$$P_L(t) \approx P_{heat}(t) - P_{cond}[T_p(t), T_b] - P_{rad}[T_p(t), T_b] - C_{ad}[T_p(t)] \frac{dT_p(t)}{dt} \quad (5.7)$$

Les dérivations des expressions approximatives de P_{rad} et P_{cond} sont données dans le chapitre 2 (section 2). A partir de la mesure de "l'addenda" (plateforme+graisse), on peut utiliser des approximations linéaires de $C_{ad}(T)$ et de $K_w(T)$ sur la gamme T des impulsions : $K_w(T)=A+BT$ et $C_{ad}(T)= C+DT$. En rassemblant tous les termes de l'équation Eq. (5.7), nous arrivons à l'expression générale de la puissance instantanée de chaleur latente dérivée de la réponse thermique de la plateforme sur le régime transitoire :

$$P_L(t) \approx P_{heat}(t) - \left(\frac{B[T_p(t) - T_b]}{\ln \left(\frac{A+BT_p(t)}{A+BT_b} \right)} + 4S\sigma_T\varepsilon_s T_b^3 \right) [T_p(t) - T_b] - [C + DT_p(t)] \frac{dT_p}{dt} \quad (5.8)$$

Sur la branche montante P_{heat} est la valeur appliquée à la plateforme alors qu'elle est nulle sur la branche de refroidissement; σ_T est la constante de Stefan-Boltzmann, S la surface radiative de l'échantillon ($\sim 5 \text{ mm}^2$) et ε_s son émissivité infrarouge, pour laquelle nous attribuons la valeur $\sim 0,3$ typique d'une surface métallique non polie.

- **Application du modèle d'analyse :**

La figure Fig. 5.15 montre les résultats de l'équation eq. (5.8) appliqués à la trace de la figure Fig. 5.1. Bien que cette analyse ne soit valable qu'à l'intérieur des plateaux, nous présentons les résultats sur l'ensemble de la fenêtre temporelle pour montrer la difficulté associée à la définition des frontières. En pratique, nous utiliserons les points extremum du profil $T_p(t)$, pour estimer la chaleur latente globale, en intégrant $P_L(t)$ sur toute la durée de la transformation. En imposant des limites verticales sur la figure Fig. 5.15, nous obtenons des valeurs proches sur les branches de chauffage et de refroidissement, à savoir respectivement 41,03 et 40,90 mJ. Sur les deux branches, cette analyse montre la présence de pics sur le paysage énergétique de $P_L(t)$, et nous considérons que cela reflète un échange de la chaleur latente de type "saccadé".

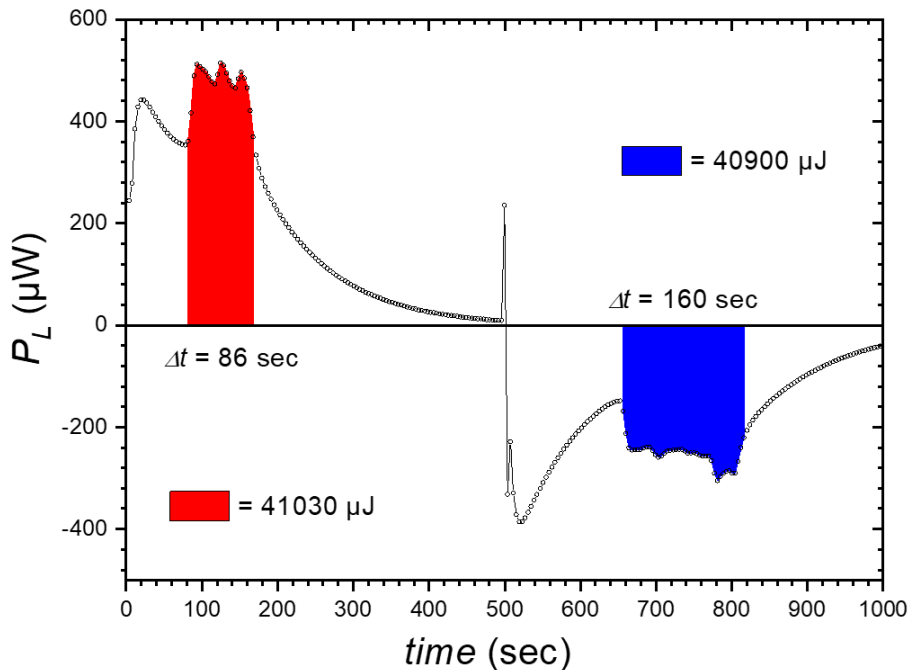


FIGURE 5.15: L'analyse de la réponse thermique de la Fig. 5.1 via l'Eq. (5.8), donnant la dépendance temporelle de la puissance de la chaleur latente $P_L(t)$. L'analyse est présentée ici sur l'ensemble de la plage de données illustrée par les zones colorées. Les durées de ces transformations sont indiquées par Δt . Les valeurs de la chaleur latente estimées par l'intégration de $P_L(t)$ sur Δt sont également rapportées, à la fois le long du chauffage (rouge) et du refroidissement (bleu).

Pour vérifier la fiabilité de cette approche, plusieurs études ont été entreprises, notamment (i) une comparaison aux mesures obtenues par la DSC, (ii) aux méthodes magnétiques, et (iii) une comparaison avec l'analyse standard en terme de $C_s(T)$ lorsque l'on considère des données en 1 T pour lesquelles les "tendances inversées" ont disparu.

La chaleur latente peut être estimée à partir des données de puissance P_L en utilisant la relation suivante :

$$L = \int P_L(t)dt \quad (5.9)$$

L'équation de Clausius-Clapeyron CC permet d'estimer la valeur du saut d'entropie à la transition ΔS_{tr} , en utilisant des données d'aimantation via les equations suivantes :

$$\Delta S_{tr} = \frac{-\Delta M}{(dT_{tr}/dH)} \quad (5.10)$$

$$L = T_{tr}\Delta S_{tr} \quad (5.11)$$

5.2.2 Rôle des paramètres de mesure

La première vérification de la fiabilité de cette approche consiste à analyser une série d'impulsions de chaleur, avec différents paramètres (température de départ, incrément et puissance). Les évolutions de P_L en fonction du temps pour les différentes impulsions de chaleur, avec T_{rise} compris entre 3 K et 7 K, ont toutes été analysées par l'équation Eq. (5.8), et présentées sur la figure Fig.5.16 (a). Les valeurs de la chaleur latente des différentes impulsions de chaleur sont présentées sur la figure Fig.5.16 (b).

La modification des paramètres de l'impulsion thermique modifie sensiblement l'allure de la réponse : les pics sont toujours détectés dans la réponse $P_L(t)$, mais avec une intensité variable, comme présenté sur la Fig.5.16 (a). Malgré ces disparités, nous constatons qu'elles conduisent toutes à des valeurs très cohérentes de L, comme montré sur la Fig.5.16 (b).

Le tableau Tab. 5.2 rassemble les paramètres de mesure des différentes impulsions de chaleur.

	$T_b(K)$	$P_{heat}(\mu W)$	$\Delta T_{pulse}(K)$	L(mJ)
1	203	1340	7	41.43
2	204	962	5	40.58
3	205	773	4	39.55
4	205	969	5	41.03
5	206	582	3	40.11
6	206	582	3	41.10
7	206	777	4	39.42
8	206	971	5	39.53
9	206	1164	6	40.99

TABLE 5.2: Paramètres de mesure des différentes branches de chauffage enregistrés en champ zéro.

5.2.3 Comparaison C_s et P_L

En pratique, l'absence de tendance inversée des données à 1 T présentées sur la Fig.5.5, permet le traitement par l'analyse classique "point par point" via l'équation Eq. (5.4) en terme de capacité thermique. A partir de ces données, nous obtenons le paramètre $C_s(T)$ présenté sur la figure Fig. 5.17 (a) (transition lors du chauffage). Notons que cette courbe

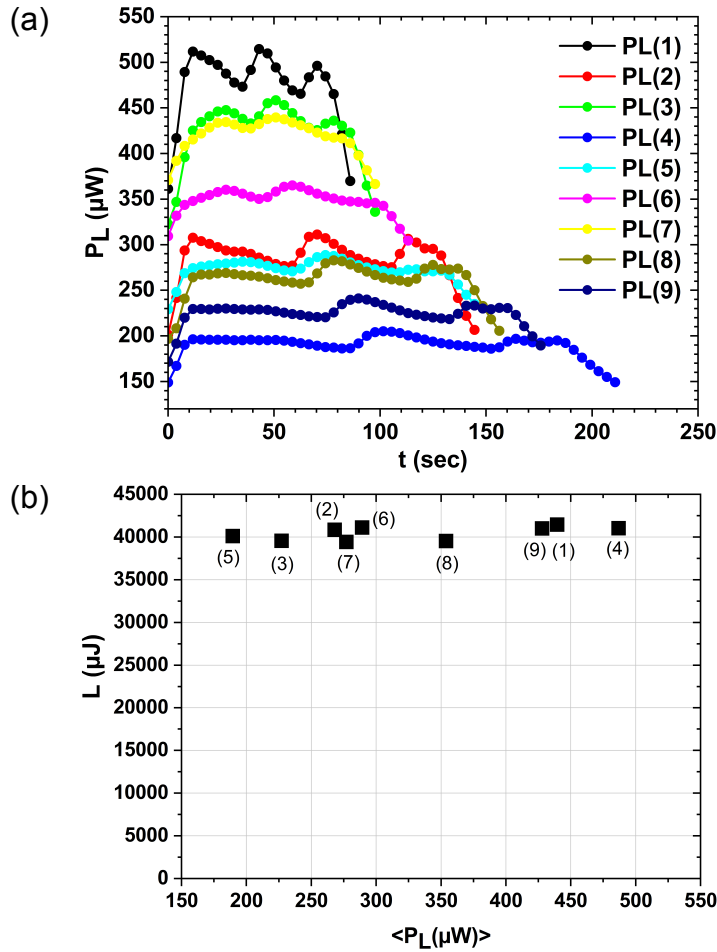


FIGURE 5.16: (a) L'évolution de P_L en fonction du temps pour différentes impulsions de chaleur (voir tableau Tab.2 pour plus de détails sur les conditions de mesures) obtenues via l'Eq. (5.8), (b) Présentation de la dispersion des valeurs de la chaleur latente des différentes impulsions de chaleur.

est limitée à la plage de température T mise en évidence par la ligne bleue sur la figure Fig. 5.5, car cette analyse est connue pour générer des incertitudes accrues au début et à la fin de l'impulsion.

