



HAL
open science

Nouveaux matériaux magnéto-caloriques à base de terres rares pour la réfrigération magnétique

Charlotte Mayer

► **To cite this version:**

Charlotte Mayer. Nouveaux matériaux magnéto-caloriques à base de terres rares pour la réfrigération magnétique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14303 . tel-00649399

HAL Id: tel-00649399

<https://theses.hal.science/tel-00649399>

Submitted on 7 Dec 2011

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Charlotte MAYER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité Physico-Chimie de la Matière Condensée

Nouveaux matériaux magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique

Thèse dirigée par Stéphane Gorsse et Bernard Chevalier

Soutenue le 29 septembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

Président : M. C. DELMAS, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux

Rapporteurs : M. Y. CHAMPION, Directeur de Recherche CNRS, ICMPE, Thiais
M. P. LEJAY, Ingénieur de Recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble

Examineurs : M. B. CHEVALIER, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux
M. V. FRANCO, Professeur, Université de Séville, Séville
M. S. GORSSE, Maître de Conférence, IPB, ICMCB, Bordeaux

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (CNRS, UPR 9048). A cet égard, je remercie Messieurs Claude Delmas (directeur de l'Institut), Mario Maglione et Etienne Duguet (directeurs adjoints) pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens également à remercier le CNRS et la Région Aquitaine pour le cofinancement de cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs Yannick Champion, directeur de recherche à l'ICMPE à Thiais, et Pascal Lejay, ingénieur de recherche à l'Institut Néel à Grenoble, pour avoir évalué ce travail. C'est également un honneur que m'a fait Victorino Franco, professeur à l'Université de Séville, d'avoir participé à ce jury de thèse. Enfin, je remercie Claude Delmas d'avoir présidé ce dernier.

Je souhaite vivement remercier mes directeurs de thèse Messieurs Bernard Chevalier et Stéphane Gorsse, pour leur confiance et leur disponibilité. Les nombreuses discussions que nous avons eues pendant ces trois années leur auront permis de me transmettre leur passion pour la recherche et un sérieux gout pour la chimie du solide.

Je tiens également à remercier Monsieur Etienne Gaudin, pour tout ce qu'il m'a appris en matière de cristallographie et sa précieuse aide sur la résolution des structures d'intermétalliques.

Je remercie aussi toute les personnes du groupe 1 de l'ICMCB, pour leur bonne humeur et pour le plaisir que j'ai eu à les côtoyer pendant ces trois ans. Un grand merci d'avoir répondu présents au café de groupe. Mes remerciements vont également vers tous ceux qui ont contribué à ces travaux de thèse : Eric Lebraud et Stanislav Pechev (diffraction des rayons X), Michel Lahaye (microsonde), Sonia Gomez et François Weill (microscopie électronique), Olivier N'Guyen (SQUID) et Laetitia Etienne (ICP). Un merci plus particulier à Joël Villot, Sébastien Fourcade et Rodolphe Decourt pour leur aide précieuse et leur volontarisme.

Ces travaux ont été enrichis par diverses collaborations, à ce titre je souhaite remercier Gilles André et Florence Porcher, ingénieurs CEA au LLB à Saclay, Géraldine Ballon et William Knafo, respectivement assistant ingénieur et chargé de recherche au LNCMI-T à Toulouse et Victorino Franco et Rafael Caballero-Flores, respectivement professeur et docteur de l'Université de Séville.

Un grand merci à tous les stagiaires, doctorants, CDD et post-doctorants du laboratoire que j'ai côtoyé pendant ces trois années. Je remercie particulièrement Sam et Filou pour nos bonnes rigolades dans le bureau et pour leur humour, leur aide et leur soutien en toutes circonstances, c'est assez rare pour être souligné. Je remercie aussi Seb du fond du cœur pour son amitié et les bons moments passés ensemble (le Raid !), et Etienne, Jean louis et Stéphane pour l'animation des cafés du matin.

Je finirai en remerciant ma famille et mes proches pour leur bienveillance et leur soutien sans faille et notamment Matth pour la première phrase. Je voudrais enfin saluer mes amis, avec qui j'ai passé trois années de thèse aussi sympathiques que celles de l'école, et notamment Alexis qui m'a même supporté au labo!

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1	
Quelques rappels sur la réfrigération magnétique et les matériaux magnéto-caloriques.....	7
1.1. La réfrigération magnétique	9
1.1.1. Découverte de l'effet magnéto-calorique	9
1.1.2. Les principaux cycles de réfrigération magnétique.....	10
1.1.2.1. Le cycle magnétique d'Ericsson	10
1.1.2.2. Le cycle magnétique de Brayton	11
1.1.3. Bref historique de la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante	12
1.1.3.1. Le système de Brown	12
1.1.3.2. Le système de Steyert	13
1.1.3.3. Le système de Kirol.....	14
1.1.4. L'aboutissement : le cycle de réfrigération magnétique active à régénération	17
1.2. Les principes thermodynamiques de l'effet magnéto-calorique.....	18
1.3. Détermination de l'effet magnéto-calorique.....	22
1.3.1. Mesures directes de ΔT_{ad}	23
1.3.2. Détermination indirecte de ΔS_m par des mesures d'aimantation.....	23
1.3.3. Détermination indirecte de ΔS_m et ΔT_{ad} par des mesures de chaleur spécifique.....	26
1.3.4. Détermination indirecte de ΔT_{ad} par des mesures combinées d'aimantation et de chaleur spécifique	27
1.4. Paramètres pertinents et critères de sélection des matériaux magnéto-caloriques	28
1.5. Les grandes familles de composés magnéto-caloriques	30
1.5.1. Les éléments de transition 3d et leurs alliages	31

1.5.2. Les terres rares et leurs alliages.....	32
1.5.3. Les phases de Laves	33
1.5.4. Les composés de type $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$	35
1.5.5. Les siliciures de type $La(Fe,Si)_{13}$	37
1.5.6. Intermétalliques divers	37
1.5.7. Les composés à base de manganèse	38
1.5.7.1. Les composés de type MnAs	39
1.5.7.2. Les composés de type $MnFeP_{1-x}As_x$	39
1.5.7.3. Les phases d'Heusler	40
1.5.7.4. Les manganites	41
1.6. Conclusion.....	42
1.7. Bibliographie	46

Chapitre 2

Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des verres métalliques $Gd_{60}M_{30}X_{10}$, $M = Mn, Co, Ni, Cu$ et $X = Al, Ga, In$	51
--	----

2.1. Procédure expérimentale	54
2.1.1. Synthèse des verres métalliques	54
2.1.2. Caractérisation de l'état amorphe.....	56
2.1.3. Caractérisation des propriétés magnétiques et magnétocaloriques	58
2.1.3.1. Mesures d'aimantation.....	58
2.1.3.2. Mesure directe de l'effet magnétocalorique	59
2.1.4. Caractérisation de la chaleur spécifique.....	59
2.2. Propriétés structurales et amorphisation	60
2.2.1. La série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga$ et In	60
2.2.2. La série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$	64
2.3. Propriétés magnétiques des verres à base de gadolinium	66
2.3.1. Influence de l'élément X dans la série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga$ et In	66
2.3.2. Influence de l'élément M dans la série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ et Cu	69
2.4. Propriétés magnétocaloriques des verres à base de gadolinium.....	72

2.4.1. La série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Ga$ et In	72
2.4.2. La série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ et Cu	73
2.4.2.1. Mesures de chaleur spécifique.....	73
2.4.2.2. Effet magnétocalorique.....	75
2.4.2.3. Lois de puissances près de la transition magnétique	80
2.4.2.4. Conclusion	83
2.5. Le comportement « cluster-glass » du verre $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$	84
2.5.1. Origine du comportement « cluster-glass » de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$	84
2.5.2. Relaxation de l'aimantation thermorémanente de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$	88
2.6. Conclusion générale et perspectives.....	92
2.7. Bibliographie	93

Chapitre 3

Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de siliciures ternaires issus des systèmes $R-M-Si$ ($R = Nd, Gd, Tb$ et $M = Co, Ni$).....	97
---	----

3.1. Procédure expérimentale	100
3.1.1. Synthèse	100
3.1.2. Caractérisations structurales et chimiques	101
3.1.2.1. Caractérisations structurales	101
3.1.2.2. Caractérisations chimiques	102
3.1.3. Caractérisations physiques	103
3.1.3.1. Mesures magnétiques et détermination des structures magnétiques.....	103
3.1.3.2. Mesures thermiques	104
3.2. Propriétés structurales des siliciures	104
3.2.1. Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2	104
3.2.2. Gd_5CoSi_2 et Gd_5NiSi_2	107
3.2.3. Tb_5CoSi_2	110
3.2.4. Structure cristallographique des siliciures R_5CoSi_2 ($R = Nd, Gd, Tb$).....	113
3.2.4.1. Localisation de Co et Si dans la structure.....	113
3.2.4.2. Discussion.....	117

3.2.5. Gd_5Si_3	119
3.2.6. Le composé à domaine d'existence $Gd_3Co_{2,5 \pm x}Si_{1,5 \pm y}$	123
3.2.7. Conclusion.....	130
3.3. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques du nouveau siliciure Gd_5CoSi_2	132
3.3.1. Comportement magnétique et thermique de Gd_5CoSi_2	132
3.3.1.1. Mesures d'aimantation.....	132
3.3.1.2. Mesure de chaleur spécifique	134
3.3.2. Effet magnétocalorique de Gd_5CoSi_2	137
3.3.3. Conclusion.....	141
3.4. Propriétés magnétiques des siliciures Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2	141
3.4.1. Mesures magnétiques et thermiques sur Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2	141
3.4.2. Effet magnétocalorique de Nd_5NiSi_2	147
3.4.3. Structure magnétique de Nd_5CoSi_2	147
3.4.4. Conclusion.....	156
3.5. Conclusion générale et perspectives.....	156
3.6. Bibliographie	157

Conclusion générale	161
---------------------------	-----

Annexes	169
---------------	-----

Annexe 1 – Critères de sélection pour la vitrification des alliages à base de terres rares 171

Annexe 2 – Présentation de la méthode Rietveld..... 174

Introduction générale

La production de froid est un procédé indispensable à bien des applications développées par l'homme. Ce besoin est en constante évolution et représente aujourd'hui une part très importante de la consommation d'électricité mondiale. Par exemple, l'énergie utilisée pour l'air conditionné et la conservation des aliments s'élève à plus de 25 % de la consommation électrique moyenne d'un ménage américain. Ceci s'explique en partie, par la faible efficacité des techniques de réfrigération conventionnelles basées sur la compression et la détente d'un gaz.

L'utilisation des techniques classiques de production du froid pose également un problème environnemental. En effet, jusqu'en 1930, elles ont utilisé des fluides frigorigènes très nocifs, tant pour l'homme que pour l'environnement, tels que l'ammoniac, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone ou le chlorure de méthyle. Ceux-ci furent ensuite remplacés par les chlorofluorocarbures, eux même interdits dans les années 2000 du fait de leur contribution à l'effet de serre et à l'endommagement de la couche d'ozone. Ce problème reste aujourd'hui irrésolu puisque les hydrochlorofluorocarbures utilisés continuent, dans de moindres proportions, à avoir les mêmes effets néfastes que les précédents.

Il y a donc un double avantage, énergétique et environnemental, à développer de nouvelles techniques de production du froid permettant d'une part, d'éliminer les gaz frigorigènes et d'autre part, d'améliorer le rendement énergétique. Ces problématiques alimentent bon nombre d'axes de recherche qui se sont orientés vers des systèmes de réfrigération substitutifs des techniques conventionnelles. On peut entre autres citer la réfrigération thermoacoustique, thermoélectrique ou encore magnétique. Cette dernière repose sur l'effet magnétocalorique (EMC) de certains matériaux magnétiques, qui consiste en une variation de leur température lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Il suffit ainsi de soumettre ces matériaux à une succession de cycles d'aimantation et de désaimantation pour parvenir à une variation de température la plus élargie possible. L'efficacité d'un tel cycle de réfrigération magnétique surpasse d'environ 30 % celle d'un cycle de réfrigération classique. Cette économie énergétique réalisable avec la réfrigération magnétique la rend particulièrement intéressante pour des applications de climatisation ou de réfrigération domestique.

Ce mémoire présente les études de deux types de matériaux magnétocaloriques. Ils dérivent de deux stratégies différentes dont l'objectif commun est d'atteindre la capacité de réfrigération la plus élevée possible.

Concrètement, mes travaux ont porté sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique :

- de verres métalliques à base de gadolinium,
- de nouveaux composés issus des systèmes $R-M-Si$ ($R = Nd, Gd, Tb$ et $M = Co, Ni$).