Ensuite, ces données de la capacité thermique permettent de calculer la dépendance en température de l'entropie totale $S(T) = S^* + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_s(T)}{T} dT$, où T_i est la température la plus basse de la plage T de la figure Fig. 5.17 (a) et $S^* = S(T_i)$. Le résultat est montré sur la figure Fig. 5.17(a), avec des extrapolations linéaires au-dessous et au-dessus la transition ainsi qu'une ligne verticale traversant la courbe à T_{tr} . L'estimation de la hauteur de $S(T)$, c'est-à-dire la valeur ΔS_{tr} est sujette à des incertitudes liées aux critères employés. A première vue on serait tenté de définir ΔS_{tr} par l'espacement entre les deux cercles (en violet) sur la construction de la figure Fig. 5.17 (b) (conduisant à $\sim 11,5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$). Cependant, pour être cohérent avec les limites de la transition définies par la localisation du régime en plateau encadré de la figure Fig. 5.5, il faut plutôt considérer les carrés marqués sur la figure Fig. 5.17 (b). Ainsi, le ΔS_{tr} associé est de $9,3 \text{ J.K}^{-1}\text{kg}^{-1}$, ce qui donne $L = 2,0 \text{ Jg}^{-1}$. En repartant des données brutes, nous avons également effectué une analyse en termes de $P_L(t)$ via l'équation eq. (5.8) dont les résultats sont affichés sur la figure Fig. 5.17 (c) (pour la branche montante). Il s'avère que l'intégration donne 2,1

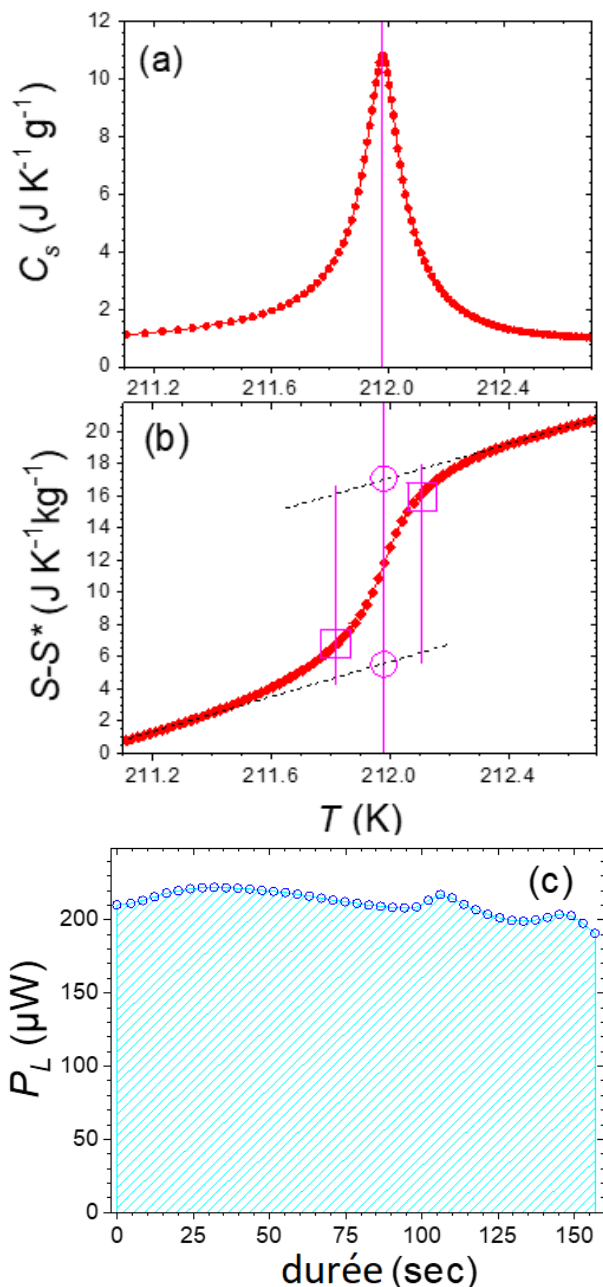


FIGURE 5.17: Analyse des données de relaxation à 1T le long de la branche chauffante.

Le panneau (a) est une analyse standard en termes de capacité thermique, obtenue à partir du profil de la figure Fig. 5.5 en utilisant l'équation Eq. (5.4). Le panneau (b) est dérivé de (a) en intégrant C_s/T à partir d'une température de référence $T^* = 210,95$ K.

Le panneau (c) correspond à l'analyse via l'Eq. (5.8).

$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui est bien cohérent avec la valeur L ci-dessus.

5.2.4 Comparaison avec les données obtenues par DSC

Par ailleurs, pour vérifier la fiabilité de notre approche il est intéressant de comparer les résultats obtenus par deux différentes techniques de mesures. Dans notre cas nous comparons les résultats de mesures de la dépendance température-temps obtenus par la méthode de mesure semi-adiabatique avec ceux obtenus par la technique DSC, présentées

sur la figure Fig. 5.9 (§6 section 1.2).

Nous observons que la réponse est qualitativement bien cohérente avec celle obtenue précédemment à partir de l'équation eq.(5.8), puisque nous observons des tendances inversées et des pics de flux de chaleur le long de la transition. L'intensité des tendances inversées est de même ordre de grandeur, à savoir $\sim 0,1-0,2$ K par DSC contre $\sim 0,2-0,4$ K par (PPMS,QD), mais de hauteur et largeur différentes. Les masses et la rampe de température de l'échantillon sont très similaires dans les deux expériences ; la principale différence concerne probablement la qualité du contact thermique de l'ensemble échantillon/thermomètre qui devrait être plus important dans la configuration DSC. Nous pouvons noter que les flux de chaleur instantanés en DSC ont une valeur moyenne d'environ $3000 \mu W$, qui est nettement plus grande que celle observée sur la figure 2 (alors que les masses sont similaires dans les deux cas), mais cet échange de chaleur se développe sur un intervalle de temps qui est plus petit que dans nos expériences. Encore une fois, cette variation de dynamique pourrait être liée à la différence de thermalisation des deux montages.

La chaleur latente L peut être obtenue par intégration du pic $Q(t)$ sur la zone autour du plateau TPO (entre 8255 s et 8310 s). A partir des données dQ/dt présentées sur la Fig.5.9, la grandeur L est déterminée. Les résultats d'intégration sont présentés sur la Fig. 5.18.

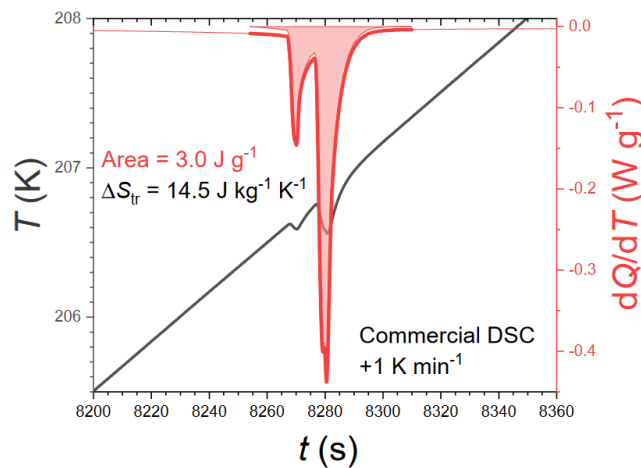


FIGURE 5.18: L'aire du pic dQ/dt autour du plateau TPO lors du chauffage. Le plateau TPO est représentée par la ligne horizontale rouge.

La chaleur latente est de $\sim 3 \text{ J.g}^{-1}$, conduisant à une variation d'entropie à la transition ΔS_{tr} de $\sim 14.5 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, ce qui est significativement plus grande que celle observée sur la Fig. 5.16 ($12.5 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$). Il est à noter que le choix des bornes d'intégration peut influencer les résultats. D'ailleurs, suivant les critères que l'on choisit pour l'intégration du pic, la grandeur ΔS_{tr} peut varier entre ~ 11 et $\sim 15 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

5.2.5 Chaleur latente

Enfin, nous comparons la chaleur latente L et l'entropie à la transition en utilisant deux méthodes : à partir de la puissance de la chaleur latente P_L et des courbes d'aimantation isothermes $M(T)$.

Des mesures magnétiques ont été réalisées dans le PPMS en utilisant un troisième échantillon du même lot ($m = 15,9$ mg). Des courbes d'aimantation isotherme ont été enregistrées avec le champ appliqué dans le plan de l'échantillon.

Par la suite nous avons dérivé L à partir de l'équation CC. La figure Fig. 5.19 montre une série de courbes $M(H)$ enregistrées à des températures données.

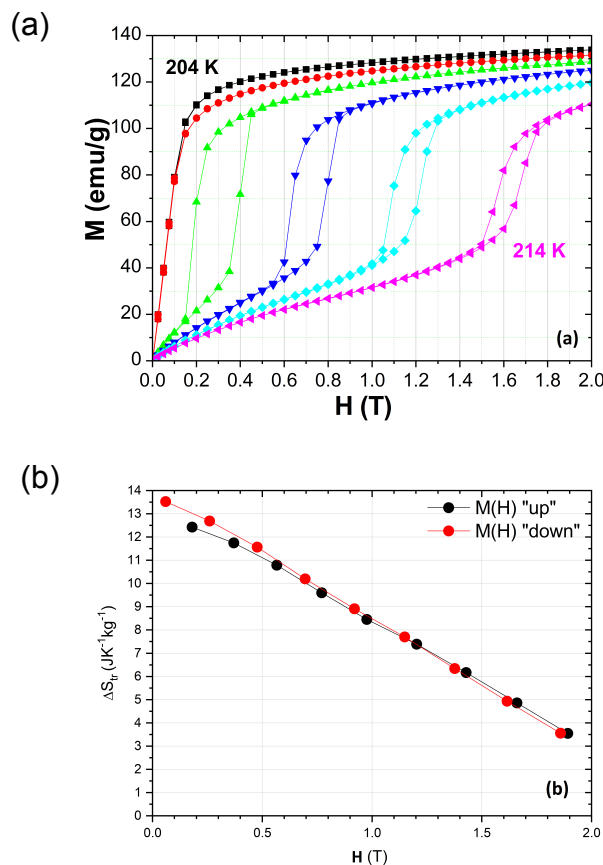


FIGURE 5.19: (a) Courbes d'aimantation isothermes enregistrées dans la plage 0-2 T après refroidissement à champ nul. Les mesures sont réalisées avec un champ appliqué le long du plan de l'échantillon, à des températures espacées de 1 K entre 204 K et 214 K.

(b) Valeurs du saut d'entropie à la transition, dérivées de l'équation de Clausius-Clapeyron appliquée aux branches montantes et descendantes (a).

Le résultat rapporté sur la figure Fig. 5.19 (b) montre une diminution marquée de ΔS_{tr} avec l'augmentation du champ magnétique appliqué, conformément à la littérature sur les alliages LaFeSiCo. Tenant compte des incertitudes expérimentales (principalement sur ΔM) et de la relation eq. (5.11), nous estimons la chaleur latente à champ nul L (0 T) à 2.8 ± 0.1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, une valeur légèrement supérieure mais bien comparable à celle dérivée de $\int P_L(t) dt$ (~ 41 mJ ~ 2.5 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.2.6 Discussion

En utilisant la calorimétrie de relaxation semi-adiabatique, nous avons proposé un mode d'analyse capable de rendre compte des phénomènes inhabituels rencontrés dans

les TPO, tels que les effets de recalescence/antirecalescence et la présence de pics dans l'échange de chaleur latente. Plusieurs résultats viennent appuyer la fiabilité de cette approche. Premièrement, nous constatons que les comportements particuliers dérivés de cette approche (tendances inversées de la réponse thermique et les échanges du flux thermique "saccadés" par unité de temps) sont confirmés par des expériences DSC ; La DSC étant connue pour être la technique de référence pour traiter les échanges thermiques aux TPO, cette cohérence fournit un support précieux à l'analyse en termes de puissance de la chaleur latente $P_L(t)$. D'un point de vue plus quantitatif, plusieurs points méritent également d'être soulignés : (i) la chaleur latente globale L issue de l'intégration de $P_L(t)$ s'avère indépendante des paramètres d'enregistrement ; (ii) cette valeur L est en accord avec celle dérivée de l'équation CC appliquée aux données magnétiques ; (iii) Cette valeur L est également cohérente avec celle dérivée de la courbe $C_s(T)$ obtenue par une analyse standard à 1T.

Cependant, cette approche présente plusieurs limites. Premièrement, nous considérons que dT_s/dt est nul aux TPO, et toute déviation à cette hypothèse introduira une incertitude expérimentale dans les résultats. Pour la mesurer, nous supposons que l'estimation de la capacité thermique du réseau (C_{lat}) à la TPO, peut être dérivée à partir d'une extrapolations des données de la capacité thermique de chaque côté de la transition, et une moyenne $\langle dT_s/dt \rangle$ estimée par dT_p/dt moyen sur la transformation en plateau

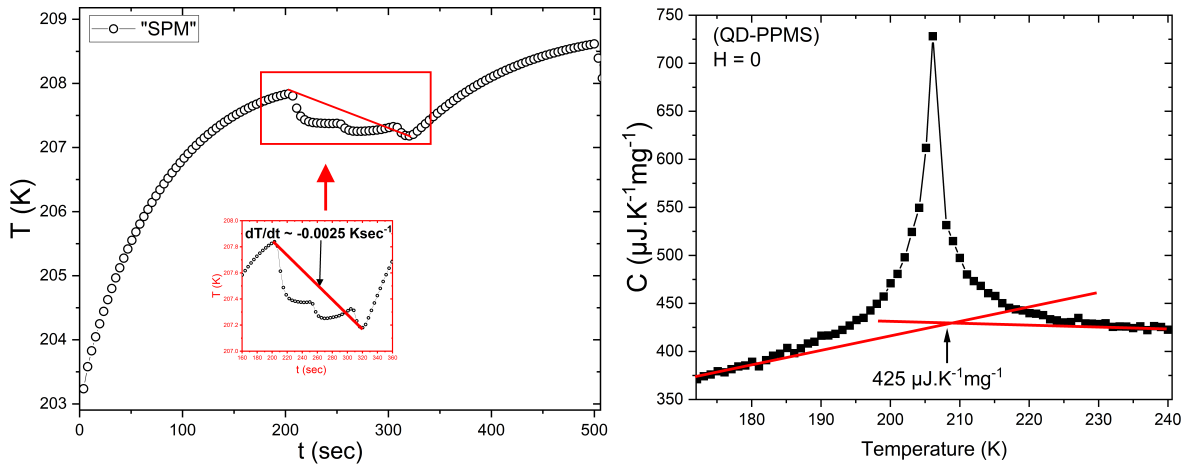


FIGURE 5.20: Représentation de C_{lat} (ligne rouge), dérivée à partir d'une extrapolations des données de la capacité thermique de chaque côté de la transition (points noir).

(par exemple, $C_{lat} \sim 425 \mu\text{J.K}^{-1}\text{mg}^{-1}$, et $dT_p/dt \sim -0,0028 \text{ K.sec}^{-1}$ (comme illustré sur la Fig.5.20) ; ainsi, nous obtenons $C_{lat} \langle dT_p/dt \rangle \approx 18 \mu\text{W}$, une valeur qui reste bien inférieure aux valeurs P_L obtenues par l'analyse ($\sim 500 \mu\text{W}$). Deuxièmement, il faut souligner que la définition des limites de la fenêtre temporelle sur laquelle $P_L(t)$ est calculé est sujette à une incertitude notable. Par exemple, déplacer cet intervalle d'un espacement de données des deux côtés de $P_L(t)$ sur la figure Fig. 5.17 donnerait une incertitude de 5% sur la valeur L . Troisièmement, le profil de $P_L(t)$ souffre d'une mauvaise résolution dans le temps, qui est donnée par l'espacement des données de $\sim 4 \text{ sec}$ (une limitation imposée par le système d'enregistrement). Cela empêche l'observation de toute dynamique plus rapide que cette échelle de temps. En outre, il existe une autre source de limitation qui est encore plus préjudiciable. En effet, contrairement aux expériences DSC où l'on mesure directement les échanges thermiques, dans notre cas cette quantité n'est qu'indirectement

reflétée par la température de la plateforme.

En supposant que l'échange de la chaleur latente est inhomogène, il faut d'abord prendre en considération la constante de temps associée à la thermalisation de l'échantillon lui-même ; ceci est généralement donné par la relation $\tau_s=(t^2/4)/\alpha$, où t est l'épaisseur de l'échantillon et α la diffusivité thermique. Avec $t = 0,4$ mm et $\alpha \sim 2$ mm²/sec, on obtient un temps très court de $\sim 0,02$ s qui est donc négligeable. En fait, la constante de temps limite dans notre cas est celle liée au contact thermique échantillon/plateforme. Ce temps peut être déterminé approximativement par $\tau_g=R_g C_{lat}$, où R_g est la résistance thermique de la graisse ($=1/(K_g)$) et C_{lat} la capacité thermique phononique du composé (~ 425 $\mu\text{J K}^{-1} \text{mg}^{-1}$). Le premier paramètre peut être évalué à partir des deux constantes de temps (τ_1 et τ_2) obtenues à partir de l'ajustement standard des profils de relaxation hors du régime transitoire tandis que le dernier dépend de la masse $\sim 15,8$ mg de l'échantillon [113, 245] (pour plus de détail voir §2 sec.2.1.7). Dans notre expérience, on obtient $K_g \sim 735$ $\mu\text{W/K}$ et $C_{lat} \sim 6715$ $\mu\text{J/K}$ (425 $\mu\text{J K}^{-1} \text{mg}^{-1} \times 15.8$ mg), conduisant à $\tau_g \sim 9$ sec. En conséquence, notre système ne peut pas prendre en compte des pics bien séparés sur le flux de chaleur, et peut juste présenter de légères modulations du profil $P_L(t)$.

L'approche rapportée est moins directe et moins puissante que les dispositifs DSC pour détecter la structure temporelle fine des flux de chaleur dans le cas des TPO. Cependant, elle permet d'étudier de tels phénomènes de base dans des appareils commerciaux largement utilisés, et elle permet également une connexion directe avec les mesures de la capacité thermique de chaque côté de la transition (qui peuvent être effectuées avec précision avec le même montage d'échantillon). Concernant les tendances inversées, l'effet le plus déroutant est celui que l'on retrouve sur la branche du chauffage (anti-recalescence), qui peut paraître à première vue moins intuitif que son homologue recalescence. Pourtant, cela démontre simplement que l'échantillon est actif lorsqu'il traverse T_{tr} lors du chauffage, comme il l'est le long du chemin inverse. Lors du chauffage, la transition est endothermique et une fois la transition déclenchée, l'échantillon pompe de la chaleur vers la plateforme pour assurer le développement de la transformation avec sa propre constante de temps.

Conclusions

Ce travail de thèse s'est articulé autour de quatre axes principaux. Le premier consiste en une tentative de modélisation des propriétés thermodynamiques de base (magnétiques et thermiques) d'alliages magnétocaloriques à transitions ferromagnétiques, en vue de pouvoir rendre compte de leurs caractéristiques magnétocaloriques. L'idée est de disposer de données applicables dans un outil d'optimisation des dispositifs de réfrigération. Le deuxième axe porte sur des caractérisations détaillées des propriétés magnétiques et calorimétriques de différents alliages intermétalliques. Il s'agit de matériaux déjà connus mais dont certaines propriétés n'avaient pas encore été étudiées ou étaient en débat. Le troisième axe présente une nouvelle méthode d'analyse des mesures calorimétriques par relaxation semi-adiabatique, adaptée aux transitions à caractère premier ordre très marqué. Le quatrième axe porte sur des effets physiques originaux associés aux transitions ferromagnétiques de premier ordre de la famille des $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$, qui est aujourd'hui l'une des plus prometteuses en termes d'applications.

Les principaux résultats de la thèse sont résumés comme suit :

I. Modélisation de la transition ferromagnétique (TPO et TSO) :

La simulation Monte Carlo a été utilisée pour une description des propriétés magnétiques, magnétocaloriques, et transitions de phases de deux intermétalliques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ et $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$. Le modèle magnétique comprend une description généralisée (phénoménologique) des transitions PM/FM, prenant en compte les principales propriétés physiques impliquées dans les matériaux ferromagnétiques, notamment : (i) le type de transition : TPO et TSO, (ii) l'hystérésis dans le cas des TPO, et (iii) l'élargissement des courbes d'aimantation avec le champ magnétique. Les résultats du modèle magnétique montrent un bon accord des courbes d'aimantation dans le cas des TPO et TSO, et de capacité thermique dans le cas des TSO.

Cependant, des limites sont à noter. En ce qui concerne la capacité thermique dans le cas des TPO, le pic de capacité thermique calculée n'est pas une valeur fiable, sa hauteur et sa largeur varient avec le nombre de mailles et l'incrément de température utilisés dans la simulation. Pour une TPO parfaite la hauteur du pic peut tendre vers l'infini, du fait d'une discontinuité franche de l'aimantation à la transition. Dans ce cas, il est donc préférable d'utiliser uniquement les courbes d'aimantation pour déterminer les propriétés magnétocaloriques.

Par ailleurs, pour passer d'un modèle phénoménologique à un modèle fondamental, il est impératif, entre-autres, d'utiliser la structure cristalline réelle des systèmes et les valeurs des spins appropriées pour chaque site du réseau. Cela permet de décrire correctement les interactions magnétiques, et de remonter à une valeur d'entropie S exacte (à

partir de l'énergie magnétique calculée). Ainsi, on pourrait éviter l'utilisation de la relation de Maxwell, qui peut être problématique dans certains cas.

II. Caractérisations de l'EMC et étude de certaines propriétés physiques :

Les propriétés magnétiques (aimantation) et thermiques (capacité thermique) des composés

$\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x(\text{H}_y)$, $\text{LaFe}_{11.83}\text{Si}_{1.17}$, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{0.28}\text{Co}_{1.33}$, $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5-x}\text{Si}_{0.5}\text{B}_x$, avec $x = 0, 0.02$ et 0.04 , $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.59}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ et EuYbIn ont été étudiées, et plusieurs points ont été discutés.

Les contributions magnétiques des composés MnFePSiB et Eu_2In ont été extraites de la capacité thermique expérimentale, en utilisant des références isostructurales non magnétiques. Ce faisant, la quantité résultante est généralement considérée comme la capacité thermique magnétique. Cependant, la situation dans MnFePSiB est plus complexe. En effet, nous avons considéré que la dépendance en température de la capacité thermique de réseau du composé est liée à celle de la référence mais avec un facteur $r(T)$. Ainsi, la correction est réalisée d'une manière plus phénoménologique. Ensuite, la variation d'entropie à la transition a été déterminée pour les deux matériaux.

L'entropie magnétique du composé Eu_2In montre une discontinuité très abrupte à la transition (de l'ordre de $\sim 1/3$ de l'entropie globale), avec une valeur à saturation qui atteint la valeur théorique, et conduit à une variation d'entropie à la transition d'environ $10,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Une discontinuité de telle ampleur est inhabituelle sur une courbe d'entropie, et elle est considérablement plus importante que celle du composé MnFePSiB ($\sim 2,15 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), mais comparable à celle du LaFeSiCo ($\sim 11 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

En ce qui concerne le composé MnFePSiB , le ΔS_{tr} a été déterminé par d'autres techniques de caractérisation (magnétique et calorimétriques à balayage et semi-adiabatique), et elles conduisent toutes à une valeur d'environ $\sim 2 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, avec seulement une petite hystérésis thermique. Cela montre une très bonne cohérence entre les différentes approches et méthodes de mesure.

Ces analyses montrent clairement que, la chaleur latente est considérablement plus importante dans les matériaux $\text{MnFe}(\text{P,Si,B})$, que dans le composé parent Fe_2P . Les variations magnétiques et électroniques à la transition ne sont pas très différentes entre Fe_2P et les composés de type $\text{MnFe}(\text{P,Si,B})$. Ce qui change beaucoup c'est la variation des paramètres de la structure à la transition, donc le rapport c/a . Cela a déjà été signalé par F.Guillou, ainsi que Dung et al.,(2012) [233] et Maschek et al.,(2018) [269]. Le rapport $\Delta c/a$ dans le Fe_2P rapporté par Fujita et al.,(2001) est de $9,3 \cdot 10^{-4}$, et celle de $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ est de $135 \cdot 10^{-4}$ (Dung et al.,(2012) [233]) (donc 14 fois plus important que le Fe_2P).

Par ailleurs, la grandeur ΔS_{tr} dans le cas des TPO, inclut une entropie de transition structurale dans un intervalle de température très étroit. La séparation des termes de réseau, magnétique et électronique dans la grandeur ΔS_{tr} est une tâche très complexe. Premièrement, les degrés de liberté sont très intriqués (et leur combinaison n'est pas forcément de nature additive), rendant ainsi la démarche plus compliquée. Deuxièmement, pour des composés à magnétisme itinérant, la distinction entre les composantes magnétiques et électroniques devient très difficile. Enfin, dans le cas plus précis des MnFeSiP

plusieurs études pointent aussi une interdépendance étroite entre les termes magnétique et de réseau (Boeije 2016, Caron 2013, et bien d'autres).

L'implication du réseau dans la grandeur ΔS_{tr} est une question actuellement très débattue, elle peut être associée à une chaleur latente de réorganisation atomique correspondant au changement de paramètres structuraux, et à un ΔS_{tr} provenant de la différence de spectre de phonons de chaque côté de la transition : la première grandeur serait la composante majeure de réseau à la chaleur latente, et pourrait être reliée à la réorganisation des liaisons chimiques entre les deux structures (avant et après T_{tr}). On pourrait concevoir que cette grandeur varie avec l'ampleur de la distorsion structurale, qui elle-même peut être reflétée par c/a . La seconde grandeur ne serait qu'une petite correction qui est d'autant plus petite que la transition est étroite. Cet effet est par contre important pour les propriétés magnétocaloriques, et peut être liée à la variation de θ_D (avant après la transition), et peut être aussi vu comme un décalage des spectres de phonons.