Le premier chapitre de ce mémoire constitue une introduction à l'effet magnétocalorique et dresse un état de l'art des matériaux les plus prometteurs en vue d'applications pour la réfrigération magnétique. Il montre notamment, que malgré l'effet magnétocalorique géant présenté par certains composés, aucun ne se distingue clairement comme matériau idéal pour la réfrigération magnétique.

Au cours de la dernière décennie, l'intérêt pour les matériaux magnétocaloriques amorphes à base de gadolinium s'est accru, par la nécessité de réduire la quantité de gadolinium entrant dans la composition des matériaux réfrigérants par rapport à celui du gadolinium pur, d'une part, et par les nombreux avantages présentés, d'autre part. En effet, le désordre structural de ces alliages induit une transition magnétique très élargie qui permet d'améliorer leur capacité de réfrigération. Ils présentent également une faible résistivité électrique et une excellente tenue mécanique au cours d'un cycle d'aimantation et de désaimantation. Les propriétés magnétocaloriques des verres métalliques à base de gadolinium font ainsi l'objet d'un nombre croissant de publications.

Le chapitre deux de ces travaux de thèse a pour ambition de dépasser le simple calcul de l'EMC d'alliages de compositions différentes. Il porte, en premier lieu, sur l'étude de l'influence de l'élément p (X) sur la structure des alliages dans la série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ ($X = Al, Ga, In$). Dans un second temps, il présente la relation entre l'élément M et les propriétés magnétiques et magnétocaloriques dans la série de verres métalliques $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$).

La première étude a permis de s'assurer que l'influence de l'élément p dans la série d'alliages $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ est essentiellement structural et de définir le système $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ (où In est alors fixé comme troisième élément) comme modèle pour l'étude de la substitution de l'élément de transition (M). La seconde partie du chapitre 2 montre la très forte influence de l'élément M , tant sur la nature de la transition magnétique, que sur les propriétés magnétocaloriques des verres métalliques $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, avec notamment la mise en évidence et la caractérisation d'un comportement de type « cluster glass » pour $M = Mn$.

Le chapitre 3 présente les travaux relatifs aux systèmes ternaires R - M - Si ($R = Nd, Gd, Tb$ et $M = Co, Ni$). Ils succèdent aux travaux de thèse menés par Sophie Tencé dans ces mêmes systèmes, qui ont montré que les composés magnétocaloriques $R_6M_{1,67}Si_3$ ($R = Ce, Nd, Gd, Tb$ et $M = Co, Ni$) et leurs dérivés offrent une grande diversité des comportements magnétiques et un effet magnétocalorique très intéressant, proche de la température ambiante dans le cas de $Gd_6Co_{1,67}Si_3$. Les systèmes R - M - Si ouvrent ainsi différents axes de recherche : à caractères fondamentaux en ce qui concerne les composés avec R étant Nd ou Tb et plutôt tournés vers l'application lorsque la terre rare utilisée est le gadolinium.

Le chapitre 3 se décline en trois parties. La première décrit les conditions de synthèse parfois très délicates et les propriétés structurales des siliciures R_5MSi_2 , Gd_5Si_3 et du composé à domaine d'existence $Gd_3Co_{2,5 \pm x}Si_{1,5 \pm y}$. La seconde partie présente les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de Gd_5CoSi_2 et montre l'intéressante variation adiabatique de température de ce siliciure ternaire. Le troisième volet de ce chapitre décrit les propriétés magnétiques des siliciures Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 ainsi que l'effet magnétocalorique de ce dernier, et la détermination de la structure magnétique de Nd_5CoSi_2 à partir de mesures issues de la diffraction neutronique. L'ensemble de ce chapitre 3 met en évidence la richesse des comportements magnétiques dans le système R - M - Si , selon la nature de la terre rare et parfois du métal de transition.

Ces travaux ont mené à la réaction de publications auxquelles le lecteur pourra se référer :

“Magnetic and magnetocaloric properties of the ternary Gd-based metallic glasses $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, with $X = Al, Ga, In$ ”, C. Mayer, B. Chevalier, S. Gorsse, *J. Alloys Compd.* 507 (2010) 370-375.

“Tunable magnetocaloric effect in Gd-based glassy ribbons”, C. Mayer, S. Gorsse, G. Ballon, V. Franco, R. Caballero-Flores, B. Chevalier, *J. Appl. Phys.*, *acceptée*.

“Magnetocaloric effect in $Tb_{60}Ni_{30}Al_{10}$ glass: A material that can either heat or cool upon magnetization”, S. Gorsse, C. Mayer, B. Chevalier, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033914.

“The new ternary silicide Gd_5CoSi_2 : Structural, magnetic and magnetocaloric properties”, C. Mayer, E. Gaudin, S. Gorsse, B. Chevalier, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 325-330.

“Magnetic structure of the new ternary silicide Nd_5CoSi_2 ”, C. Mayer, G. André, F. Porcher, S. Gorsse, B. Chevalier, *à soumettre*.

**Quelques rappels sur la réfrigération
magnétique et les matériaux
magnétocaloriques**

“The adiabatic demagnetization method of producing low temperatures was an unexpected by-product of our interest in the third law of thermodynamics. [...] By means of appropriate thermodynamic equations it was possible to calculate the change of entropy when a magnetic field is applied. I was greatly surprised to find, that the application of a magnetic field removes a large amount of entropy from this substance, at a temperature so low that it had been thought that there was practically no entropy left to remove.”

Discours de réception du prix Nobel de Chimie par William Giaque
le 12 décembre 1949 [1].

Ce chapitre montre, dans un premier temps, comment il est possible d’exploiter l’effet magnétocalorique pour refroidir un milieu donné, par la conception de dispositifs performants fonctionnant sur le principe de la réfrigération magnétique. Celle-ci se base sur des cycles d’aimantation et de désaimantation imposés au matériau magnétique. Les bases thermodynamiques de l’effet magnétocalorique sont ensuite détaillées ainsi que les différentes techniques existantes pour le mesurer.

Cette description de l’effet magnétocalorique permet de déterminer des critères de sélection pertinents des matériaux. Enfin, un état de l’art non exhaustif des grandes familles de matériaux réfrigérants est dressé à partir de données recueillies dans la littérature. L’intérêt de nos travaux et leur positionnement vis-à-vis des matériaux existants viennent clore ce chapitre.

1.1. La réfrigération magnétique

1.1.1. Découverte de l’effet magnétocalorique

L’effet magnétocalorique, découvert par Emil Warburg en 1881 avec le fer pur [2], se manifeste par la variation réversible de la température d’un matériau magnétique sous l’action d’un champ magnétique externe.

Dans les années 1926-1927, cette idée d’utiliser la désaimantation adiabatique pour atteindre de très basses températures a été proposée, indépendamment par Debye [3] et Giaque [4]. Ce procédé fut mis en œuvre quelques années plus tard pour la première fois, en

1933, par Giaque et MacDougall qui atteignirent la température de 0,25 K à partir de 1,5 K avec le sulfate de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ [5]. Ce travail contribua d'ailleurs à ce que Giaque obtienne le prix Nobel de chimie en 1949. Aujourd'hui, la principale application envisagée de l'effet magnétocalorique est la réfrigération magnétique. Elle mobilise des composés magnétiques et des fluides permettant l'échange thermique qui ne sont pas néfastes vis-à-vis de l'effet de serre et est, à ce titre, considérée comme une technologie écologique.

Cet effet est toutefois assez faible et il est nécessaire de l'exacerber afin de l'appliquer efficacement pour la réfrigération magnétique. Cela requiert la mise en œuvre de cycles d'aimantation/désaimantation du matériau magnétocalorique.

1.1.2. Les principaux cycles de réfrigération magnétique

Pour produire du froid, il est possible de remplacer les systèmes conventionnels basés sur des cycles de compression-décompression d'un gaz frigorigère par d'autres mettant en jeu des cycles d'aimantation-désaimantation de matériaux magnétocaloriques.

Plusieurs types de cycles sont applicables à la réfrigération magnétique, il s'agit des cycles de Carnot, de Stirling, d'Ericsson ou de Brayton. Parmi eux, seuls les cycles d'Ericsson et de Brayton peuvent être utilisés autour de la température ambiante car ils impliquent l'utilisation d'un régénérateur permettant d'atteindre une forte différence de température et sont faciles à mettre en œuvre [6]. Ils sont décrits à la Figure 1.1.

1.1.2.1. Le cycle magnétique d'Ericsson

Le cycle d'Ericsson est constitué de deux processus isothermes (température constante) alternés avec deux processus isochamps (champ magnétique constant). Il s'accompagne d'un mouvement d'oscillation de la position du fluide vis-à-vis du matériau magnétocalorique et de l'aimant, ce qui permet l'instauration d'un gradient de température. La Figure 1.1(a) décrit les différentes étapes thermodynamiques à partir des courbes de variation de l'entropie $S(T, H)$:

- Aimantation isotherme (A→B) : le champ magnétique passe de H_0 à H_1 ($H_1 > H_0$), le matériau réfrigérant cède la quantité de chaleur $Q_{AB} = T_1(S_A - S_B)$ au fluide calorifique.
- Refroidissement isochamp (B→C) : à champ magnétique constant (H_1), le matériau magnétocalorique et l'aimant sont déplacés vers la source froide, la quantité de chaleur

$Q_{BC} = \int_{S_B}^{S_C} TdS$ est alors transférée du matériau réfrigérant vers le fluide. Un gradient de température est ainsi instauré dans le régénérateur (fluide).

- Désaimantation isotherme (C→D) : le champ magnétique diminue de H_1 à H_0 , le matériau réfrigérant absorbe la quantité de chaleur $Q_{CD} = T_0(S_D - S_C)$ du fluide régénérateur.

- Réchauffement isochamp (D→A) : à champ magnétique constant (H_0), le matériau magnétique et l'aimant sont déplacés vers la source chaude, la quantité de chaleur

$Q_{DA} = \int_{S_D}^{S_A} TdS$ est alors absorbée par le matériau réfrigérant.

Pour qu'un cycle d'Ericsson possède l'efficacité du cycle de Carnot correspondant (deux étapes isothermes alternées avec deux étapes adiabatiques), les quantités de chaleur Q_{BC} et Q_{DA} échangées au cours des processus isochamps doivent être égales. Ainsi, un cycle d'Ericsson idéal est obtenu lorsque les courbes $S(T)$ sont parallèles. Cela implique que la variation d'entropie liée à la variation de champ magnétique soit constante.

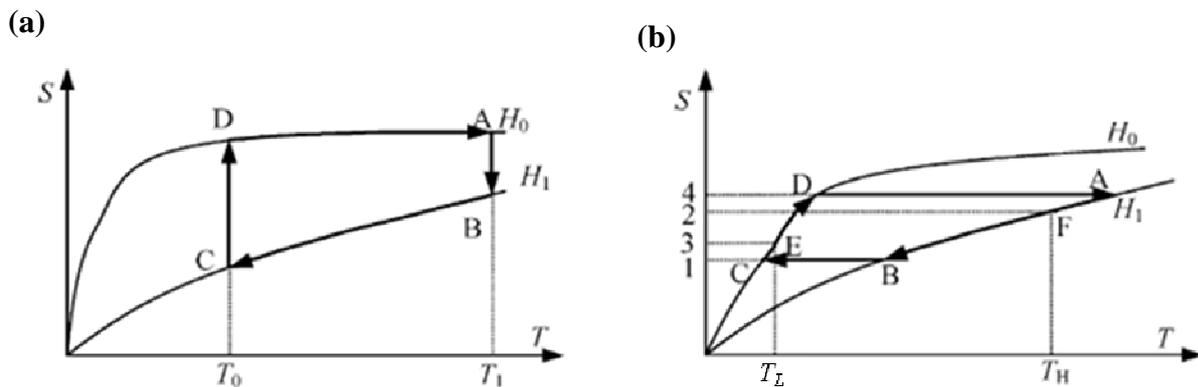


Figure 1.1 – Cycles de réfrigération magnétique d'Ericsson (a) et de Brayton (b).

1.1.2.2. Le cycle magnétique de Brayton

Un appareil de réfrigération basé sur le cycle de Brayton opère entre deux étapes isochamps et deux étapes adiabatiques (entropie totale constante). Le matériau réfrigérant est cyclé entre les champs magnétiques H_0 et H_1 ($H_1 > H_0$) et les températures des sources haute et basse, respectivement, T_H et T_L . Durant le refroidissement isochamp (A→B), à champ magnétique H_1 constant, le matériau réfrigérant cède la chaleur comprise dans l'aire du polygone AB14 (Figure 1.1(b)). Durant la phase de réchauffement isochamp (C→D), à champ magnétique H_0 constant, celui-ci absorbe la chaleur comprise dans l'aire de DC14. Aucun

transfert de chaleur n'a lieu entre le matériau réfrigérant et le fluide durant les phases d'aimantation ($D \rightarrow A$) et de désaimantation ($B \rightarrow C$) adiabatiques.