Dans les composés $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$ avec une faible teneur en bore B ($x=0, 0.02$), nous avons confirmé l'effet vierge EV observé sur les courbes d'aimantation (de l'ordre de 22 K) par des mesures de la capacité thermique, montrant bien que c'est un comportement impliquant l'ensemble du volume de l'échantillon. L'EV a été également observé dans le composé $LaFe_{11.4}Si_{0.28}Co_{1.33}$, et estimé à ~ 0.5 K, c'est-à-dire environ 100 fois moins important que les premiers composés $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$, bien que les trois composés subissent une TPO avec un EMC important. Dans le système $MnFe(P,Si)$ la structure cristalline est de type hexagonal, la symétrie cristalline reste inchangée à la transition, mais de grandes discontinuités dans les paramètres du réseau a et c se produisent par une contrainte de cisaillement, où $\Delta[c/a]/[c/a] \sim 2\%$, avec un changement volumique de $\sim +0.2\%$. Quant au composé $LaFe_{11.4}Si_{0.28}Co_{1.33}$, la structure subit uniquement une expansion volumique $\sim 1\%$. Dans les composés $Mn_{1.2}Fe_{0.75}P_{0.5-x}Si_{0.5}B_x$, il a été montré par F.Guillou que lors de la première traversée de la transition, des fissures peuvent se former sur la surface de l'échantillon, tandis qu'aucune fissure n'a été observée sur le $LaFeSiCo$. Pour toutes ces raisons, nous considérons que l'EV et son ampleur est un phénomène imputable à la microstructure et son évolution. Ce qui peut impliquer plusieurs aspects physiques :

- L'EV est plus important sur la différence du rapport $\Delta[c/a]/[c/a]$ que de dV/V (expansion volumique), il serait donc intéressant d'explorer l'évolution de ΔS_{tr} en fonction de c/a , ce qui n'est pas encore mis au clair dans la littérature (contrairement à dV/V) ;
- L'augmentation de la pression interne est une grandeur importante qu'il faut prendre en considération. En effet, le long de la transformation PM en FM, on s'attend au développement de déformations à la frontière et de contraintes à longue distance à partir de ces frontières. Cette contrainte induit une augmentation de la pression dans la partie de l'échantillon qui n'est pas encore transformée, ce qui pourrait donc impacter la température de transition. Il serait donc important de faire plus d'études sous pression, pour avoir plus d'informations sur la dépendance de la T_{tr} à la pression, et l'impact de cette dernière sur les propriétés magnétocaloriques. Actuellement, il n'y a pas tellement de données sur cette dépendance à la pression. Dans le cas de $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$ et $LaFe_{11.18}Si_{1.86}$, Fujita et *al.*, (2001) ont rapporté dT_c/dP -93 et -68 K(GPa) $^{-1}$, respectivement [171]. L'impact de l'hydrogénation a été étudié

par Lyubina et *al.*,(2008), et ont trouvé 222 et -99 K(GPa)⁻¹ dans LaFe_{11.57}Si_{1.43} et LaFe_{11.57}Si_{1.43}H_{1.64}, respectivement [270].

Le monocristal MnFe₄Si₃ révèle une anisotropie magnétique relativement forte pour un alliage de métaux de transition. Notre étude confirme que l'axe *c* est une direction de difficile aimantation, ce qui apporte un peu plus de clarté aux débats controversés rapportés dans la littérature. L'usage des monocristaux est assez rare dans le domaine du magnétocalorique, ce qui est pourtant nécessaire parfois. En effet, dans un monocristal les propriétés physiques telle que l'anisotropie est facilement détectable, ce qui ne peut être déduit que très indirectement dans un échantillon polycristallin. De plus, dans un monocristal il est plus facile de faire abstraction de plusieurs entités rencontrées dans les « bulk » par exemple, il présente moins d'impuretés et de phases secondaires... De ce fait, il serait donc plus facile de trancher sur les débats concernant l'implication de ces entités dans certains phénomènes.

D'un point de vue applicatif, il serait nécessaire de prendre en considération les corrections du champ démagnétisant. En effet, les propriétés physiques constituant les données d'entrée dans l'outil de simulation des systèmes magnétocaloriques, nécessitent une précision significative en particulier, sur la T_c , ΔT_{ad} , ΔS , H_c , et la caractérisation des grandeurs physiques (C_p , $M(H)$) doivent être données en fonction du champ magnétique interne (H_i). Une présentation approximative des grandeurs magnétocaloriques génère une accumulation d'erreurs dans le calcul des quantités énergétiques de l'échantillon, ces erreurs deviennent importantes compte tenu du fonctionnement cyclique de l'appareil. Dans la littérature internationale, la plupart des propriétés magnétiques des MMC n'ont été présentées qu'en fonction du champ magnétique externe appliqué H_{app} . Cependant, le rôle crucial de l'effet démagnétisant a été mentionné et c'est maintenant une question incontournable [Risser et *al.*,(2012)], et doit être pris en compte systématiquement par la conversion de H_{app} en H_i en fonction de l'espace et du temps, pour les usages des données en simulation.

III. Nouvelle méthode d'analyse des données de relaxation semi-adiabatique :

Nous avons proposé une nouvelle méthode d'analyse des données obtenues par la méthode de relaxation semi-adiabatique, adaptée aux TPO très marquée pour lesquels QD standard n'est pas valide. La fiabilité de la méthode est vérifiée en comparant les résultats de cette approche avec les données obtenues par la DSC, par l'analyse standard en termes de capacité thermique, et en démontrant la cohérence avec la chaleur latente globale dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron.

Il faut reconnaître que l'approche rapportée est moins directe et moins puissante que les dispositifs DSC pour détecter la structure temporelle fine des flux de chaleur dans une TPO. Cependant, elle permet d'étudier de tels phénomènes de base dans des appareils commerciaux largement utilisés, et elle permet également une connexion directe avec les mesures de la capacité thermique de chaque côté de la transition.

IV. Phénomènes thermiques particuliers associés aux TPO :

Les tendances inversées (recalescence et anti-recalescence) et la transition de type saccadé dans le composé LaFe_{11.4}Si_{0.28}Co_{1.33}, ont été observées par différentes techniques d'analyse. Les deux phénomènes correspondent respectivement à : (i) une augmentation transitoire de la température lorsque le matériau traverse la transition lors du refroidissement (re-

calescence), et le phénomène symétrique de diminution de température lors du chauffage (anti-recalescence), et (ii) une manifestation particulière donnant lieu à plusieurs pics à la transition. Les deux phénomènes peuvent apparaître dans des matériaux présentant une grande valeur de chaleur latente. Ils ont connu un intérêt récent dans le cadre des études sur les intermétalliques montrant un large EMC, qui sont ciblés pour des applications en réfrigération magnétique, dont le composé étudié fait partie. Concernant les « tendances inversées », l'effet le plus surprenant est celui que l'on retrouve sur la branche chauffage (antirecalescence) qui peut paraître à première vue moins intuitif que son homologue recalescence. Pourtant, cela démontre simplement que l'échantillon est actif lorsqu'il traverse T_{tr} lors du chauffage, comme il l'est le long du chemin inverse. En effet, lors du chauffage, la transition est endothermique et une fois déclenchée, l'échantillon pompe de la chaleur à la plate-forme pour assurer le développement de la transformation avec sa propre constante de temps (au lieu d'attendre simplement que le chauffage situé sur la plate-forme fournisse cette chaleur). Cependant, ces effets de recalescence/antirecalescence ne peuvent être considérés comme des caractéristiques fondamentales du matériau puisque leur observation dépend fortement de facteurs extrinsèques. En effet, c'est la capacité du système à permettre des échanges de chaleur échantillon/bain thermique avec un certain temps caractéristique qui contrôle leur apparition (ou non). Ce qui est plus délicat dans les données actuelles, c'est "la transition de type saccadé". Même si l'origine de cet effet fait encore débat, il est bien clair qu'il reflète un processus de transformation irrégulier dans le temps et inhomogène dans l'espace. Nous privilégions une interprétation en termes de friction liée au désaccord des paramètres de maille entre les deux phases en compétition à la transition. L'augmentation de l'énergie élastique peut localement dépasser le gain énergétique associé au bon déroulement de la transition. Le dépiégeage a lieu lorsque la force motrice permet de surmonter les barrières associées aux contraintes. Un tel processus séquentiel serait à l'origine du déplacement saccadé du front de transition (FM-PM).

Il est évident que l'on pourrait apprendre beaucoup de techniques locales comme la magnéto-optique, comme cela a déjà été étudié dans le cas des matériaux LaFeSiCo (par exemple, [89]). Pour aller encore plus loin, il pourrait être intéressant d'explorer des techniques complémentaires à résolution améliorée à la fois dans l'espace et dans le temps, telles que la Microscopie à Force Magnétique récemment utilisée dans les matériaux FeRh [271, 272]. Étendre ce type de sondes locales pour étudier les caractéristiques spatio-temporelles aux transitions saccadées dans les TPO est un défi très attrayant qui mériterait d'être relevé.

Bibliographie

- [1] BARCLAY (J.A.) et STEYERT (W.A.). -Active Magnetic Regenerator. US Patent no 4 332 135 (1982). [3](#), [16](#)
- [2] Lionte, Sergiu, Michel Risser, and Christian Muller. "A 15kW magnetocaloric proof-of-concept unit : Initial development and first experimental results." International Journal of Refrigeration 122 (2021) : 256-265. [4](#), [14](#)
- [3] Risser, Michel, et al. "Numerical and experimental study of a thermomagnetic generator for energy conversion." THERMAG IX. 9th IIR International Conference on Caloric Cooling and Applications of Caloric Materials. 2021. [4](#), [18](#)
- [4] Dupuis, Cédric. Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique. Diss. Université de Grenoble, 2009. [7](#)
- [5] Tishin, A. M. "Handbook of Magnetic Materials, edited by KHJ Buschow North Holland." (1999) : 395-524. [8](#)
- [6] Gama, Sergio, et al. "Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs." Physical review letters 93.23 (2004) : 237202. [9](#), [48](#)
- [7] De Campos, Ariana, et al. "Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in Mn 1-x Fe x As." Nature materials 5.10 (2006) : 802-804. [9](#)
- [8] Rocco, Daniel L., et al. "Ambient pressure colossal magnetocaloric effect in Mn 1-x Cu x As compounds." Applied physics letters 90.24 (2007) : 242507. [9](#)
- [9] Xu, Chao, Guo-dong Li, and Li-gang Wang. "Itinerant-electron metamagnetic transition and giant magnetocaloric effect in La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{11.4}Si_{1.6} compound." Journal of applied physics 99.12 (2006) : 123913. [9](#)
- [10] Tocado, Leticia, Elías Palacios, and Ramón Burriel. "Entropy determinations and magnetocaloric parameters in systems with first-order transitions : Study of MnAs." Journal of Applied Physics 105.9 (2009) : 093918. [9](#), [87](#)
- [11] Das, S., J. S. Amaral, and V. S. Amaral. "Prediction of realistic entropy behavior from mixed state magnetization data for first order phase transition materials." Journal of Applied Physics 107.9 (2010) : 09A912. [9](#)
- [12] Casanova, Fèlix, et al. "Entropy change and magnetocaloric effect in Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄." Physical Review B 66.10 (2002) : 100401. [9](#)
- [13] Liu, G. J., et al. "Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition." Applied Physics Letters 90.3 (2007) : 032507. [9](#), [10](#)

-
- [14] Caron, L., et al. "On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321.21 (2009) : 3559-3566. [9](#)
- [15] Giguere, A., et al. "Direct measurement of the "giant" adiabatic temperature change in Gd₅Si₂Ge₂." *Physical Review Letters* 83.11 (1999) : 2262. [10](#)
- [16] Meyer, André JP, and Pierre Taglang. "Influence du champ magnétique sur une transformation polymorphique d'un ferromagnétique." *Journal de Physique et le Radium* 14.2 (1953) : 82-84. [10](#)
- [17] Amaral, J. S., and V. S. Amaral. "On estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements." *Journal of magnetism and magnetic materials* 322.9-12 (2010) : 1552-1557. [11](#)
- [18] Lebouc, Afef, et al. "Réfrigération magnétique." *Technique de l'Ingénieur, RE 28* (2005). [13](#), [14](#), [17](#), [64](#)
- [19] Brück, Ekkes. "Developments in magnetocaloric refrigeration." *Journal of Physics D : Applied Physics* 38.23 (2005) : R381. [11](#)
- [20] Brück, E., et al. "A review on Mn based materials for magnetic refrigeration : Structure and properties." *International journal of refrigeration* 31.5 (2008) : 763-770. [11](#), [22](#), [23](#)
- [21] Brück, E., et al. "Magnetocaloric refrigeration near room temperature." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310.2 (2007) : 2793-2799. [11](#)
- [22] Gschneidner Jr, Karl A., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol. "Recent developments in magnetocaloric materials." *Reports on progress in physics* 68.6 (2005) : 1479. [11](#)
- [23] Yu, B. F., et al. "Review on research of room temperature magnetic refrigeration." *International Journal of Refrigeration* 26.6 (2003) : 622-636. [13](#)
- [24] TISHIN (A.M.). - Handbook of Magnetic Material. Vol. 12, Buschow K.H.J., Amsterdam (1999). [13](#)
- [25] Hashimoto, T., et al. "New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator." *Journal of applied physics* 62.9 (1987) : 3873-3878. [13](#)
- [26] Kuhn, L. Theil, et al. "Magnetic refrigeration at room temperature-from magnetocaloric materials to a prototype." *Journal of Physics : Conference Series*. Vol. 303. No. 1. IOP Publishing, 2011. [14](#)
- [27] Barclay, John A. "Active and passive magnetic regenerators in gas/magnetic refrigerators." *Journal of alloys and compounds* 207 (1994) : 355-361. [16](#)
- [28] DeGregoria, A. J. "Modeling the active magnetic regenerator." *Advances in Cryogenic Engineering*. Springer, Boston, MA, 1992. 867-873. [16](#)
- [29] Conversion des chaleurs en énergie électrique, Ubiblue, 2006322, 17 juin 2020 [18](#)

- [30] Palstra, T. T. M., et al. "Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic La (Fe, Si)₁₃ compounds." *Journal of magnetism and magnetic materials* 36.3 (1983) : 290-296. [20](#)
- [31] Shen, B. G., et al. "Recent progress in exploring magnetocaloric materials." *Advanced Materials* 21.45 (2009) : 4545-4564. [20](#)
- [32] M. Rosca, Ph.D. thesis manuscript "Matériaux de type LaFe_{13-x}Si_x à fort pouvoir magnétocalorique - Synthèse et optimisation de composés massifs et hyper trempés - Caractérisations fondamentales", Grenoble : l'Université Joseph Fourier, 2012. French. <tel-00663184>. [20](#)
- [33] Tegus, O., Bao Li-Hong, and Song Lin. "Phase transitions and magneto-caloric effects in intermetallic compounds MnFeX (X= P, As, Si, Ge)." *Chinese Physics B* 22.3 (2013) : 037506. [23](#)
- [34] Guillou, F., et al. "Large recalescence-like event at the first cooling across the magnetic transition of (Mn, Fe) 2 (P, Si) magnetocaloric materials." *Scripta Materialia* 160 (2019) : 81-85. [24](#), [25](#), [28](#), [30](#), [120](#), [121](#), [124](#)
- [35] Cui, W. B., et al. "Interstitial-nitrogen effect on phase transition and magnetocaloric effect in Mn (As, Si)." *Journal of Applied Physics* 107.9 (2010) : 09A938. [23](#)
- [36] N. H. Trung, Ph.D. dissertation, Delft, 2010. (<http://resolver.tudelft.nl/uuid:cdd138f9-227f-4a2a-b493-8667fa77dfee>) [23](#)
- [37] Guillou, F., et al. "About the mechanical stability of MnFe (P, Si, B) giant-magnetocaloric materials." *Journal of alloys and compounds* 617 (2014) : 569-574. [22](#), [23](#)
- [38] Liu, X. B., et al. "Mössbauer spectroscopy study on the magnetic transition in Mn 1.1 Fe 0.9 P 0.8 Ge 0.2." *Journal of Applied Physics* 105.7 (2009) : 07A920. [22](#), [23](#), [24](#)
- [39] Höglin, Viktor, et al. "Irreversible structure change of the as prepared FeMnP_{1-x}Si_x structure on the initial cooling through the curie temperature." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374 (2015) : 455-458 [24](#)
- [40] Cam Thanh, D. T., et al. "Magnetocaloric effect in MnFe (P, Si, Ge) compounds." *Journal of Applied Physics* 99.8 (2006) : 08Q107. [22](#), [23](#)
- [41] Zhang, L., et al. "Neutron diffraction study of history dependence in MnFeP_{0.6}Si_{0.4}." *Journal of magnetism and magnetic materials* 290 (2005) : 679-681. [22](#), [23](#), [24](#)
- [42] Yibole, H., et al. "First-order ferromagnetic transition in single-crystalline (Mn,Fe)₂(P,Si)." *Applied Physics Letters* 107.16 (2015) : 162403. [22](#), [23](#)
- [43] Hu, Feng-xia, et al. "Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}." *Applied physics letters* 78.23 (2001) : 3675-3677. [105](#)
- [44] Fujita, A., et al. "Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La (Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides." *Physical Review B* 67.10 (2003) : 104416.

-
- [45] Katter, Matthias, et al. "Magnetocaloric Properties of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ Bulk Material Prepared by Powder Metallurgy." *IEEE Transactions on Magnetics* 44.11 (2008) : 3044-3047.
- [46] Gschneidner Jr, K. A., V. K. Pecharsky, and David Fort. "Novel thermal effects at the first order magnetic phase transition in erbium, and a comparison with dysprosium." *Physical review letters* 78.22 (1997) : 4281. [26](#), [27](#), [30](#), [111](#), [125](#), [126](#)
- [47] Bag, Pallab, et al. "Unconventional thermal effects across first-order magnetic transition in the Ta-doped HfFe_2 intermetallic." *Physical Review B* 93.1 (2016) : 014416. [27](#), [30](#), [111](#), [125](#), [126](#)
- [48] Bennati, C., et al. "Heterogeneous nucleation and heat flux avalanches in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ magnetocaloric compounds near the critical point." *Applied Physics Letters* 109.23 (2016) : 231904. [27](#), [28](#), [30](#), [120](#), [124](#), [125](#), [126](#)
- [49] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y and Fukamichi K 2003 Itinerantelectron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides *Phys. Rev. B* 67104416
- [50] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Hu F X, Cheng Z H, Wang G J and Sun J R 2002 Large magnetic entropy change near room temperature in the $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.3}$ interstitial compound *Chin. Phys.*11741-4
- [51] Gutfleisch O, Yan A and Muller K H 2005 Large magnetocaloric effect in meltspun $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ *J. Appl. Phys.*9710M305
- [52] Liu J, Moore J D, Skokov K P, Krautz M, Lowe K, Barcza A, Katter M and Gutfleisch O 2012 Exploring $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based magnetic refrigerants towards application *Scr. Mater.*67584-9
- [53] Boeije M F J, Maschek M, Miao X F, Thang N V, van Dijk N H and Bruck E 2017 Mixed magnetism in magnetocaloric materials with firstorder and secondorder magnetoelastic transitions *J. Phys. D : Appl. Phys.*508
- [54] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer. *Nature* 415, 150-152 (2002).
- [55] N. H. Dung, Z.Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D.T. Cam Thanh, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, K.H.J. Bushow, E. Brück. *Adv. Energy Mater.* 1, 1215-1219 (2011).
- [56] Guillou, François, et al. "Taming the FirstOrder Transition in Giant Magnetocaloric Materials." *Advanced materials* 26.17 (2014) : 2671-2675.
- [57] Chandra, R., et al. "A Mössbauer and X-ray study of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{B}_x$ compounds ($x < 0.15$)." *Journal of Solid State Chemistry* 34.3 (1980) : 389-396. [20](#), [21](#), [80](#)
- [58] A. Fujita and K. Fukamichi, Giant volume magnetostriction dueto the itinerant electron metamagnetic transition in $\text{La}(\text{Fe}-\text{Si})_{13}$ compounds, *IEEE Trans. Magn.* 35, 3796 (1999).
- [59] Kuepferling, Michaela, et al. "Hall Imaging of the History Dependence of the Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.09}\text{Ge}_{1.91}$." *IEEE Transactions on Magnetics* 44.11 (2008) : 3233-3236.

- [60] Pecharsky, Vitalij K., and Karl A. Gschneidner Jr. "Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$." *Physical review letters* 78.23 (1997) : 4494.
- [61] Basso, Vittorio, et al. "Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Co-Sn Heusler alloys." *Physical Review B* 85.1 (2012) : 014430.
- [62] Fujieda, S., et al. "Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ compounds." *Applied Physics Letters* 79.5 (2001) : 653-655.
20
20
- [63] Fujieda, Shun, Asaya Fujita, and Kazuaki Fukamichi. "Strong pressure effect on the Curie temperature of itinerant-electron metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$." *Materials transactions* 50.3 (2009) : 483-486. 21
- [64] Gercsi, Zsolt. "Magnetic coupling in transition-metal-doped $\text{LaSiFe}_{11.5}\text{TM}_{0.5}$ (TM = Cr, Mn, Co and Ni)." *EPL (Europhysics Letters)* 110.4 (2015) : 47006. 22
109
- [65] F. Wang, Y. F. Chen, G. J. Wang, J. R. Sun, and B. G. Shen, Large magnetic entropy change and magnetic properties in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$ compounds, *Chinese Phys.* 12, 911(2003).
- [66] F. Wang, Y. F. Chen, G. J. Wang, and B. G. Shen, The effect of Mn substitution in $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compound on the magnetic properties and magnetic entropy changes, *J. Phys. D* 36, 1(2003). 22
- [67] Wang, Fangwei, et al. "Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$: a neutron diffraction study." *Journal of Physics : Condensed Matter* 15.30 (2003) : 5269. 22, 87, 109
21, 105
- [68] Barcza, A., et al. "Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_z$ Alloys." *IEEE transactions on magnetics* 47.10 (2011) : 3391-3394. 21
20
21
21
- [69] Krautz, Maria, et al. "Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application." *Journal of Alloys and Compounds* 598 (2014) : 21
21
21, 105
105
21
- [70] Basso, Vittorio, et al. "Specific heat and entropy change at the first order phase transition of $\text{La}(\text{Fe-Mn-Si})_{13}\text{-H}$ compounds." *Journal of Applied Physics* 118.5 (2015) : 053907. 21

- [71] Zimm, C., et al. "Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator." *Advances in cryogenic engineering*. Springer, Boston, MA, 1998. 1759-1766. 1998. [20](#)
- [72] Tušek, Jaka, et al. "A comprehensive experimental analysis of gadolinium active magnetic regenerators." *Applied Thermal Engineering* 53.1 (2013) : 57-66. [20](#)
- [73] Dan'Kov, S. Yu, et al. "Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium." *Physical Review B* 57.6 (1998) : 3478. [20](#)
- [74] Bartok, A., et al. "Study of the first paramagnetic to ferromagnetic transition in as prepared samples of Mn-Fe-P-Si magnetocaloric compounds prepared by different synthesis routes." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 400 (2016) : 333-338. [24](#)
- [75] Pasko, Alexandre, et al. "X-ray diffraction analysis of the magnetoelastic phase transition in the Mn-Fe-P-Si magnetocaloric alloy." *AIP Advances* 6.5 (2016) : 056204. [24](#)
- [76] Neves Bez, Henrique, et al. "Strain development during the phase transition of $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_z$." *Applied Physics Letters* 109.5 (2016) : 051902. [106](#), [126](#)
- [77] Bez, Henrique N., et al. "Magneto-elastic coupling in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ within the Bean-Rodbell model." *AIP Advances* 6.5 (2016) : 056217. [106](#)
- [78] Miao, X. F., et al. "Thermal-history dependent magnetoelastic transition in $(\text{Mn},\text{Fe})_2(\text{P},\text{Si})$." *Applied Physics Letters* 107.4 (2015) : 042403. [22](#), [23](#), [24](#), [109](#)
- [79] Murakami, Y., et al. "Magnetic domain structure in a metamagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$." *Scripta materialia* 55.8 (2006) : 683-686.
- [80] Manekar, Meghmalhar, and S. B. Roy. "Nucleation and growth dynamics across the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in $(\text{Fe}_{0.975}\text{Ni}_{0.025})_{50}\text{Rh}_{50}$: analogy with crystallization." *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.32 (2008) : 325208.
- [81] Yamada, H. "Pressure effect in an itinerant-electron metamagnet at finite temperature." *Journal of magnetism and magnetic materials* 139.1-2 (1995) : 162-170.
- [82] Yako, Hitomi, et al. "Influence of Demagnetization Effect on the Kinetics of the Itinerant Electron Metamagnetic Transition in Magnetic Refrigerant $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$." *IEEE transactions on magnetics* 47.10 (2011) : 2482-2485.
- [83] Lovell, Edmund, et al. "Dynamics of the FirstOrder Metamagnetic Transition in Magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$: Reducing Hysteresis." *Advanced Energy Materials* 5.6 (2015) : 1401639.
- [84] Landau, Lev D., and E. Lifshitz. "Theory of Elasticity, vol. 7, Vol. 3." (1986).
- [85] Zhou, S. J., A. E. Carlsson, and Robb Thomson. "Dislocation nucleation and crack stability : lattice Green's-function treatment of cracks in a model hexagonal lattice." *Physical Review B* 47.13 (1993) : 7710.