Le cycle de Brayton est également optimal pour des courbes $S(T)$ parallèles.

1.1.3. Bref historique de la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante

Bien que l'effet magnéto-calorique ait été exploité pour refroidir des matériaux, par de nombreux scientifiques depuis 1881, pour des applications à très basse température (en dessous de 20 K), la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante a été plus tardive. Les problèmes liés, d'une part, à la génération de champs magnétiques intenses et, d'autre part, à la forte chaleur spécifique des matériaux magnéto-caloriques à de telles températures ont extrêmement compliqué le développement de systèmes de production magnétique de froid fonctionnant autour de l'ambiante.

Ce sont les travaux menés par Brown en 1976 [7] qui marquent le point de départ de la réfrigération magnétique à des températures proches de l'ambiante, développée par la suite par de nombreuses équipes de recherche. Ces travaux montrent qu'il est notamment possible de s'affranchir des effets néfastes liés à la forte chaleur spécifique des matériaux, par l'instauration d'un gradient de température dans le fluide régénérateur. Avant cela, la conception de dispositifs réfrigérants à ces températures était orientée vers l'utilisation de « ferrofluides » (suspensions colloïdales de particules ferromagnétiques). La faible concentration en particules magnétiques dans de telles suspensions et les problèmes de transfert de chaleur inhérents à cette technique ont conduit à la recherche de nouveaux systèmes.

1.1.3.1. Le système de Brown [7]

L'appareil développé par Brown en 1976 (Figure 1.2) est basé sur un cycle de type Ericsson. Le champ magnétique alternatif de 7 T est généré par un aimant supraconducteur. Le matériau magnétique immergé dans le fluide régénérateur est constitué d'une mole de Gd sous la forme de plaques d'un millimètre d'épaisseur séparées par des intervalles d'un millimètre également, permettant au fluide de circuler entre elles. Enfin, le fluide régénérateur est un mélange de 80 % d'eau et 20 % d'éthanol.

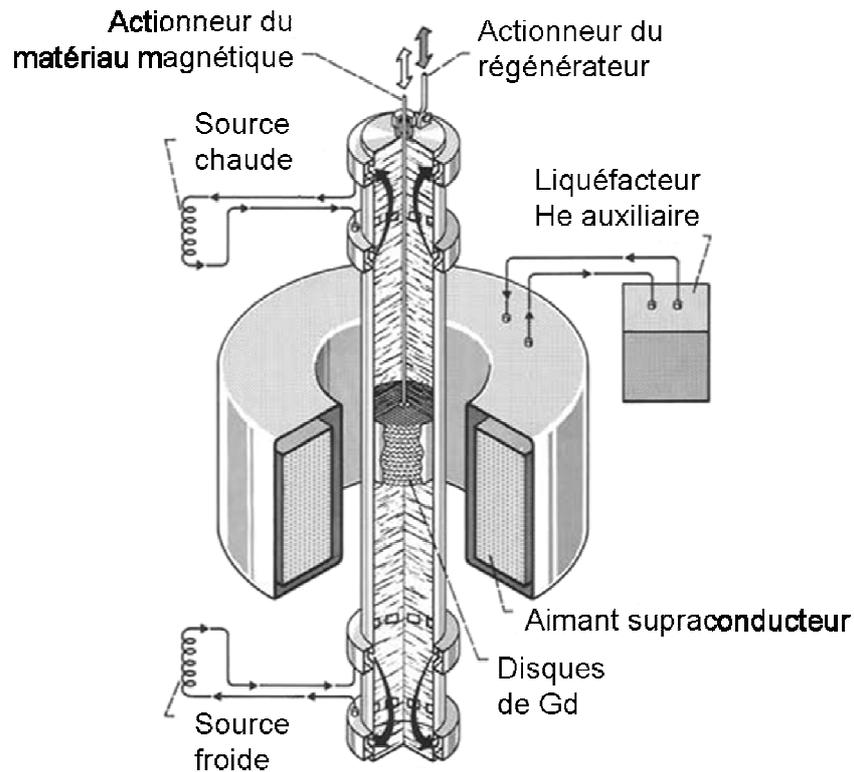


Figure 1.2 – Schéma du système de réfrigération magnétique de Brown (d'après [8])

Le matériau réfrigérant est fixé dans le champ magnétique tandis que le tube contenant le fluide calorifique oscille de bas en haut. Le champ magnétique est appliqué et supprimé selon un rythme permettant d'effectuer les étapes d'un cycle d'aimantation/désaimantation de type Ericsson.

Ce dispositif a permis d'atteindre une différence de température maximale de 47 K entre la source froide ($T_{fr} = 272$ K) et la source chaude ($T_{ch} = 319$ K) après 50 cycles, ce qui a constitué un vrai record pour l'époque. Cependant, dans un tel système, les étapes de désaimantation et d'aimantation divergent peu à peu du processus isotherme d'un cycle d'Ericsson idéal et la différence de température augmente lentement au grès des cycles. De plus, ce système ne pouvant fonctionner qu'à faible fréquence, il est encore plus difficile d'entretenir un fort gradient de température sur de longues durées.

1.1.3.2. Le système de Steyert

Suite aux travaux de Brown, le concept de régénérateur magnétique actif (AMR pour Active Magnetic Regenerator) dans les appareils de réfrigération facilitant les transferts de

chaleur a été introduit par Steyert [9]. Celui-ci a élaboré un dispositif alternatif à réfrigérant rotatif basé sur le cycle de Brayton (Figure 1.3).

Dans ce système, le matériau réfrigérant poreux est en forme d'anneau. Celui-ci tourne à travers des zones de champ magnétique élevé et de champ magnétique faible.

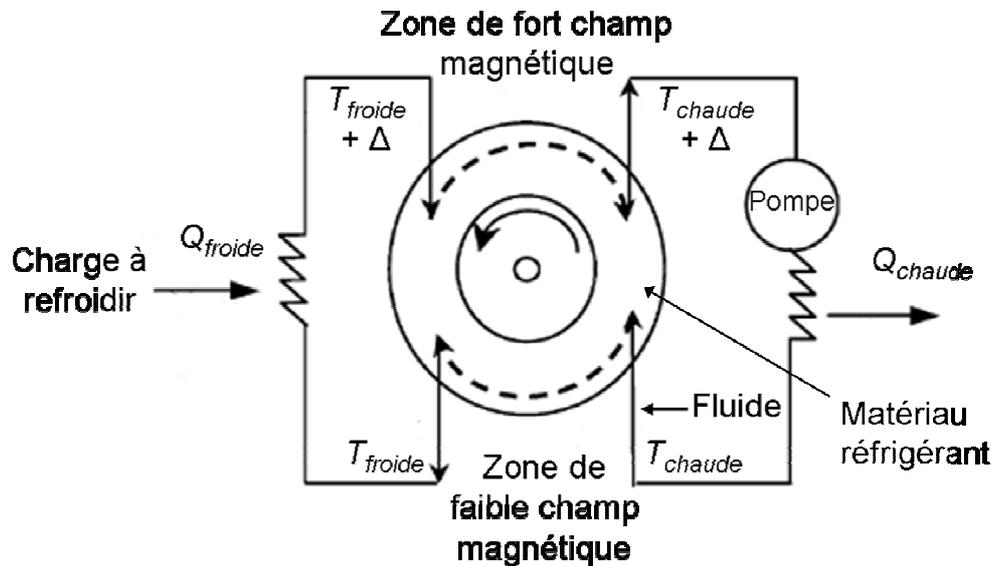


Figure 1.3 – Schéma de fonctionnement du système de réfrigération magnétique de Steyert (d'après [6]).

Le fluide calorifique entre dans la roue à la température T_{chaude} et en ressort à T_{froide} après avoir cédé sa chaleur à la partie du réfrigérant situé dans la zone de faible champ magnétique. Après avoir reçu la chaleur de la charge à refroidir Q_{froide} , il entre à nouveau dans la roue à la température $T_{froide} + \Delta$ puis en ressort à nouveau à la température $T_{chaude} + \Delta$ après avoir récupéré la chaleur de la partie du réfrigérant qui se situe dans la zone de fort champ magnétique. Enfin, le fluide cède la chaleur Q_{chaude} à la source chaude pour compléter le cycle.

Ce cycle à régénération a, par la suite, été développé par Barclay et Steyert [10, 11] pour aboutir aux cycles actuellement utilisés.

1.1.3.3. Le système de Kirol

Le cycle à régénération n'a pas été la seule voie explorée, d'autres prototypes de réfrigération à la température ambiante, basés sur des systèmes différents ont été élaborés en

parallèle. Ainsi, par exemple, en 1988, Kirol et Dacus [12] ont construit et testé un appareil fonctionnant sur le principe d'une machine tournante et d'un cycle de type Ericsson (Figure 1.3).

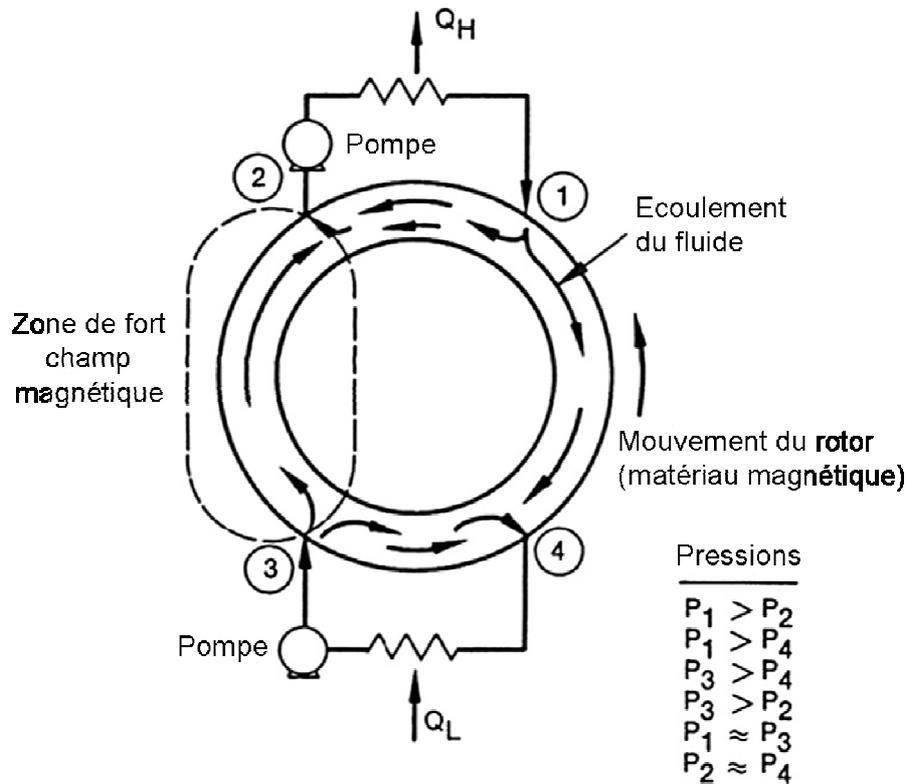


Figure 1.3 – Schéma de fonctionnement du système de réfrigération magnétique de Kirol (d'après [8]).

Le champ magnétique d'une valeur maximale de 0,9 T dans l'entrefer est généré par un aimant permanent NdFeB. Le matériau réfrigérant a la forme d'un rotor constitué de 125 disques plats de Gd faiblement espacés les uns des autres, qui sont liés ensemble par une résine époxy. Les orifices d'écoulement du fluide calorifique (eau) sont positionnés sur les bords de l'aimant de manière à ce que celui-ci puisse s'écouler à travers les zones de variation du champ magnétique. Au cours d'un tour du rotor, quatre cycles thermodynamiques sont opérés et une variation de température de 11 K est obtenue.

Dans un tel cycle, le fluide dit de « récupération » est en contact thermique avec le matériau réfrigérant uniquement en dehors des phases d'aimantation et désaimantation, contrairement à la régénération. Ces deux chercheurs pensaient que l'élévation de température dans le fluide régénérant (d'un cycle à régénération) diminuait l'efficacité de ce dernier et

qu'en cela la récupération était supérieure à la régénération. Cet appareil s'est, toutefois, montré moins efficace que la technologie régénérative développée par Barclay et Steyert.