- [86] Waske, Anja, et al. "Asymmetric firstorder transition and interlocked particle state in magnetocaloric La(Fe,Si)₁₃." *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* 9.2 (2015) : 136-140. [23](#), [24](#), [25](#), [30](#)
- [87] Gebert, Annett, Maria Krautz, and Anja Waske. "Exploring corrosion protection of La-Fe-Si magnetocaloric alloys by passivation." *Intermetallics* 75 (2016) : 88-95.
- [88] Piazzzi, Marco, Cecilia Bennati, and Vittorio Basso. "Thermodynamics of the heat-flux avalanches at the first-order magnetic transition in magnetocaloric materials." *Physical Review Applied* 8.4 (2017) : 044023. [28](#), [29](#)
- [89] Kuepferling, Michaela, et al. "Dynamics of the magneto structural phase transition in La (Fe_{0.9}Co_{0.015}Si_{0.085})₁₃ observed by magneto-optical imaging." *Journal of Applied Physics* 115.17 (2014) : 17A925. [27](#), [28](#), [125](#), [126](#), [143](#)
- [90] Erbesdobler, Florian, et al. "Detailed isofield calorimetry of La(Fe,Si,Mn)H reveals distributed magnetocaloric phase transitions." *Journal of Applied Physics* 127.9 (2020) : 095102. [28](#), [29](#), [126](#)
- [91] Guillou, F., et al. "About the mechanical stability of MnFe (P, Si, B) giant-magnetocaloric materials." *Journal of alloys and compounds* 617 (2014) : 569-574. [30](#)
- [92] Gottschall, Tino, et al. "Making a cool choice : the materials library of magnetic refrigeration." *Advanced Energy Materials* 9.34 (2019) : 1901322 [19](#)
- [93] Bag, Pallab, Vikram Singh, and R. Rawat. "Note : Inverted heat pulse method to measure heat capacity during cooling : A counterpart of conventional quasi-adiabatic heat pulse method." *Review of Scientific Instruments* 86.5 (2015) : 056102. [30](#)
- [94] Tegus, O., et al. "Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications." *Nature* 415.6868 (2002) : 150-152. [22](#)
- [95] O. Tegus, B. Fuquan, W. Dagula, L. Zhang, E. Brück, P.Z. Si, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, Magnetic-entropy change in Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.7}As_{0.3-x}Ge_x, *J. Alloys Compd.* 396 (2005) 6e9. [22](#)
- [96] D.T. Cam Thanh, E. Brück, O. Tegus, J.C.P. Klaasse, T.J. Gortenmulder, K.H.J. Buschow, Magnetocaloric effect in MnFe(P,Si,Ge) compounds, *J. Appl. Phys.* 99 (2006), 08Q107.
- [97] W. Dagula, O. Tegus, X.W. Li, L. Song, E. Brück, D.T. Cam Thanh, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, Magnetic properties and magnetic-entropy change of MnFe-P0.5As0.5-xSix compounds, *J. Appl. Phys.* 99 (2006), 08Q105.
- [98] D.T. Cam Thanh, E. Brück, N.T. Trung, J.C.P. Klaasse, K.H.J. Buschow, Z.Q. Ou, O. Tegus, L. Caron, Structure, magnetism, and magnetocaloric properties of MnFeP1-xSix compounds, *J. Appl. Phys.* 103 (2008), 07B318.
- [99] N.H. Dung, L. Zhang, Z.Q. Ou, E. Brück, From first-order magneto-elastic to magneto-structural transition in (Mn,Fe)_{1.95}P_{0.50}Si_{0.50} compounds, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 092511.

-
- [100] N.H. Dung, Z.Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D.T.C. Thanh, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, E. Brück, Mixed magnetism for refrigeration and energy conversion, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1215e1219.
- [101] F. Guillou, G. Porcari, H. Yibole, N. van Dijk, E. Bruck, Taming the first-order transition in giant magnetocaloric materials, *Adv. Mater* 26 (2014) 2671e2675.
- [102] N.H. Dung, L. Zhang, Z.Q. Ou, E. Brück, Magnetoelastic coupling and magnetocaloric effect in hexagonal Mn-Fe-P-Si compounds, *Scr. Mater.* 67 (2012) 975e978.
- [103] X.F. Miao, L. Caron, P. Roy, N.H. Dung, L. Zhang, W.A. Kockelmann, R.A. de Groot, N.H. van Dijk, E. Brück, Tuning the phase transition in transition-metal-based magnetocaloric compounds, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 174429.
- [104] Hopkinson, John. "IV. Recalescence of iron." *Proceedings of the Royal Society of London* 45.273-279 (1889) : 455-457. [30](#), [111](#)
- [105] W. F. Barrett, *Nature* 60, 173 (1899).
- [106] E. Reed-Hill, "Physical Metallurgy Principles", VanNostrand, Princeton, NJ (1964). [30](#), [111](#)
- [107] Manual, Quantum Design. "Physical Property Measurement System." [30](#), [111](#)
- [108] Liu, Jian, et al. "Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La-Fe-Si alloys." *Acta Materialia* 59.9 (2011) : 3602-3611. [33](#)
- [109] Fujieda, Shun, et al. "Thermal transport properties of magnetic refrigerants $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ and their hydrides, and $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ and MnAs ." *Journal of Applied Physics* 95.5 (2004) : 2429-2431. [20](#)
- [110] PPMS Application Note, 1085-159 (April 2014), Quantum Design, San Diego.
- [111] Zhang, Hong-wei, et al. "Thermally activated itinerant metamagnetic transition in $\text{La Fe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$." *Physical Review B* 70.21 (2004) : 212402. [36](#), [80](#)
- [112] Moriya, Yosuke, et al. "Heat capacity measurements on a thin ribbon sample of $\text{Zr}_{0.55}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.30}$ glassy alloy and Apiezon N high vacuum grease using a Quantum Design Physical Property Measurement System." *Cryogenics* 49.5 (2009) : 185-191.
- [113] Hwang, Jih Shang, Kai Jan Lin, and Cheng Tien. "Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter." *Review of scientific instruments* 68.1 (1997) : 94-101. [38](#)
[39](#), [45](#), [137](#)
- [114] Zhou, H. D., J. Lu, and C. R. Wiebe. "Spin ordering and orbital ordering transitions in MnV_2O_4 ." *Physical Review B* 76.17 (2007) : 174403.
- [115] Plackowski, Tomasz, Yuxing Wang, and Alain Junod. "Specific heat and magnetocaloric effect measurements using commercial heat-flow sensors." *Review of scientific instruments* 73.7 (2002) : 2755-2765. [47](#), [48](#)

- [116] Marcos, Jordi, et al. "A high-sensitivity differential scanning calorimeter with magnetic field for magnetostructural transitions." *Review of scientific instruments* 74.11 (2003) : 4768-4771. [47](#), [48](#)
- [117] Velazquez-Campoy, A., O. Lopez-Mayorga, and M. A. Cabrerizo-Vílchez. "Development of an isothermal titration microcalorimetric system with digital control and dynamic power Peltier compensation. I. Description and basic performance." *Review of Scientific Instruments* 71.4 (2000) : 1824-1831. [47](#), [48](#)
- [118] Velazquez-Campoy, A., O. Lopez-Mayorga, and M. A. Cabrerizo-Vílchez. "Development of an isothermal titration microcalorimetric system with digital control and dynamic power peltier compensation. II. Characterization and operation mode. Myoglobin adsorption onto polymeric latex particles." *Review of Scientific Instruments* 71.4 (2000) : 1832-1840. [47](#), [48](#)
- [119] Zogg, Andreas, et al. "Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis." *Thermochemica acta* 419.1-2 (2004) : 1-17.
- [120] Hemmerich, J. L., L. Serio, and P. Milverton. "Highresolution tritium calorimetry based on inertial temperature control." *Review of scientific instruments* 65.5 (1994) : 1616-1620. [47](#)
- [121] Hemmerich, J. L., et al. "Advances in temperature derivative control and calorimetry." *Review of scientific instruments* 67.11 (1996) : 3877-3884. [48](#)
- [122] Moreno, Juan Carlos, and Liliana Giraldo. "Setups for simultaneous measurement of isotherms and adsorption heats." *Review of scientific instruments* 76.5 (2005) : 054103. [48](#)
- [123] Basso, Vittorio, et al. "A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials." *Review of Scientific Instruments* 79.6 (2008) : 063907. [48](#)
- [124] Mañosa, Lluís, et al. "Lowcost differential scanning calorimeter." *American Journal of Physics* 64.3 (1996) : 283-287. [48](#)
- [125] Plackowski, Tomasz, Yuxing Wang, and Alain Junod. "Specific heat and magnetocaloric effect measurements using commercial heat-flow sensors." *Review of scientific instruments* 73.7 (2002) : 2755-2765. [48](#)
- [126] Porcari, G., et al. "Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations : The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys." *Physical Review B* 86.10 (2012) : 104432. [48](#)
[48](#)
- [127] Cassel, R. Bruce. "How Tzero™ Technology Improves DSC Performance Part V : Reducing Thermal Lag." *TA Instruments* (2001). [49](#), [97](#)
- [128] Charles William Oatley. *The scanning electron microscope*. Cambridge University Press, 1972. [46](#) [49](#)
- [129] J. Wiley J. P. Eberhart and Sons. *Structural and Chemical Analysis of Materials*. Cambridge University Press, 1991. [46](#)

-
- [130] Smart, James Samuel. Effective field theories of magnetism. No. 2. Saunders, 1966. 49
- [131] Bean, C. P., and D. S. Rodbell. "Magnetic disorder as a first-order phase transformation." *Physical Review* 126.1 (1962) : 104. 54
- [132] Balli, M., et al. "Modelling of the magnetocaloric effect in $Gd_{1-x}Tb_x$ and MnAs compounds." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316.2 (2007) : e558-e561. 55
- [133] Franco, V., Blázquez, J. S., Ingale, B., and Conde, A. (2012). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature : materials and models. *Annual Review of Materials Research*, 42. 55
- [134] Piazzzi, Marco, et al. "Modeling specific heat and entropy change in $La(Fe-Mn-Si)_{13}H$ compounds." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 400 (2016) : 349-355. 55, 56
- [135] Risser, Michel, et al. "Modified Mean-Field theory with phenomenological model of volume effects for 1st order transition magnetocaloric materials." 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC REFRIGERATION AT ROOM TEMPERATURE. 2016. 55, 56
- [136] Leonteva, Anna Ouskova, et al. "New Evolutionary Method for Studying Physical Properties of Magneto Caloric Materials." 2021 IEEE Congress on Evolutionary Computation (CEC). IEEE, 2021. 64
- [137] Leonteva, Anna Ouskova, and al. "Fast Evolutionary Algorithm for Solving Large-Scale Multi-objective Problems." *International Conference on Artificial Evolution (Evolution Artificielle)*. Springer, Cham, (2019). 64
- [138] H. Gould, J. Tob o chnik, et W. Christia, *An Introduction to Computer Simulation Methods* (third edition), (Addison-Wesley 2007) 57
- [139] Herpin, A. "Le champ moléculaire." *Le Journal de Physique Colloques* 32.C1 (1971) : C1-4. 54, 55
- [140] Tishin, A. M. et Spichkin, Y. I. (2003). *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Series in Condensed Matter Physics. Institute of Physics Publishing, Bristol. ISBN 0-750-30922-9.
- [141] Von Ranke, P. J., N. A. De Oliveira, and S. Gama. "Understanding the influence of the first-order magnetic phase transition on the magnetocaloric effect : application to $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$." *Journal of magnetism and magnetic materials* 277.1-2 (2004) : 78-83. 55, 56
- [142] Pecharsky, Vitalij K., and Karl A. Gschneidner Jr. "Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$." *Physical review letters* 78.23 (1997) : 4494.
- [143] Von Ranke, P. J., N. A. De Oliveira, and S. Gama. "Theoretical investigations on giant magnetocaloric effect in $MnAs_{1-x}Sb_x$." *Physics Letters A* 320.4 (2004) : 302-306. 56