Ce n'est réellement qu'au cours des quinze dernières années que l'intérêt pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante s'est développé. Des études théoriques et expérimentales menées principalement aux USA par Gschneidner, Zimm et Pecharsky [13, 14] ont démontré la validité et l'efficacité du procédé dans la fabrication du froid. En 1996, Zimm et son groupe de recherche ont développé un dispositif à réfrigération magnétique active basé sur le cycle de Brayton produisant entre 500 et 600 W de puissance froide sous un champ de 5 T [14] et approchant ainsi 60 % de l'efficacité du cycle de Carnot [6].

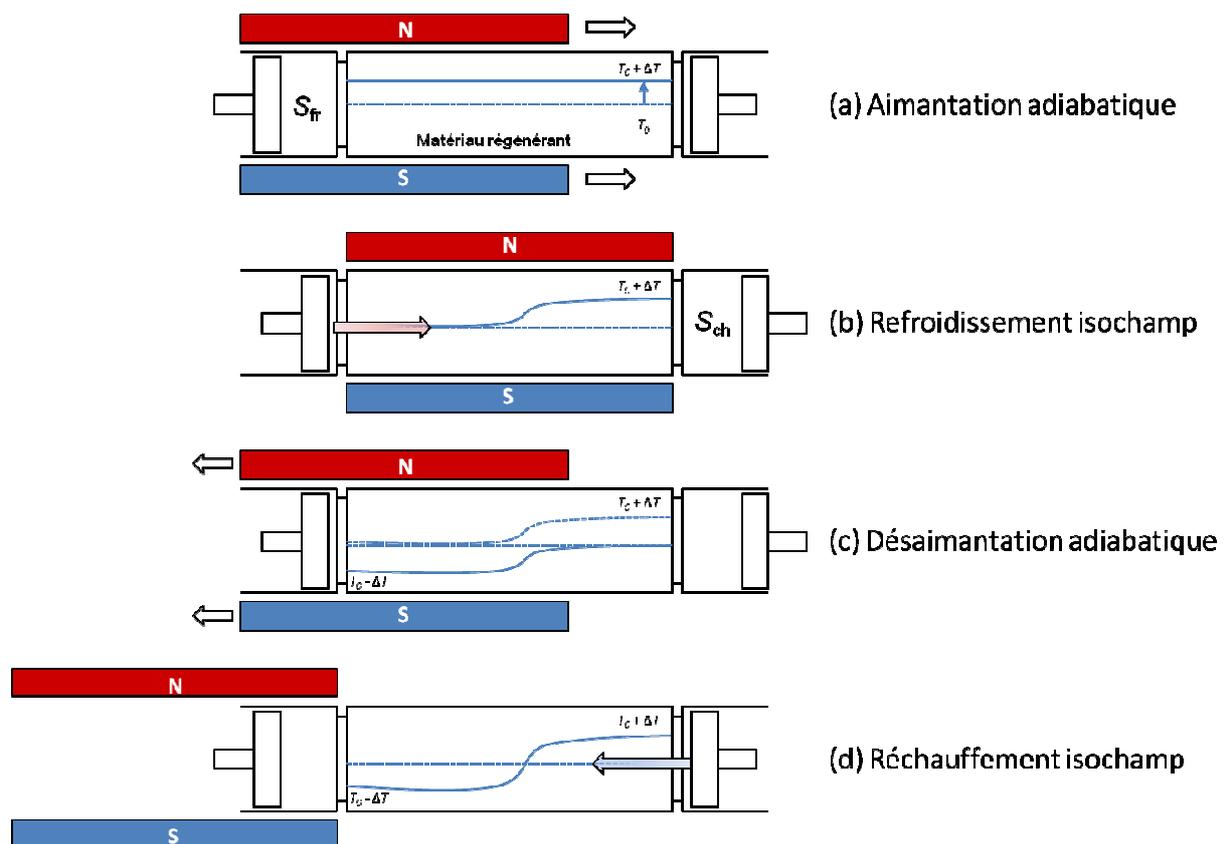


Figure 1.4 – Représentation du cycle AMRR et du profil de température le long du matériau réfrigérant.

1.1.4. L'aboutissement : le cycle de réfrigération magnétique active à régénération

C'est grâce à l'utilisation de cycles de réfrigération magnétique active à régénération (AMRR pour Active Magnetic Regenerative Refrigeration) que la réfrigération magnétique est aujourd'hui considérée comme une technologie potentiellement viable. En effet, ce cycle permet d'exploiter au mieux l'effet magnéto-calorique afin d'obtenir des écarts de températures élevés entre la source chaude et la source froide d'un système de production de froid. Le premier cycle AMRR a été décrit en 1983 par J. A. Barclay [11]. Ce dernier a montré qu'il était possible d'atteindre des différences de températures bien supérieures à la variation de température adiabatique du matériau réfrigérant en l'utilisant simultanément comme un régénérateur et comme le composant magnétique actif. Plus tard, en 1992, Chen *et al.* [15] montrèrent que pour la réfrigération magnétique aux températures proches de l'ambiante, un cycle de régénération est plus efficace que les cycles d'Ericsson.

Dans un système de réfrigération magnétique, la régénération permet à la chaleur rejetée par le réseau dans une étape du cycle d'être restaurée et redonnée au réseau dans une autre étape du même cycle.

Le principe de fonctionnement d'un cycle AMRR est présenté à la Figure 1.4. On considère que le matériau réfrigérant a un profil de température initial quasiment linéaire entre les deux sources chaude et froide. Les quatre étapes de ce cycle sont les suivantes :

- Aimantation adiabatique (a) : la température de l'ensemble du régénérateur augmente.
- Refroidissement isochamp (b) : le fluide caloporteur s'écoule de la source froide à la température T_F vers la source chaude à T_C , et évacue la chaleur du matériau réfrigérant. Un gradient thermique est alors créé dans le régénérateur.
- Désaimantation adiabatique (c) : l'ensemble du matériau réfrigérant voit sa température diminuer uniformément.
- Réchauffement isochamp (d) : à champ nul, le fluide circule de la source chaude vers la source froide. Il fournit de la chaleur au matériau réfrigérant et en absorbe du côté de la source froide. Le gradient thermique est alors amplifié.

Un système basé sur le cycle AMRR est généralement constitué d'un matériau magnéto-calorique régénérant qui peut être un lit poreux ou une superposition de plaques séparées de manière à permettre l'écoulement du fluide calorifique à travers le matériau. En

passant à travers celui-ci, le fluide transporte la chaleur à partir et vers des échangeurs thermiques externes.

Le matériau réfrigérant agit bien lui-même comme régénérant. Chaque plaque subit un unique cycle de Brayton et l'ensemble est soumis à un cycle de Brayton en cascade. Ainsi l'écart en température d'un cycle AMRR peut fortement dépasser la variation de température adiabatique du matériau utilisé. De plus, le régénérateur peut être formé de plusieurs couches de matériaux magnétocaloriques ou constitué d'un matériau composite afin d'élargir la plage de variation de température et rendre le système encore plus performant [16 - 18].

Les prototypes développés par la suite, notamment par Zimm *et al.* [8] intègrent tous ce concept de cycle AMRR.

Bien qu'il n'existe pas encore à ce jour d'appareils de réfrigération magnétique commerciaux, la recherche de nouveaux matériaux magnétocaloriques et l'amélioration du cycle AMRR restent des sujets très étudiés car cette technique de réfrigération possède plusieurs avantages majeurs par rapport à la réfrigération classique [19]. Aucun gaz polluant atmosphérique tel que les HCFC n'est employé et elle permet la réalisation d'unités réfrigérantes plus compactes du fait de l'utilisation de matériaux uniquement solides.

De plus, il a été montré que l'efficacité de réfrigérateurs magnétiques utilisant du gadolinium atteint 60 % de la limite théorique [14], contre environ 45 % avec les meilleurs réfrigérateurs basés sur la compression/dilatation d'un gaz, ce qui constitue un gain d'énergie considérable.

1.2. Les principes thermodynamiques de l'effet magnétocalorique

Afin de déterminer l'origine thermodynamique de l'effet magnétocalorique dans un matériau solide, il est nécessaire de connaître son entropie totale sous l'action d'un champ magnétique externe. L'entropie totale d'un matériau magnétique se décompose en quatre contributions : une première contribution d'origine électronique (S_{el}), une seconde liée au réseau cristallin (S_{lat}), une troisième relative à l'ordre magnétique du matériau (S_m) et une quatrième provenant des noyaux atomiques (S_{nuc}). Cette dernière S_{nuc} peut, d'ores et déjà, être

négligée car elle ne devient importante qu'à très faible température. Une bonne approximation de l'entropie totale d'un solide peut alors s'exprimer ainsi :

$$S(T, H, P) = S_{el}(T, H, P) + S_{lat}(T, H, P) + S_m(T, H, P) \quad (1.1)$$

En toute rigueur, les trois contributions S_{lat} , S_{el} et S_m dépendent de la température, du champ magnétique et de la pression. Toutefois, l'ensemble des phénomènes mis en jeu ont lieu à pression constante et S_{lat} et S_{el} sont souvent indépendantes du champ magnétique appliqué, ainsi pour un champ magnétique variant de H_1 à H_2 :

$$\begin{aligned} \Delta S(T, H, P)_{T, \Delta H, P} &= [S(T, H_2, P) - S(T, H_1, P)]_{T, P} \\ &= [S_m(T, H_2, P) - S_m(T, H_1, P)] = \Delta S_m(T, H, P)_{T, \Delta H, P} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Pour un champ magnétique donné, l'entropie totale d'un matériau ferromagnétique augmente avec la température. De même, pour une température donnée, son entropie totale diminue avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. La Figure 1.5 montre l'évolution schématique de l'entropie totale (S) d'un matériau ferromagnétique, en fonction de la température, pour deux valeurs de champ magnétique appliqué H_1 et H_2 avec $H_2 > H_1$. Sur cette figure apparaissent également les grandeurs magnéto-caloriques $\Delta S_m(T_i)$ et $\Delta T_{ad}(T_i)$ permettant la discussion qualitative suivante.

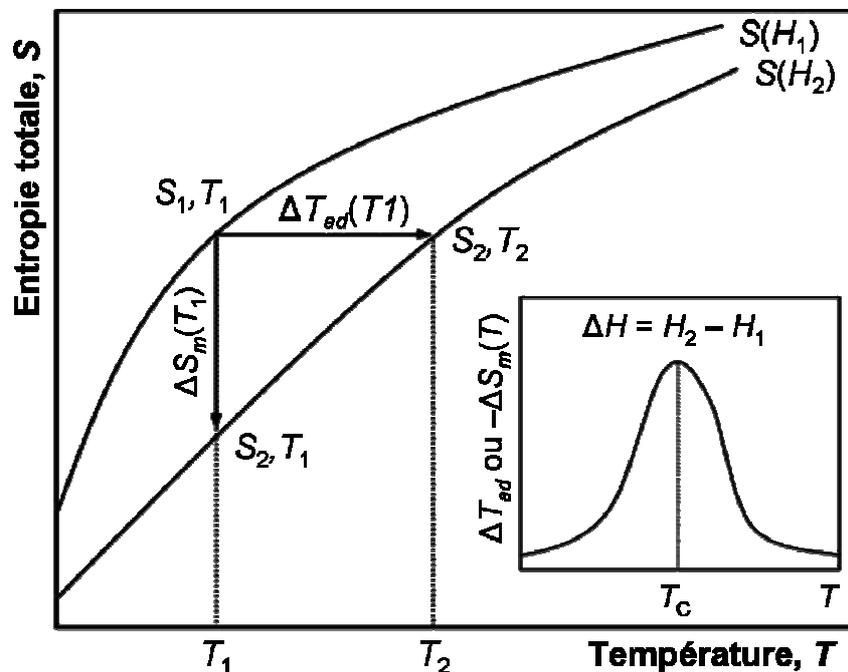


Figure 1.5 – Schéma de principe de l'effet magnéto-calorique pour un matériau ferromagnétique, pour deux champs magnétiques externes appliqués H_1 et H_2 avec $H_2 > H_1$. L'encart montre la variation thermique de l'EMC typique d'un matériau ferromagnétique.

La variation isotherme d'entropie magnétique ΔS_m est obtenue en faisant la différence entre les valeurs d'entropie de l'état final et de l'état initial de tout processus isotherme. Par exemple, pour le processus isotherme visible sur la Figure 1.5, la variation d'entropie est $\Delta S_m = S_2 - S_1 < 0$ puisque $S_1 > S_2$.

La variation d'entropie isotherme, lors de la variation de champ magnétique depuis H_1 vers H_2 est déterminée par :

$$\Delta S_m(T, H_2 - H_1, P) = S(T, H_2, P) - S(T, H_1, P) \quad (1.3)$$

La variation adiabatique de température ΔT_{ad} est obtenue en faisant la différence entre la température de l'état final et celle de l'état initial de tout processus adiabatique (entropie constante). Lors de l'augmentation du champ magnétique de H_1 à H_2 , la variation de température est positive ($\Delta T_{ad} > 0$) et le matériau s'échauffe. Si le champ magnétique est adiabatiquement retiré, selon le processus inverse, la variation de température est négative et le matériau refroidit. La variation adiabatique de température, lors de la variation de champ magnétique depuis H_1 vers H_2 est déterminée par :

$$\Delta T_{ad}(T, H_2 - H_1, P) = T_2(H_2) - T_1(H_1), \quad (1.4)$$

sous la condition adiabatique $S(T_2, H_2, P) = S(T_1, H_1, P)$.

Dans la discussion précédente, les grandeurs magnétocaloriques ΔS_m et ΔT_{ad} étaient exprimées en fonction de l'évolution de l'entropie totale S en fonction de la température. Elles peuvent également être déterminées indirectement par l'utilisation de mesures d'aimantation.

La variation isobare et isotherme de ΔS_m peut être reliée à l'aimantation M , au champ magnétique externe H et à la température T par l'une des relations de Maxwell [20] :

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

qui devient, après intégration entre H_1 et H_2 :

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H} = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.6)$$

De plus, le second principe de la thermodynamique pour une transformation réversible nous donne :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C_p(T, H)}{T}\right)_H \quad (1.7)$$

$C_p(T, H)$ étant la chaleur spécifique à pression constante. L'intégration de l'équation (1.7) mène alors à la variation adiabatique de température ΔT_{ad} suivante :

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = -\mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_p(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad (1.8)$$

La variation d'entropie magnétique ΔS_m peut également se déduire directement de mesures de C_p sous différents champs magnétiques externes avec la formule (1.7) :

$$\begin{aligned} \Delta S_m(T)_{\Delta H} &= S(T, H_2) - S(T, H_1) \\ &= \int_0^T \frac{C_p(T', H_2)}{T'} dT' - \int_0^T \frac{C_p(T', H_1)}{T'} dT' = \int_0^T \frac{C_p(T', H_2) - C_p(T', H_1)}{T'} dT'. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Les relations ci-dessus sont applicables à des transitions magnétiques du second ordre et les transitions du premier ordre peuvent, dans bien des cas, être traitées de la même façon. Toutefois, lorsqu'une transition du premier ordre est discontinue à $T = T_c$, les rapports $|\partial M / \partial T|$ et $T / C_{p,H}$ ne sont plus définis. Il est alors nécessaire de séparer la discussion en deux domaines : les domaines de température et de champ magnétique proches de la transition et ceux éloignés. Aux températures éloignées de la zone de transition, l'aimantation est une fonction continue de la température et du champ et les équations sont identiques à celles d'une transition du second ordre.

Dans la région de températures et de champs magnétiques proches de la transition, il a été montré [21] qu'une petite variation d'entropie δS peut s'écrire selon la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\delta S(T, H_c) \cong -\frac{1}{2} \delta M(T, H_c) \left(\frac{dH_c}{dT_c}\right), \quad (1.10)$$

où δM est une petite variation d'aimantation, T_c , la température de transition de phase et H_c , le champ critique associé à la transition.

En introduisant $\delta\mathcal{S}(T, H_C)$ donné par la relation (1.10) dans la relation de Maxwell (1.5), la variation isotherme d'entropie magnétique dans la région proche de transition de phase du 1^{er} ordre peut être déterminée par :

$$\left(\Delta S_m^{1^{er} \text{ ordre}}\right)_{proche}(T, \Delta H) \cong \int_{H_1}^{H_C} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH + \int_{H_C+\delta H}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH - \frac{1}{2} \left(\frac{dH_C}{dT_C}\right) \delta M(T, H_C). \quad (1.11)$$

Le troisième terme de cette équation, impliquant la petite variation d'aimantation δM autour de T_C , est utilisé pour calculer la contribution dans l'intervalle de champ magnétique entre H_C et $H_C + \delta H$.

1.3. Détermination de l'effet magnéto-calorique

L'effet magnéto-calorique peut être mesuré directement ou calculé indirectement à l'aide de mesures de chaleur spécifique et/ou d'aimantation. Les techniques directes impliquent systématiquement la mesure des températures T_1 et T_2 de l'échantillon, dans les champs magnétiques H_1 et H_2 , les indices 1 et 2 désignant respectivement les états initial et final. Généralement, lors d'une aimantation, le champ magnétique initial est nul. Pour un processus totalement réversible, l'EMC peut également être mesuré lors d'une désaimantation, dans ce cas $H_2 = 0$. $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ est alors obtenu par la différence entre T_2 et T_1 , avec $\Delta H = H_2 - H_1$.

Les techniques indirectes permettent :

- (i) le calcul de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ et $\Delta S_m(T)_{\Delta H}$ à partir des mesures de $C_p(T)$ dans les champs magnétiques H_1 et H_2 .
- (ii) le calcul de $\Delta S_m(T)_{\Delta H}$ à partir des mesures d'isothermes $M(H)_T$ entre H_1 et H_2 , à différentes températures. Il est ensuite possible d'obtenir $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ lorsqu'on dispose d'une mesure de $C_p(T)$ à champ magnétique constant H_1 ou H_2 .

Les techniques déclinées ci-dessus possèdent chacune des limitations inhérentes aux mesures expérimentales mises en œuvre qui présentent diverses sources d'inexactitudes.

1.3.1. Mesures directes de ΔT_{ad}

Cette technique consistant à mesurer directement à l'aide d'un thermocouple, la variation de température de l'échantillon soumis à une variation de champ magnétique nécessite le respect des conditions adiabatiques. Il faut donc que le système soit suffisamment bien isolé thermiquement. Ceci étant assez facilement réalisable, la plus importante erreur de mesure inhérente à ce procédé intervient pour des matériaux dont la transition magnétique est dépendante du temps car ce type de mesure est souvent effectué dans des appareils produisant des champs magnétiques variant très rapidement. Les conditions d'équilibre ne sont alors plus assurées et la valeur de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ ainsi obtenue est systématiquement sous-estimée. Cela peut aboutir à des erreurs de mesure assez importantes, de 20 à 30 % [22] mais elles sont généralement estimées à 5 - 10 % dans la littérature [18].

1.3.2. Détermination indirecte de ΔS_m par des mesures d'aimantation

La variation d'entropie magnétique $\Delta S_m(T)$ est reliée à l'aimantation du matériau par la relation (1.6) et peut être calculée, pour toute température T , en intégrant cette équation à l'aide de mesures expérimentales isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique (Figure 1.6). L'intégration de l'équation (1.6) par la méthode simple des trapèzes conduit à la relation discrétisée de la variation d'entropie magnétique $\Delta S_m(T = T_{moy})_{\Delta H}$ suivante :

$$\Delta S_m(T_{moy})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} \left(\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right). \quad (1.12)$$

Avec $T_{moy} = (T_i + T_{i+1})/2$, n , le nombre de points espacés de δH pour chaque isotherme, $\delta T = T_u - T_l$ représente l'écart en température entre isothermes successives et $\delta M_k = M(T_u)_k - M(T_l)_k$ est la différence d'aimantation entre deux isothermes successives à un champ donné (k fixé). Enfin, T_{moy} est la moyenne des températures entre deux isothermes successives.

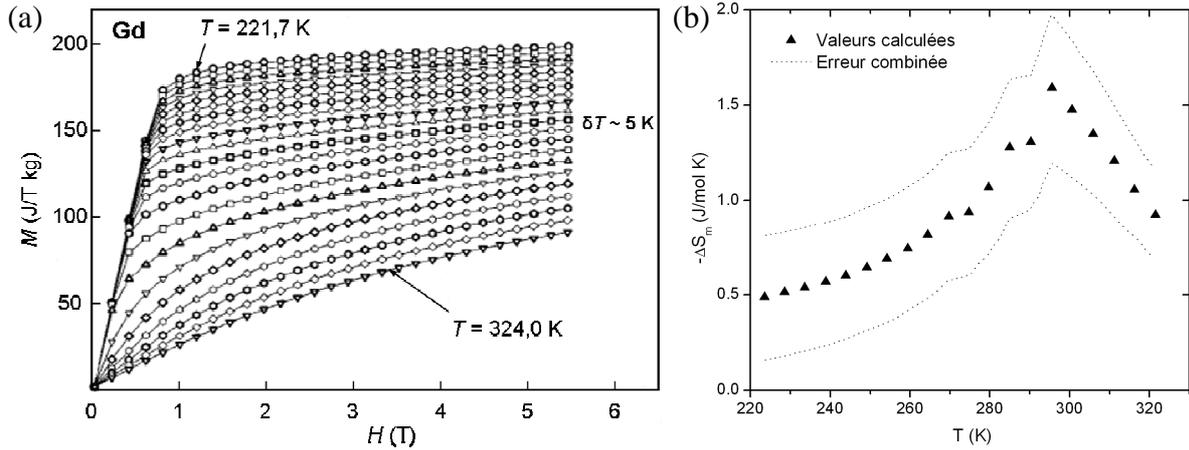


Figure 1.6 – Mesures d'aimantation isotherme $M(H)$ d'un monocristal de Gd dans la direction $[001]$ par pas de $0,2 T$ entre 0 et $5 T$ (a) et dépendance en température de $-\Delta S_m$ pour une variation de champ magnétique de $5 T$ du même monocristal de Gd calculée par la méthode indirecte des mesures de $M(H)$ (b). Les pointillés en (b) représentent les limites de l'erreur combinée effectuée sur ce calcul (d'après [23]).

Le calcul de $\Delta S_m(T_{moy})$ par la relation (1.12) induit une incertitude $\sigma|\Delta S_m(T_{moy})_{\Delta H}|$ (Figure 1.6(b)) qui peut être exprimée de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 & \sigma|\Delta S_m(T_{moy})_{\Delta H}| \\
 &= \frac{1}{2|\delta T|} \left\{ |\delta H| \times \left(\sigma M_1 + \sum_{k=2}^{n-1} \sigma M_k + \sigma M_n \right) \right. \\
 & \quad + \left(|\delta M_1| \sigma H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} (|\delta M_k| \sigma H_k) + |\delta M_n| \sigma H_n \right) \\
 & \quad \left. + 2|\Delta S_m(T_{moy})_{\Delta H}| \times (\sigma T_u + \sigma T_l) \right\}, \quad (1.13)
 \end{aligned}$$

avec $\sigma M_k = \sigma M(T_u)_k + \sigma M(T_l)_k$ la somme des erreurs sur les mesures d'aimantation à T_u et T_l dans le champ magnétique H_k . $\sigma H_k = \sigma H(T_u)_k + \sigma H(T_l)_k$ est la somme des erreurs sur le champ magnétique H_k à T_u et T_l , et σT_u et σT_l sont les incertitudes sur les températures T_u et T_l , respectivement. Cette relation (1.13) permet d'anticiper les conséquences des variations de δH et δT sur l'erreur totale, en admettant que les erreurs sur la température, le champ magnétique et l'aimantation soient constantes.

Une variation de δT va affecter les 1^{er} et 3^{ème} termes de l'expression (1.13) alors que le 2^{ème} terme sera inchangé du fait de la variation compensatrice de δM . Ainsi, l'erreur combinée

sur $\Delta S_m(T_{moy})_{\Delta H}$ va augmenter si on diminue la valeur de δT et *vice versa*. Une variation de δH n'aura aucune conséquence sur le 3^{ème} terme et un très faible impact sur le 1^{er} terme de l'expression (1.13) car la diminution de δH sera moyennée par l'augmentation de n , et inversement (puisque ΔH est inchangé). Toutefois, une variation de δH va influencer le 2^{ème} terme du fait de la variation opposée de n . Ainsi l'augmentation de n (diminution de δH) va induire l'augmentation de ce 2^{ème} terme, ce qui augmentera également la valeur de l'erreur combinée. Bien que la relation (1.13) montre un accroissement de l'erreur combinée quand δT et δH diminuent, ces valeurs ne peuvent pas être choisies trop grandes sous peine que l'équation (1.12) de calcul de la variation d'entropie ne soit plus valide.