- [144] De Blois, R. W., and D. S. Rodbell. "Magnetic first-order phase transition in single-crystal MnAs." *Physical Review* 130.4 (1963) : 1347.
- [145] Jia, L., et al. "Magnetovolume effect in intermetallics $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$." *Journal of Physics : Condensed Matter* 18.44 (2006) : 9999. [56](#)
- [146] Von Ranke, P. J., et al. "Calculation of the giant magnetocaloric effect in the $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ compound." *Physical Review B* 70.9 (2004) : 094410. [55](#), [56](#)
- [147] Hermann, Raphaël P., et al. "Mössbauer spectral study of the magnetocaloric $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ compounds." *Physical Review B* 70.21 (2004) : 214425. [56](#)
- [148] Tegus, O., et al. "Van der Waals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam, Valckenierstraat 65, Amsterdam 1018 XE, The Netherlands." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290291 (2005) : 658-660. [56](#)
- [149] Lebouc, Afef, et al. "Réfrigération magnétique." *Technique de l'Ingénieur*, RE 28 (2005). [13](#), [14](#), [17](#), [64](#)
- [150] Fujita, A Akamatsu, Y ; Fukamichi, K. *Journal of applied physics*, tome 85 (8,2A) : .4756-4758, 1999. 43rd annual Conference of magnetism and magnetic materials, miami, florida, NOV 09-12, 1998
- [151] Gutfleisch, Oliver, et al. "Mastering hysteresis in magnetocaloric materials." *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374.2074 (2016) : 20150308.
- [152] Smart, James Samuel. *Effective field theories of magnetism*. No. 2. Saunders, 1966. [54](#)
- [153] Balli, M., et al. "Modelling of the magnetocaloric effect in $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$ and MnAs compounds." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316.2 (2007) : e558-e561.
- [154] Franco, V., Blázquez, J. S., Ingale, B., and Conde, A. (2012). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature : materials and models. *Annual Review of Materials Research*, 42. [55](#)
- [155] Law, J. Y., Franco, V., Moreno-Ramírez, L. M., Conde, A., Karpenkov, D. Y., Radulov, I., ... and Gutfleisch, O. (2018). A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect. *Nature communications*, 9(1), 1-9.
- [156] Liu, J., Gottschall, T., Skokov, K. P., Moore, J. D., and Gutfleisch, O. (2012). Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature materials*, 11(7), 620-626.
- [157] Basso, Vittorio, et al. "Hysteresis and phase transition kinetics in magnetocaloric materials." *physica status solidi (b)* 255.2 (2018) : 1700278.
- [158] Blume, M., Emery, V. J., and Griffiths, R. B. (1971). Ising model for the λ transition and phase separation in He 3-He 4 mixtures. *Physical review A*, 4(3), 1071. [71](#)

-
- [159] Vives, Eduard, Teresa Castán, and Per-Anker Lindgard. "Degenerate Blume-Emery-Griffiths model for the martensitic transformation." *Physical Review B* 53.14 (1996) : 8915. [56](#)
- [160] Burkhardt, Theodore W. "Equivalence of the p-degenerate and ordinary Blume-Emery-Griffiths models." *Physical Review B* 60.17 (1999) : 12502. [61](#)
[56](#), [61](#)
- [161] Buchelnikov, V. D., and al. "Monte Carlo simulations of the magnetocaloric effect in magnetic Ni-Mn-X (X = Ga, In) Heusler alloys." *Journal of Physics D : Applied Physics* 44.6 (2011) : 064012. [56](#), [61](#)
- [162] Buchelnikov, V. D., and al. "Monte Carlo study of the influence of antiferromagnetic exchange interactions on the phase transitions of ferromagnetic Ni-Mn-X alloys (X= In, Sn, Sb)." *Physical Review B* 78.18 (2008) : 184427. [56](#), [61](#)
- [163] Comtesse, Denis, and al. "First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects." *Physical Review B* 89.18 (2014) : 184403. [56](#)
- [164] Castán, Teresa, Eduard Vives, and Per-Anker Lindgard. "Modeling premartensitic effects in Ni₂MnGa : A mean-field and Monte Carlo simulation study." *Physical Review B* 60.10 (1999) : 7071. [56](#)
- [165] Rubinstein, R. Y., and Kroese, D. P. (2016). *Simulation and the Monte Carlo method* (Vol. 10). John Wiley and Sons. [61](#)
- [166] Kotze, Jacques. "Introduction to Monte Carlo methods for an Ising Model of a Ferromagnet." arXiv preprint arXiv :0803.0217 (2008). [61](#)
- [167] Basso, Vittorio, Carlo P. Sasso, and Michaela Küpferling. "Entropy change at magnetic phase transitions of the first order and second order." *International journal of refrigeration* 37 (2014) : 257-265.
- [168] Deb, Kalyanmoy. *Multi-objective optimization using evolutionary algorithms*. Vol. 16. John Wiley and Sons, 2001. [63](#)
- [169] Pecharsky, V. K., and Gschneidner Jr, K. A. (1997). Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂). *Physical review letters*, 78(23), 4494.
- [170] Skokov, K. P., Müller, K. H., Moore, J. D., Liu, J., Karpenkov, A. Y., Krautz, M., and Gutfleisch, O. (2013). Influence of thermal hysteresis and field cycling on the magnetocaloric effect in LaFe_{11.6}Si_{1.4}. *Journal of alloys and compounds*, 552, 310-317.
- [171] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, Y. Iijima, Huge volume magnetostriction controlled by hydrogen absorption in itinerant-electron metamagnetic La(Fe,Si)₁₃ compounds, *Trans.Mater. Res. Soc. Jpn.* 26 (2001) 219-222. [79](#), [80](#), [141](#)
- [172] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, Y. Iijima, Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagnetic La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y compounds, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 653-655.25 [79](#), [80](#)
- [173] PPMS Application Note, 1085-159 (April 2014), Quantum Design, San Diego. [36](#), [80](#)

- [174] Fujita, Asaya, and K. Fukamichi. "Control of large magnetocaloric effects in metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds by hydrogenation." *Journal of alloys and compounds* 404 (2005) : 554-558.
- [175] Phejar, M., V. Paul-Boncour, and L. Bessais. "Investigation on structural and magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x(\text{H C})_y$ compounds." *Journal of Solid State Chemistry* 233 (2016) : 95-102. [80](#)
- [176] Krenke, Thorsten, et al. "Hysteresis effects in the magnetic-field-induced reverse martensitic transition in magnetic shape-memory alloys." *Journal of Applied Physics* 108.4 (2010) : 043914.
- [177] Chen, Y.; Wang, F.; Shen, B.; Sun, J.; Wang, G.; Hu, F.; Cheng, Z. and Zhu, T., *Journal of Applied Physics*, 2003, 93, 6981-6983 [79](#)
- [178] 116 De Medeiros, J. L. G. and De Oliveira, N. A., *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424(1-2), 41-45. [79](#)
- [179] Fujieda, S., A. Fujita, and K. Fukamichi. "Large magnetocaloric effects in NaZn_{13} -type $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides composed of icosahedral clusters." *Science and Technology of Advanced Materials* 4.4 (2003) : 339-346. [79](#)
- [180] Fujita, Asaya, and K. Fukamichi. "Control of large magnetocaloric effects in metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds by hydrogenation." *Journal of alloys and compounds* 404 (2005) : 554-558. [79](#)
- [181] Mandal, K., et al. "Magnetocaloric effect in reactively-milled $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{H}_y$ intermetallic compounds." *Journal of Applied Physics* 102.5 (2007) : 053906. [79](#), [80](#)
- [182] Fang, Wang, et al. "Large magnetic entropy change and magnetic properties in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$ compounds." *Chinese Physics* 12.8 (2003) : 911. 27-32.
- [183] Wang, Fang, et al. "The effect of Mn substitution in $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compound on the magnetic properties and magnetic entropy changes." *Journal of Physics D : Applied Physics* 36.1 (2002) : 1. [21](#)
- [184] Lashley, J. C., et al. "Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system." *Cryogenics* 43.6 (2003) : 369-378 [90](#)
- [185] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wang G J and Cheng Z H 2002 Very large magnetic entropy change near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ *Appl. Phys. Lett.* 80:826-8 [20](#)
- [186] Katter M, Zellmann V, Reppel G W and Uestuener K 2008 Magnetocaloric properties of $\text{La}(\text{Fe,Co,Si})_{(13)}$ bulk material prepared by powder metallurgy *IEEE Trans. Magn.* 44:3044-7 [20](#)
- [187] Gutfleisch, Oliver, et al. "Mastering hysteresis in magnetocaloric materials." *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374.2074 (2016) : 20150308. [20](#), [21](#)

- [188] Hu, F. X., et al. "Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.2}\text{Si}_{1.8}$." *Journal of applied physics* 92.7 (2002) : 3620-3623. [20](#)
- [189] Gutfleisch O, Yan A and Muller K H 2005 Large magnetocaloric effect in meltspun $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ *J. Appl. Phys.*9710M305 [20](#)
- [190] Liu J, Moore J D, Skokov K P, Krautz M, Lowe K, Barcza A, Katter M and Gutfleisch O 2012 Exploring $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{(13)}$ based magnetic refrigerants towards application *Scr. Mater.*67584-9 [21](#)
- [191] Yibole, H., et al. "Magnetic properties, anisotropy parameters and magnetocaloric effect of flux grown MnFe_4Si_3 single crystal." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 504 (2020) : 166597. [84](#), [86](#)
- [192] Narasimhan, K. S. V. L., et al. "Magnetism and bonding in a D88 structure; $\text{M}_2^{\text{Mossbauer}}$ and magnetic investigation of the system $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{-Fe}_5\text{Si}_3$." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 31.7 (1970) : 1511-1524. [84](#)
- [193] Candini, A., et al. "Revised magnetic phase diagram for $\text{Fe}_x\text{Mn}_{5-x}\text{Si}_3$ intermetallics." *Journal of applied physics* 95.11 (2004) : 6819-6821. [84](#)
- [194] Peiteado, M., A. C. Caballero, and Darko Makovec. "Diffusion and reactivity of ZnO-MnO_x system." *Journal of Solid State Chemistry* 180.9 (2007) : 2459-2464. [84](#)
- [195] Hering, Paul, et al. "Structure, magnetism, and the magnetocaloric effect of MnFe_4Si_3 single crystals and powder samples." *Chemistry of materials* 27.20 (2015) : 7128-7136. [84](#)
- [196] Akulov, N. "Über die Magnetostriktion der Eiseneinkristalle." *Zeitschrift für Physik* 52.5-6 (1929) : 389-405. [84](#)
- [197] Sucksmith, Willie, and Jo E. Thompson. "The magnetic anisotropy of cobalt." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 225.1162 (1954) : 362-375. [85](#), [86](#)
- [198] GANS (R.) et CZERLINSKY (E.), *Schr. Königsberg. gel. Ges., Naturcviss. Kl.*, 1932, 9, 1. [84](#)
- [199] Kuz'min, M. D., et al. "Determining anisotropy constants from a first-order magnetization process in $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$." *Physical Review B* 77.13 (2008) : 132411. [84](#)
- [200] A.S. Bolyachkin, D.S. Neznakhin, M.I. Bartashevich, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 213902.
- [201] K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, 2004. [86](#)
- [202] Guillou, François, et al. "Crystal structure and physical properties of Yb_2In and $\text{Eu}_{2-x}\text{Yb}_x\text{In}$ alloys." *Physical Review Materials* 4.10 (2020) : 104402. [81](#), [83](#)
- [203] F. Guillou, A. K. Pathak, D. Paudyal, Y. Mudryk, F. Wilhelm, A. Rogalev, and V. K. Pecharsky, Non-hysteretic first-order phase transition with large latent heat and giant low-field magnetocaloric effect, *Nat. Commun.*9, 2925 (2018). [81](#)