A l'aide des deux expressions (1.12) et (1.13), Pecharsky et Gschneidner [23] ont calculé $\Delta S_m(T)_{5T}$ et $\sigma|\Delta S_m(T)_{5T}|$ à partir de mesures effectuées sur un monocristal de Gd entre 0 et 5 T, avec $\mu_0\delta H = 0,2$ T et $\delta T = 5$ K (Figure 1.6). Comme le suggèrent Foldeaki, Chahine et Bose [24], ils ont estimé l'erreur sur la mesure du moment magnétique à 0,5 %. La précision absolue sur le champ magnétique, pour des mesures dc, est annoncée par les fabricants de MPMS (i.e. Lake Shore Cryotronics, Quantum Design et Oxford Instruments) à 1 %, avec une stabilité du champ entre 0,0005 et 0,001 T et une uniformité du champ de 0,1 % dans le volume de l'échantillon. Pour simplifier le calcul, l'uniformité du champ magnétique a été choisie comme erreur, donc la précision sur le champ magnétique a été estimée à 0,1 %. L'erreur absolue sur la mesure de température, à champ nul, est donnée par les mêmes fabricants par la valeur la plus élevée entre 0,2 K et 0,5 % de T . La stabilité de la température est annoncée à 0,1 K et l'uniformité de la température est 0,1 K + 0,1 % de T . Pour la température également, l'uniformité a été choisie comme estimation de la précision, donnant l'incertitude $\sigma T = 0,1K + 0,001 \times T$. Les calculs ont montré que l'erreur relative due à l'incertitude sur le moment magnétique augmentait rapidement en dessous de la température d'ordre. Cela s'explique par le fait, qu'en dessous de T_C , l'effet magnétocalorique d'un matériau ferromagnétique diminue tandis que son aimantation garde une valeur absolue très élevée ce qui augmente d'autant plus la valeur de $\sigma M(T, H)$. L'incertitude sur la mesure du champ magnétique appliqué a un impact très faible sur l'erreur combinée relative et est proche d'une augmentation constante au delà de la T_C (cette erreur devient même négligeable si la stabilité du champ magnétique est prise comme erreur au lieu de l'uniformité). Enfin, les erreurs en température apportent une contribution quasiment constante, si l'écart δT est inchangé durant toute l'expérience. Cette contribution est significative et ne peut pas être

négligée. Le calcul montre qu'une incertitude de 0,5 % sur la température induit, au mieux, une erreur de 10 % sur $\Delta S_m(T)_{5T}$ près de la T_C (là où l'EMC est le plus grand), qui augmente assez rapidement en dessous de T_C . Enfin, l'erreur dépend également de ΔH , pour peu que l'on garde un pas δH constant. Celle-ci va diminuer pour une plus faible différence entre H_1 et H_2 due à la diminution de n dans les sommes de l'expression (1.13) et inversement.

1.3.3. Détermination indirecte de ΔS_m et ΔT_{ad} par des mesures de chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique à pression constante $C_p(T)_H$, pour différents champs magnétiques appliqués (Figure 1.7(a)) apportent la caractérisation la plus complète concernant l'EMC des matériaux. En effet, l'entropie totale $S(T, H)$ d'un matériau peut être obtenue à partir des mesures de $C_p(T)_H$ par l'application de la relation (1.7) qui donne la relation discrétisée :

$$S(T_n)_H = C(T_1)_H + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i) + C(T_{i+1})}{T_i + T_{i+1}} \right)_H (T_{i+1} - T_i) \right] \quad (1.14)$$

avec H étant H_1 ou H_2 et n , le nombre de points de mesure de capacité calorifique collectés entre T_1 et T_n . L'entropie à champ nul est négligée dans la relation (1.14), et puisque c'est la même quelque soit H , cela va introduire une erreur faible mais constante dans l'entropie calculée pour chaque champ magnétique. Ce type de mesure comporte une très faible erreur due à la mesure de la température car le capteur de température est placé en contact direct avec l'échantillon.

Une fois que les valeurs d'entropie totale $S(T)_{H_1}$ et $S(T)_{H_2}$ sont établies, le calcul de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ et $\Delta S_m(T)_{\Delta H}$ est immédiat (Figure 1.7(b)). $\Delta S_m(T)_{\Delta H}$ est la différence isotherme, et $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$, la différence isentropique entre $S(T)_{H_2}$ et $S(T)_{H_1}$.

L'effet magnéto-calorique ainsi calculé est entaché d'une très faible erreur mais les mesures de C_p sous champ magnétique peuvent être assez délicates, notamment pour les matériaux ferromagnétiques. En effet, l'application d'un champ magnétique peut entraîner un déplacement de l'échantillon et ainsi détériorer le porte échantillon.

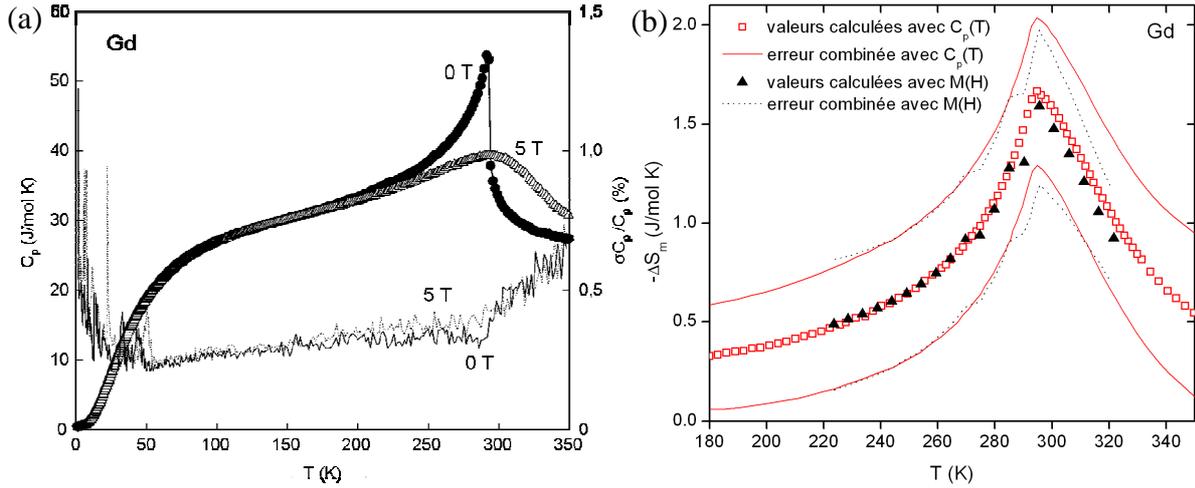


Figure 1.7 – Dépendance en température de la chaleur spécifique d'un monocristal de Gd à 0 et 5 T (a) et variation d'entropie magnétique pour une variation de champ magnétique de 5 T calculée à partir de ces mesures (rouge) (b). La courbe en trait plein rouge représente l'erreur combinée sur les valeurs calculées à partir des mesures de C_p . Ces valeurs et leurs erreurs sont comparées à celles issues des mesures de $M(H)$ représentées en pointillés (d'après [23]).

1.3.4. Détermination indirecte de ΔT_{ad} par des mesures combinées d'aimantation et de chaleur spécifique [23]

L'équation (1.8) permet le calcul de ΔT_{ad} en combinant les mesures d'aimantation isotherme (paragraphe 1.3.2) aux mesures de capacité calorifique $C_p(T, H)$. L'intégration de cette relation, en l'état, n'est pas envisageable car les deux grandeurs $C_p(T, H)$ et $M(T, H)$ varient à des vitesses différentes en fonction de H . Elle n'est pas non plus nécessaire car la seule connaissance de $C_p(T)$ à différents champs magnétiques H suffit pour calculer $\Delta S_m(T)$ et ΔT_{ad} . Cette équation, et donc la combinaison des mesures d'aimantation et de la chaleur spécifique, est en pratique utilisée lorsque l'on veut obtenir une valeur de ΔT_{ad} sans avoir le moyen d'effectuer des mesures de $C_p(T)$ sous champ magnétique, mais seulement à champ nul.

Cette approche simplifiée suppose qu'il est possible de négliger la dépendance de C_p en fonction de H près de T_C , ce qui permet de sortir le terme $T/C_p(T, H)$ de l'intégrale :

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_p(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \cong -\frac{T}{C_p(T, H=0T)} \Delta S_m(T)_{\Delta H} \quad (1.15)$$

Cette approximation est très grossière, voir même erronée car C_p reste dépendante de T et H quelles que soient les conditions. De plus, étant donné qu'à la transition la valeur de $T/C_p(T, H=0T)$ varie de façon abrupte, il est probable que l'on n'obtienne jamais une approximation fiable de ΔT_{ad} autour de son maximum, en appliquant cette technique de calcul. Par exemple, la valeur de $T/C_p(T, H)$ varie entre 270 et 310 K, d'environ 90 % pour $H = 0$ T, de ~30 % pour $H = 2$ T, de ~15 % pour $H = 5$ T et de ~10 % pour $H = 10$ T. Cela montre bien que cette approximation induit une très grosse erreur quand le champ magnétique appliqué diminue, pour atteindre une erreur maximale à champ nul.

Il existe néanmoins, une méthode de combinaison des mesures d'aimantation et de capacité calorifique permettant d'obtenir une estimation plus juste de ΔT_{ad} . Elle consiste à calculer, d'une part, l'entropie totale à champ constant (ou nul) $S(T, H_1)$ à l'aide de la mesure de $C_p(T, H_1)$ et de l'équation (1.7). D'autre part, la variation d'entropie magnétique $\Delta S_m(T)$ est déterminée en exploitant les mesures d'aimantation isotherme. On peut alors en déduire $S(T, H_2)$ par la relation $S(T, H_2) = S(T, H_1) + \Delta S_m(T)_{\Delta H}$ et accéder à la valeur de ΔT_{ad} en appliquant la relation $\Delta T_{ad}(S, H)_{S, \Delta H} = [T(S, H_2) - T(S, H_1)]_S$. Par ce calcul, l'erreur effectuée sur la valeur de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ est déterminée par l'incertitude de $\Delta S_m(T)_{\Delta H}$, détaillée au paragraphe 1.3.2.

1.4. Paramètres pertinents et critères de sélection des matériaux magnétocaloriques

Comme nous l'avons mentionné en introduction, l'obtention d'un matériau réfrigérant aux propriétés optimales et au modeste coût de fabrication est aujourd'hui l'objectif majeur pour l'utilisation à grande échelle de la réfrigération magnétique.

Tout d'abord, on note que l'effet magnétocalorique est, en général, d'autant plus grand que le champ magnétique appliqué est élevé. Cependant, les aimants permanents (du type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) dont on dispose actuellement nous permettent d'envisager des applications à un champ magnétique d'environ 2 T. Ceci impose un premier critère d'efficacité maximale pour une variation de champ magnétique la plus faible possible.

Les relations (1.6) et (1.8), donnant ΔS_m et ΔT_{ad} , montrent que l'EMC est d'autant plus grand que $\partial M(T, H) / \partial T$ est élevé et que C_p est faible. Ces conditions sont réunies pour les

matériaux paramagnétiques à très basse température, où la susceptibilité diverge et où C_p tend vers 0. C'est la raison pour laquelle la désaimantation adiabatique de sels paramagnétiques fût d'abord utilisée pour atteindre les basses températures. De plus, l'équation (1.8) indique que ΔT_{ad} est d'autant plus grand que la température d'utilisation du matériau (autour de sa température de transition) est élevée, car celle-ci est située au numérateur dans l'équation de ΔT_{ad} . Cela constitue un point très positif pour la réfrigération magnétique autour de la température ambiante vis-à-vis de la liquéfaction de l'hydrogène. Toutefois, cet effet est à relativiser car, aux températures élevées, la chaleur spécifique d'un solide est assez importante et du même ordre de grandeur quelque soit le matériau puisqu'elle vaut environ $3NR$ (d'après la loi de Dulong Petit), N étant le nombre d'atomes et R la constante des gaz parfaits. Il apparaît donc logique de concentrer les efforts sur la synthèse de matériaux présentant une aimantation élevée aux températures adéquates. La valeur de $\partial M(T, H) / \partial T$ atteint son maximum à la température d'ordre magnétique à laquelle l'EMC sera le plus grand. Il faut donc des matériaux possédant une forte densité de spins et des moments magnétiques élevés.

Enfin, $\partial M(T, H) / \partial T$ peut aussi être augmenté si le paramètre d'ordre de la transition de phase varie brusquement dans un intervalle de température très étroit. Ce dernier critère est satisfait par les matériaux présentant une transition magnétique du second ordre, superposée à une transition du premier ordre (de natures diverses) qui présentent souvent un effet magnéto-calorique très élevé. Cependant, les transitions du premier ordre induisent souvent deux phénomènes d'hystérèse, l'une thermique et l'autre magnétique qui sont néfastes au fonctionnement d'un cycle de réfrigération. De plus, la transition structurale d'un tel matériau va également énormément l'endommager au fil des cycles, ce qui pose le problème de la durée de vie de ces matériaux, et le rendre plus difficile à mettre en forme pour les applications. Ces points faibles doivent absolument être résolus pour envisager l'utilisation des matériaux présentant une transition magnétique du premier ordre dans un système de réfrigération magnétique.

Enfin, les matériaux présentant une transition magnétique du second ordre ont une transition magnétique qui s'étale sur une large gamme de température, autour de leur température d'ordre magnétique. Ceci est très positif en termes de capacité de réfrigération RC (aire sous la courbe de ΔS_m avec les températures à mi-hauteur du pic comme limites d'intégration). Celle-ci, s'exprimant en $J kg^{-1}$, représente l'énergie maximale que le matériau

magnétocalorique va pouvoir échanger. Ainsi, si le cycle considéré s'étend sur une plage de température supérieure ou égale au δT du matériau magnétocalorique, ce dernier échangera une énergie égale à RC avec le fluide. Ces matériaux présentent toutefois, des valeurs de ΔS_m^{pic} bien modestes comparées à celles induites lors des transitions du premier ordre.

La RC des matériaux magnétiques n'augmente pas proportionnellement à leur valeur de ΔS_m^{pic} car elle prend également en compte l'élargissement à mi-hauteur de ΔS_m , δT .

Les matériaux réfrigérants doivent également posséder un coût de production et une toxicité les plus faibles possibles.

1.5. Les grandes familles de composés magnétocaloriques

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés physiques des matériaux magnétocaloriques sont déterminantes pour l'obtention d'un important effet magnétocalorique. Les techniques de réfrigération mises au point et potentiellement commercialisables nécessitent des matériaux réfrigérants performants et répondant à de nombreux autres critères tels que la stabilité structurale, la résistance à l'oxydation ou une bonne conductivité électrique.

L'effet magnétocalorique a été énormément étudié ces quarante dernières années, et beaucoup de données expérimentales ont été reportées dans la littérature. La majorité des études a porté sur des terres rares et des composés à base de terre rares et de métaux de transition.

Pour les applications de réfrigération autour de la température ambiante, l'élément de référence est le gadolinium pur, comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire dans ce chapitre. A sa température de Curie d'environ 294 K, ses propriétés magnétocaloriques ΔS_m et ΔT_{ad} sont environ de $-10 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et 12 K, respectivement avec une variation de champ magnétique de 0 à 5 T [18, 25]. Cet important effet magnétocalorique est lié à la valeur élevée de son moment magnétique ($7 \mu_B/\text{atome}$) provenant de ses électrons $4f^7$. En outre, l'absence de couplage spin-orbite ($L = 0$) dans le gadolinium implique l'absence d'hystérèse dans les cycles d'aimantation/désaimantation. Ces excellentes propriétés font que le gadolinium est souvent la terre rare de choix pour le développement de matériaux à base de terres rares. De façon plus générale, la recherche actuelle porte sur des matériaux dans lesquels l'élément magnétique est une terre rare ou un métal de transition 3d, essentiellement Mn ou Fe.

En 1997, Pecharsky et Gschneidner [26, 27] découvrirent un très important effet magnétocalorique dans le composé $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, qui subit une transition du 1^{er} ordre près de la température ambiante. Ils ont également montré qu'avec une variation du champ magnétique appliqué de 0 à 5 T, le pic de ΔS_m , atteint près de 273 K, est d'environ $-20 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Le fait que cette variation d'entropie magnétique soit si grande, comparée à celle du gadolinium, lui a valu l'appellation d'effet magnétocalorique géant. Depuis la découverte de cet effet géant, la recherche de nouveaux matériaux magnétiques présentant de fortes valeurs d'EMC a connu un regain d'intérêt de la part de nombreux scientifiques à travers le monde. De façon générale, les matériaux dont on dispose actuellement présentent des valeurs de ΔT_{ad} entre quelques Kelvin et quelques dizaines de Kelvin. De même, ils atteignent des valeurs de $-\Delta S_m$ comprises entre quelques $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et quelques dizaines de $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (ou entre quelques dizaines et quelques centaines de $\text{mJ cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$). Les différentes familles de matériaux magnétocaloriques présentées ci-après ne constituent pas une liste exhaustive de l'ensemble des matériaux répertoriés à ce jour. Il s'agit plutôt de faire le point sur les types de matériaux les plus intéressants et les plus prometteurs au regard de leurs propriétés physico-chimiques. La plupart des données évoquées dans les paragraphes suivants proviennent des références [22] et [28].

1.5.1. Les éléments de transition 3d et leurs alliages

Les éléments 3d ont été les premiers matériaux dans lesquels l'effet magnétocalorique a été étudié, à travers notamment l'étude de la contribution de l'anisotropie cristalline à l'EMC dans le nickel et le cobalt. Ces éléments ont des températures de Curie généralement très élevées et leur EMC n'est pas très forte près de la température ambiante. Toutefois, des alliages d'éléments 3d peuvent mener à des propriétés magnétocaloriques très intéressantes.

Les métaux 3d Fe, Co et Ni ont des températures de Curie de 1043, 1394 et 636 K, respectivement [29]. Hirschle et Rocker [30] et Kohlhaas *et al.* [31] ont mesuré des valeurs de ΔT_{ad} d'environ 1,8 K pour Ni et 5,1 K pour Fe sous un champ magnétique de 3 T ; et d'environ 3,3 K pour Co avec un champ magnétique de 2,16 T.

Outre les alliages à base de manganèse, détaillés au paragraphe 1.5.7, le composé $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ « trempé » (à partir de l'état liquide) se distingue car il possède l'EMC le plus performant mesuré à ce jour. En effet, il présente une transition du premier ordre d'un état antiferromagnétique vers un état ferromagnétique à 313 K, associé à une variation de la

contribution électronique à la chaleur spécifique [32]. Cette transition s'accompagne d'une baisse de la température $\Delta T_{ad} = -12,9$ K pour $\mu_0\Delta H = 2$ T. Cependant, le rhodium est un élément trop onéreux pour envisager d'éventuelles applications utilisant ce composé. De plus, cet effet magnétocalorique géant est irréversible, ce qui entraîne la détérioration des propriétés magnétocaloriques lors du premier cycle thermomagnétique [18, 33].

Enfin, différents composés de type M_5X_3 avec $M = \text{Mn, Fe}$ ou un mélange des deux et $X = \text{Si}$ ou Ge , présentant des transitions du second ordre, ferromagnétiques ou antiferromagnétiques ont été étudiés [34-36]. Ces travaux montrent notamment l'existence d'un ordre antiferromagnétique à 66 K pour Mn_5Si_3 [34] et d'un ordre ferromagnétique à 298 K pour Mn_5Ge_3 [36] mais des valeurs d'EMC relativement modestes.

1.5.2. Les terres rares et leurs alliages

Les propriétés magnétocaloriques des terres rares et de leurs alliages ont fait l'objet d'un grand intérêt. Cela s'explique par l'existence de diverses structures magnétiques et différents types de transitions dans ces matériaux, par leur aimantation élevée et le caractère localisé de leur moment magnétique. La grande variété de structures provient de la nature oscillatoire des interactions RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) existant entre les moments 4f très localisés qui peuvent donner lieu à des couplages positifs ou négatifs selon la distance entre les moments. Les terres rares lourdes, de Gd à Lu (hormis Yb) dans la série des lanthanides, et Y ont une structure cristalline hexagonale compacte. Dans l'état magnétiquement ordonné, elles présentent des structures complexes donnant parfois lieu à un effet magnétocalorique très intéressant.

Outre le gadolinium dont les propriétés magnétiques et magnétocaloriques ont été largement évoquées dans ce chapitre, le dysprosium et le terbium présentent également des propriétés magnétiques très intéressantes.

Le dysprosium possède un moment magnétique parmi les plus élevés de la série des lanthanides avec une valeur de moment effectif de l'ion libre Dy^{3+} de $10,83 \mu_B$. A ce titre, il est potentiellement très efficace pour des applications de réfrigération.

A champ magnétique nul, le dysprosium est paramagnétique au-delà de $T_N \sim 180$ K. Il adopte une structure antiferromagnétique hélicoïdale en dessous de T_N puis une structure ferromagnétique en dessous de $T_C \sim 90$ K, avec une direction de facile aimantation orientée

selon l'axe a . A champ magnétique élevé (au-delà du champ critique H_{cr}), une structure magnétique en éventail est observée entre 130 et 180 K environ. La transition antiferromagnétique - ferromagnétique ayant lieu à champ nul autour de 90 K est du premier ordre et s'accompagne d'une distorsion de la maille cristallographique hexagonale - orthorhombique tandis que la transition paramagnétique - antiferromagnétique à 180 K est, elle, du second ordre. La plus forte variation d'aimantation avec le champ magnétique se produit à $H = H_{cr}$, elle s'étale sur le domaine de température entre 90 et 180 K. L'effet magnétocalorique ΔT_{ad} obtenu varie alors entre -1,2 K à 175,5 K et 2,5 K entre 115 et 120 K (il s'annule autour de 160 K), sous un champ magnétique de 14 T [37].

La solution solide $Gd_{1-x}Tb_x$ présente une transition ferromagnétique du second ordre dont la température de Curie varie entre 294 et 260 K et une augmentation de $-\Delta S_m^{pic}$, quand x passe de 0 à 0,5 [38]. Ces résultats permettent d'envisager l'élaboration d'un matériau composé de plusieurs alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ menant à un plateau de ΔS_m élevée et assez large en température autour de l'ambiante, idéal pour un cycle de type Ericsson bien que très onéreux. Zhang *et al.* [39] ont étudié le dopage de ces alliages par Nd à des concentrations allant jusqu'à 15 %. Ils ont montré que les additions de Tb et de Nd diminuent la T_C et qu'un faible ajout de Nd n'a quasiment pas d'influence sur l'effet magnétocalorique de $Gd_{1-x}Tb_x$.

Enfin, on peut également mentionner les travaux effectués sur les solutions solides de Gd avec un autre élément. Ainsi, Wang *et al.* [40] ont montré que l'addition de B à Gd (2,5 et 7 %) augmentait le volume de la maille, la température de Curie de 4 K (la menant à 298 K) et la RC de 12 %, sans avoir d'effet notable sur ΔS_m . Les variations de paramètres de maille et de T_C avec la teneur en B suggèrent que la solubilité maximale de B dans Gd est de 2 %. Le dopage de Gd avec In a également été reporté dans la littérature [41]. Ces travaux ont montré une teneur maximale de 4 % d'In dans Gd. Les paramètres de maille, la température de Curie (de 294 à environ 250 K) et $-\Delta S_m^{pic}$ diminuent quand la teneur en In augmente.

1.5.3. Les phases de Laves

Les phases de Laves, du type RM_2 avec R , une terre rare et $M = Co, Al$ ou Ni , cristallisant dans la structure cubique de type $MgCu_2$ (C15) ont été très étudiées du fait de la variété et de la qualité de leurs propriétés magnétocaloriques. On observe, par exemple, un écart important entre les valeurs de ΔS_m de $DyAl_2$, $TbAl_2$ ou $GdCo_2$ et celles relatives à $ErCo_2$, $HoCo_2$ ou $DyCo_2$.