- [204] A. Palenzona, The crystal structure and lattice constants of RE_2In and some RE_5In_3 compounds, *J. Less-Common Metals* 16, 379 (1968). [81](#)
- [205] W. Baela and A. Szytula, Crystal structure and magnetic properties of RE_2In compounds, *J. Less-Common Metals* 138, 123(1988). [81](#)
- [206] S. P. McAlister, Magnetic and electrical properties of Gd_2In , *J. Phys. F :Met. Phys.* 14, 2167 (1984).
- [207] C. S. Jee, C. L. Lin, T. Mihalisin, and X. Q. Wang, Magnetization and specific heat studies of Gd_2In , *J. Appl. Phys.* 79, 5403(1996).
- [208] M. I. Ilyn, A. M. Tishin, K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Pecharsky, Magnetothermal properties of polycrystalline Gd_2In , *Cryocoolers* 11, 457 (2002).
- [209] A. Bhattacharyya, S. Giri, and S. Majumdar, Field induced sign reversal of magnetocaloric effect in Gd_2In , *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 1239 (2012).
- [210] S. Tencé and B. Chevalier, Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Gd}_2\text{In}_{0.8}\text{X}_{0.2}$ compounds ($\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Pb}$), *J. Magn. Magn. Mater.* 399, 46 (2016).
- [211] M. L. Fornasini, and S. Cirafici, Crystal structures of Eu_3Ga_2 , EuGa , Eu_2In , EuIn , and EuIn_4 , *Z. Kristall.* 190, 295 (1990).
- [212] J. R. Salvador, F. Guo, T. Hogan, and M. G. Kanatzidis, Zero thermal expansion in YbGaGe due to an electronic valence transition, *Nature (London)* 425, 702 (2003).
- [213] S. Chatterjee, J. P. Ruf, H. I. Wei, K. D. Finkelstein, D. G. Schlom, and K. M. Shen, Lifshitz transition from valence fluctuations in YbAl_3 , *Nat. Commun.* 8, 852 (2017).
- [214] O. D. McMasters, C. L. Nipper, and K. A. Gschneidner Jr., The ytterbium-indium system, *J. Less-Common Metals* 23, 253(1971) [81](#)
- [215] P.G. de Gennes, *C.R. Académie des Sciences* 247, 1836 (1958).
- [216] Law, Jia Yan, et al. "A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect." *Nature communications* 9.1 (2018) : 1-9.
- [217] C. D. Cao, R. Klingeler, H. Vinzelberg, N. Leps, W. Löser, G. Behr, F. Muranyi, V. Kataev, and B. Büchner, Magnetic anisotropy and ferromagnetic correlations above the Curie temperature in Eu_2CuSi_3 single crystals, *Phys. Rev. B* 82, 134446 (2010).
- [218] U. B. Paramanik, R. Prasad, C. Geibel, and Z. Hossain, Itinerant and local-moment magnetism in EuCr_2As_2 single crystals, *Phys. Rev. B* 89, 144423 (2014).
- [219] Cassel, R. Bruce. "How TzeroTM Technology Improves DSC Performance Part V : Reducing Thermal Lag." *TA Instruments* (2001). [49](#), [97](#)
- [220] Chen, Xiang, Yungui Chen, and Yongbo Tang. "High-temperature phase transition and magnetic property of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compound." *Journal of alloys and compounds* 509.34 (2011) : 8534-8541.

-
- [221] Bennati, C., et al. "Local magnetic behavior across the first order phase transition in $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_{0.085})_{13}$ magneto caloric compound." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 400 (2016) : 339-343.
- [222] Zach, R., M. Guillot, and J. Tobola. "Semi-quantitative analysis of magnetic phase transitions in the $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ series of compounds." *Journal of applied physics* 83.11 (1998) : 7237-7239. [55](#)
- [223] Katter M, Zellmann V, Barcza A. Proc Thermag IV, China ; 2010.
- [224] Lovell, Edmund, et al. "Dynamics of the First-Order Metamagnetic Transition in Magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$: Reducing Hysteresis." *Advanced Energy Materials* 5.6 (2015) : 1401639.
- [225] Bean, C. P., & Rodbell, D. S. (1962). Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Physical Review*, 126(1), 104.
- [226] Liu, Jian, et al. "Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La-Fe-Si alloys." *Acta Materialia* 59.9 (2011) : 3602-3611. [20](#)
- [227] Dung, N. H., et al. "High/low-moment phase transition in hexagonal Mn-Fe-P-Si compounds." *Physical Review B* 86.4 (2012) : 045134. [109](#), [140](#)
- [228] Fujita, A., Y. Akamatsu, and K. Fukamichi. "Itinerant electron metamagnetic transition in $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ intermetallic compounds." *Journal of Applied Physics* 85.8 (1999) : 4756-4758. [21](#), [105](#)
- [229] Hu, Feng-xia, et al. "Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$." *Applied physics letters* 78.23 (2001) : 3675-3677. [105](#)
- [230] Gebara, P., P. Pawlik, and M. Hasiak. "Alteration of negative lattice expansion of the $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ -type phase in $\text{LaFe}_{11.14-x}\text{Co}_{0.66}\text{Ni}_x\text{Si}_{1.2}$ alloys." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 (2017) : 61-65. [105](#)
- [231] Wang, Guang-jun, et al. "Hyperfine interactions and band structures of $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ intermetallic compounds with large magnetic entropy changes." *Journal of magnetism and magnetic materials* 303.1 (2006) : 84-91. [105](#)
- [232] Abrámoff, Michael D., Paulo J. Magalhaes, and Sunanda J. Ram. "Image processing with ImageJ." *Biophotonics international* 11.7 (2004) : 36-42. [104](#)
- [233] N. H. Dung, L. Zhang, Z. Q. Ou, L. Zhao, L. van Eijck, A. M. Mulders, M. Avdeev, E. Suard, N. H. van Dijk, E. Brück, *Phys. Rev. B* 2012, 86, 045134. [109](#), [140](#)
- [234] W. F. Barrett, *Nature* 60, 173 (1899). [30](#), [111](#)
- [235] E. Reed-Hill, "Physical Metallurgy Principles", VanNostrand, Princeton, NJ (1964). [30](#), [111](#)
- [236] Hopkinson, John. "IV. Recalescence of iron." *Proceedings of the Royal Society of London* 45.273-279 (1889) : 455-457. [30](#), [111](#)

- [237] T. Plackowski, Y. Wang, A. Junod, *Rev. Sci. Instrum.* 73, 2755 (2002).
- [238] J. Marcos, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, A. Planes, L. Mañosa, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 4768 (2003).
- [239] S. Jeppesen, S. Linderoth, N. Pryds, L. Theil Kuhn, J. Buch Jensen, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 083901 (2008).
- [240] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H.-U. Thomas, R. B. Zubeck, *Rev. Sci. Instrum.* 43, 205 (1972). [127](#)
- [241] PPMS Heat Capacity Option User's Manual, 1085-150, Rev. M6 (February 2015), Quantum Design, San Diego. [127](#)
- [242] J. S. Hwang, K. J. Lin and C. Tien, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 94 (1997). [127](#), [128](#)
- [243] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher, N. E. Phillips, *Cryogenics* 43, 369 (2003). [127](#), [128](#)
- [244] Hardy, Vincent, Yohann Bréard, and Christine Martin. "Derivation of the heat capacity anomaly at a first-order transition by using a semi-adiabatic relaxation technique." *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.7 (2009) : 075403. [40](#), [127](#), [128](#)
- [245] Suzuki, Hal, Akira Inaba, and Christoph Meingast. "Accurate heat capacity data at phase transitions from relaxation calorimetry." *Cryogenics* 50.10 (2010) : 693-699. [40](#), [43](#), [45](#), [127](#), [128](#), [129](#), [137](#)
- [246] F. Guillou, P. Courtois, L. Porcar, D. Bourgault, V. Hardy, *J. Phys. D :Appl. Phys.* 45, 255001 (2012)
- [247] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, H. Mitamura, T. Goto, *Phys. Rev. B* 65, 014410 (2001). [112](#), [126](#)
- [248] F. X. Hu, J. Gao, X. L. Qian, M. Ilyn, A. M. Tishin, J. R. Sun, B. G. Shen, *J. Appl. Phys.* 97, 10M303 (2005). [112](#), [126](#)
- [249] PPMS Application Note, 1085-159 (April 2014), Quantum Design, San Diego. [36](#), [80](#)
- [250] Pecharsky, V. K., K. A. Gschneidner Jr, and D. Fort. "Superheating and other unusual observations regarding the first order phase transition in Dy." *Scripta materialia* 35.7 (1996) : 843-848. [30](#), [114](#), [125](#)
- [251] Piazzzi, Marco, Cecilia Bennati, and Vittorio Basso. "Thermodynamics of the heat-flux avalanches at the first-order magnetic transition in magnetocaloric materials." *Physical Review Applied* 8.4 (2017) : 044023. [125](#), [126](#)
- [252] M. Küepferling, C. P. Sasso, V. Basso, *EPJ Web Conf.* 40, 06010 (2013).

- [253] Basso, Vittorio, et al. "Specific heat and entropy change at the first order phase transition of La (Fe-Mn-Si)₁₃-H compounds." *Journal of Applied Physics* 118.5 (2015) : 053907.
- [254] E. Lovell, M. Bratko, A. D. Caplin, and L. F. Cohen, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 50, 424004 (2017). [125](#), [126](#)
- [255] J. L. Warren, C. W. Barton, C. Bull, T. Thomson, *Sci. Rep.* 10, 4030 (2020). [143](#)
- [256] Slezák, P., and I. Waczulíková. "Reproducibility and repeatability." *Physiol Res* 60 (2011) : 203-205. [114](#)
- [257] R.L. Danley and P.A. Caulfield, TA Applications Notes TA268, TA274.
- [258] R. Bruce Cassel, TA Applications Note TA281. [48](#)
- [259] Guillou, F., et al. "Large recalescence-like event at the first cooling across the magnetic transition of (Mn,Fe)₂(P,Si) magnetocaloric materials." *Scripta Materialia* 160 (2019) : 81-85. [48](#)
- [260] Bennati, C., et al. "Local magnetic behavior across the first order phase transition in La (Fe_{0.9}Co_{0.015}Si_{0.085})₁₃ magneto caloric compound." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 400 (2016) : 339-343. [24](#), [25](#), [28](#), [30](#), [120](#), [121](#), [124](#)
- [261] Fujita, A., et al. "Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La (Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides." *Physical Review B* 67.10 (2003) : 104416.
- [262] Baldasseroni, C., et al. "Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in FeRh thin films." *Applied Physics Letters* 100.26 (2012) : 262401.
- [263] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, *IEEE Trans. Magn.* 47, 3387 (2011). [117](#), [124](#), [125](#)
- [264] Fujita, A., and H. Yako. "Kinetics of thermally induced first-order magnetic transition in La (Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ itinerant electron metamagnet." *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) : S48-S51.
- [265] E. Lovell, M. Bratko, A. D. Caplin, and L. F. Cohen, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 50, 424004 (2017). [125](#), [126](#)
- [266] C. Bennati, F. Laviano, G. Durin, E. Olivetti, V. Basso, G. Ghigo, and M. Küepferling, *J. Magn. Mater.* 400, 339 (2016). [125](#)
- [267] A. Waske, L. Giebeler, B. Weise, A. Funk, M. Hinterstein, M. Herklotz, K. Skokov, S. Fähler, O. Gutfleisch, J. Eckert, *Phys. Status Solidi RRL* 9, 136 (2015). [125](#)
- [268] Miao, X. F., et al. "Thermal-history dependent magnetoelastic transition in (Mn,Fe)₂(P,Si)." *Applied Physics Letters* 107.4 (2015) : 042403. [22](#), [23](#), [24](#), [109](#)
- [269] Maschek, Michael, et al. "Charge redistribution and the magnetoelastic transition across the first-order magnetic transition in (Mn, Fe)₂(P, Si, B)." *Physical Review B* 98.22 (2018) : 224413. [140](#)

- [270] Lyubina, K. Nenkov, L. Schultz, O. Gutfleisch, Phys. Rev. Lett. 101, 177203 (2008). [142](#)
- [271] Manekar, Meghmalhar, and S. B. Roy. "Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe-Rh." Journal of Physics D : Applied Physics 41.19 (2008) : 192004. [143](#)
- [272] Warren, J. L., et al. "Topography dependence of the metamagnetic phase transition in FeRh thin films." Scientific reports 10.1 (2020) : 1-12. [143](#)