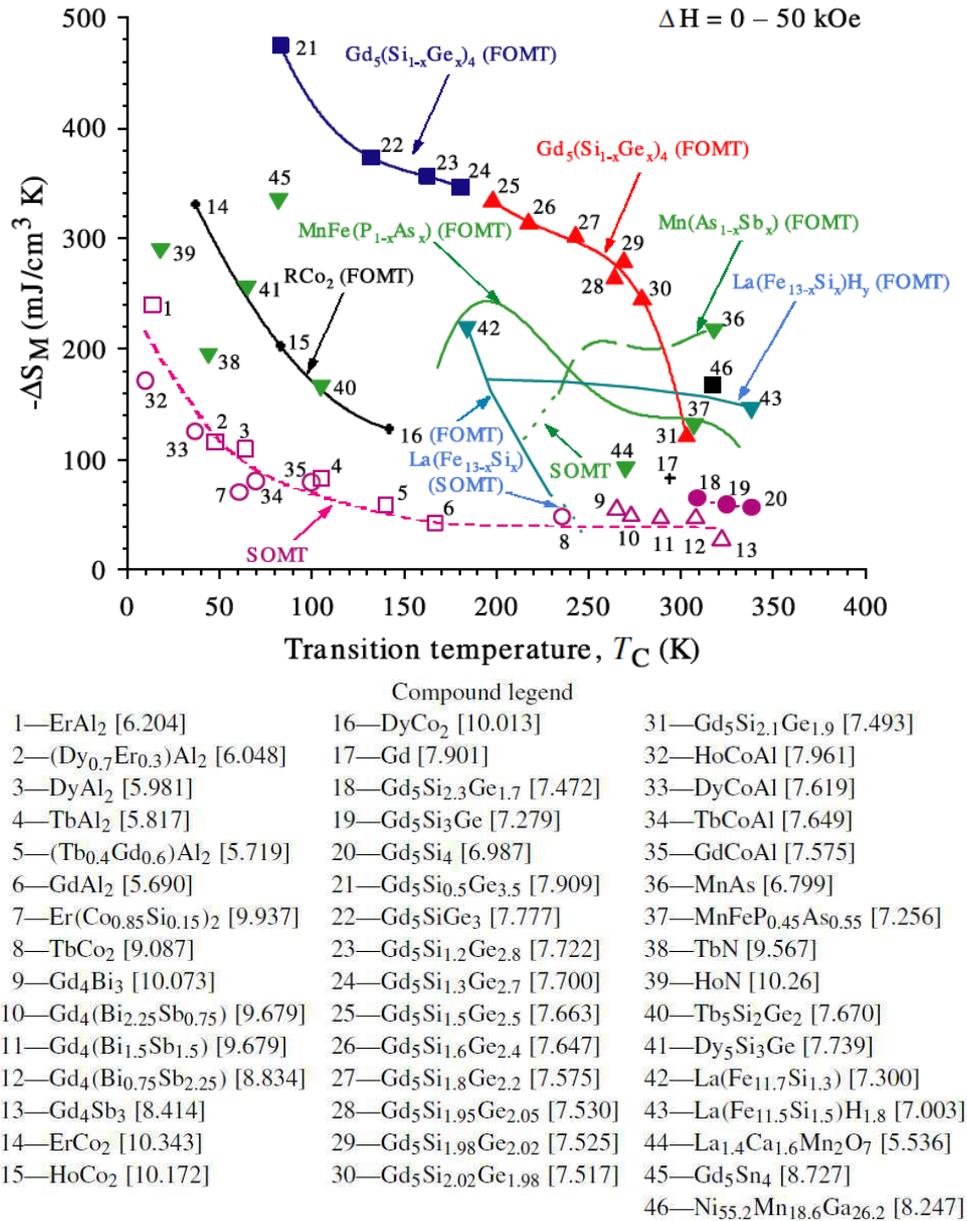


Figure 1.8 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température de Curie de divers composés pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$. FOMT et SOMT désignent les transitions magnétiques du premier et du second ordre, respectivement [22].

La première série est associée à une transition magnétique du second ordre alors que les composés de la seconde série présentent un métamagnétisme des électrons itinérants (transition d'un état non magnétique vers un état magnétique lorsque le champ appliqué au matériau est supérieur à un champ critique H_C , elle est liée à la structure de bande du composé) auquel est associée une transition magnétique du premier ordre de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique [42]. La gamme de leurs températures d'ordre s'étend d'environ 20 à 400 K [43] et ils possèdent une ΔS_m importante (Figure 1.8), du même

ordre de grandeur que celle de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. Toutefois, leurs valeurs de ΔT_{ad} sont inférieures à celles de la plupart des matériaux magnétocaloriques performants [22].

1.5.4. Les composés de type $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$

Entre la découverte de l'effet magnétocalorique géant de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ en 1997 [44] et la mi-2004, environ 140 publications sont parues sur les matériaux de type R_5T_4 avec R , une terre rare et $T = \text{Si}, \text{Ge}$ ou Sn . L'engouement autour de cette famille de matériaux n'est pas seulement lié à l'EMC géant, mais également à d'autres propriétés telles qu'une magnéto-résistance géante et un effet magnéto-élastique colossal [45]. L'ensemble de ces comportements magnétiques résulte du couplage entre une transition ferromagnétique et une transition structurale.

A basse température, $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ est ferromagnétique et cristallise dans la structure orthorhombique de type Gd_5Si_4 (groupe d'espace $Pnma$). Au-delà de la température d'ordre, on observe :

- pour $x > 0,55$: la même structure de type Gd_5Si_4 paramagnétique, soit aucune transition structurale ;
- pour $0,3 < x < 0,55$: la structure monoclinique de type $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ (groupe d'espace $P112_1/a$), qui est paramagnétique ;
- pour $x < 0,3$: la structure de type Sm_5Ge_4 , qui correspond au même groupe d'espace $Pnma$ que Gd_5Si_4 mais avec un arrangement différent résultant en un volume molaire légèrement plus grand. Celle-ci est antiferromagnétique puis devient paramagnétique au-delà d'environ 125-150 K.

Toutes ces structures, avec les températures de transition associées, sont rassemblées dans la Figure 1.9.

Le composé $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ est emblématique de l'effet magnétocalorique géant, on mesure à $T_C = 272$ K, $\Delta S_m^{pic} = -18,5$ J kg⁻¹ K⁻¹ et $\Delta T_{ad} = 15$ K pour $\Delta H = 5$ T [44, 46]. La variation d'entropie isotherme est composée d'un terme magnétique lié à la variation d'aimantation et d'un terme structural qui représente environ la moitié de la variation d'entropie totale et qui n'est pas influencé par la valeur du champ magnétique appliqué [47]. La présence d'impuretés (carbone, oxygène ou fer notamment) dans les métaux initiaux peut

dégrader fortement l'effet magnétocalorique géant du matériau car cela va parfois perturber le processus de transition structurale. La performance magnétocalorique du composé dépend donc fortement de la pureté des éléments initiaux et de la voie de synthèse du matériau.

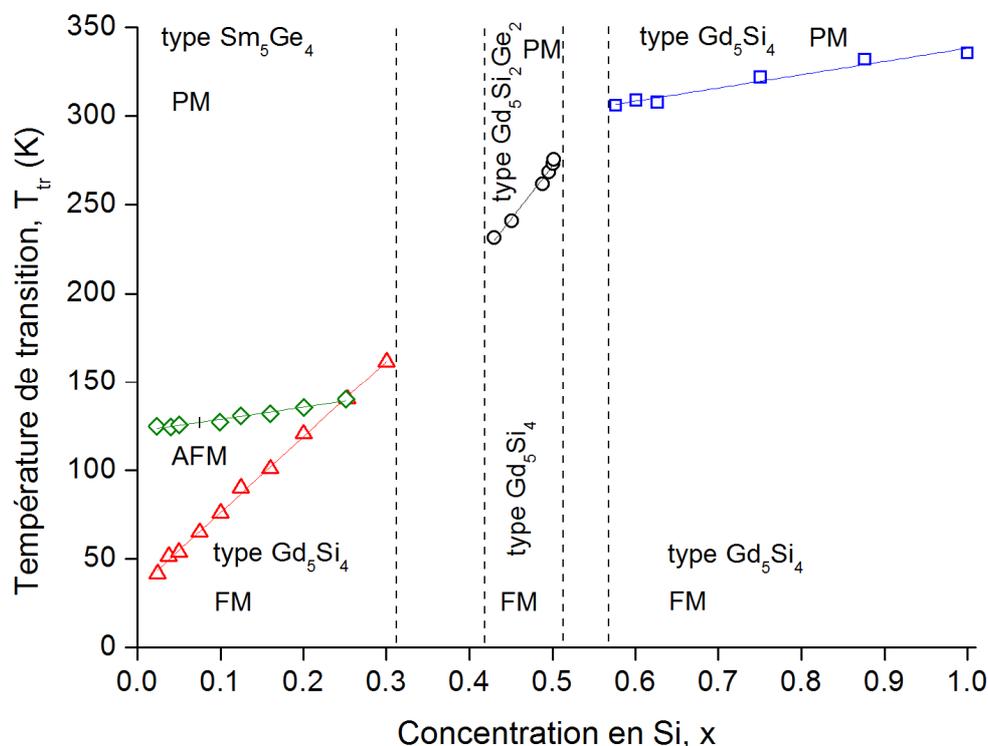


Figure 1.9 – Diagramme de phases magnétiques du système pseudo-binaire Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4 . Les fines lignes en trait plein indiquent les limites des phases, et les lignes pointillées verticales sont les régions où les alliages ne changent pas de structure. Les cercles signalent les températures de transition magnétique de la phase monoclinique du type $Gd_5Si_2Ge_2$, les carrés, celles de la phase basée sur la phase orthorhombique Gd_5Si_4 , et les triangles et diamants, les transitions ferromagnétique et antiferromagnétique de la phase de type Sm_5Ge_4 , respectivement (d'après [22]).

D'autres composés de type $R_5(Si,Ge)_4$ avec une terre rare différente, ont été étudiés, en particulier avec du terbium. Ces composés ont un effet magnétocalorique élevé lorsque la transition est du premier ordre, mais les températures d'ordre restent inférieures à celles relatives aux composés à base de gadolinium. Enfin, les problèmes d'hystérèses magnétique et thermique liées à la nature de la transition existant dans ces matériaux les rendent difficilement utilisables dans des cycles d'aimantation/désaimantation.

1.5.5. Les siliciures de type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

Les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ riches en fer ($1,3 \leq x \leq 2,6$) cristallisent dans la structure cubique de type NaZn_{13} . Ils s'ordonnent ferromagnétiquement à des températures d'ordre comprises entre 198 et 262 K [48] lorsque x varie de 1,5 à 2,5, alors que le moment magnétique à saturation de Fe diminue de $2,08 \mu_B$ à $1,85 \mu_B$. Une importante expansion volumique, semblable à celles des alliages d'Invar et des phases de Laves, est observée en dessous de la température d'ordre. Elle suggère que ces composés, pour $x \leq 1,7$, présentent une transition métamagnétique des électrons itinérants qui peut conduire à un effet magnétocalorique géant. Par exemple, le composé $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ présente un ΔS_m^{pic} d'environ $-19,4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, sous une variation de champ magnétique de 5 T, à $T_C = 208 \text{ K}$ [22].

Il est possible d'augmenter la température d'ordre de ces matériaux en augmentant la concentration en silicium mais cela s'accompagne d'une baisse de l'effet magnétocalorique du fait de la dilution des moments magnétiques portés par le fer. Diverses substitutions ont été envisagées pour palier à ce problème, il a ainsi été montré que la substitution de quelques pourcents de fer par du cobalt permet de maintenir un EMC très élevé, et de situer la transition autour de la température ambiante [49]. L'insertion d'atomes légers tels que l'hydrogène ou le carbone dans les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x(\text{H},\text{C})_y$, est également un moyen efficace d'augmenter la T_C tout en maintenant l'EMC du matériau élevé. De nombreux travaux [50, 51] réalisés sur ces insertions ont montré une variation linéaire de T_C lorsque la concentration en hydrogène est augmentée, et ce indépendamment du rapport Fe/Si. La nature de la transition observée pour les composés hydrogénés n'est pas modifiée vis-à-vis des intermétalliques de départ car l'insertion d'atomes interstitiels ne modifie pas la structure de la phase. Toutefois, l'effet magnétocalorique de ces matériaux s'accompagne d'hystérèses thermique et magnétique qui font toutefois l'objet de travaux très prometteurs [52-54] visant à leur réduction afin de parvenir à une utilisation industrielle.

1.5.6. Intermétalliques divers

Beaucoup d'autres intermétalliques ont été étudiés pour leurs propriétés magnétocaloriques mais de façon moins « systématique » que les grandes familles de composés détaillées dans les paragraphes précédents. La majorité d'entre eux présente une transition magnétique du second ordre qui induit des valeurs de ΔS_m et ΔT_{ad} modestes.

Parmi ceux là, les ternaires équiatomiques de type $RCoAl$ avec $R = Gd, Tb, Dy$ et Er et $RTiGe$ ont fait l'objet de beaucoup de travaux et possèdent des EMC dans la moyenne des matériaux présentant des transitions du second ordre, à des températures d'ordre généralement inférieures à 100 K [22].

Les siliciures ternaires dans le système de type $R-M-Si$, avec $R = Gd, Nd$ ou Tb et $M = Co$ ou Ni , ont fait l'objet de quelques travaux récents qui ont notamment menés à la mise en évidence de la phase $R_6M_{1,67}Si_3$ [55 - 58] durant les travaux de thèse de S. Tencé. Les siliciures $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ et $Gd_6Ni_{1,67}Si_3$ s'ordonnent ferromagnétiquement à 294 et 310 K, respectivement et possèdent des valeurs de ΔS_m^{pic} et ΔT_{ad} comparables de $-2,85 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et 3,1 K pour une variation de champ magnétique de 2 T.

On constate, de manière générale, que les ΔS_m^{pic} et ΔT_{ad} associés aux transitions du second ordre restent inférieurs aux valeurs induites par les transitions du premier ordre. C'est ainsi que plusieurs groupes de recherche se sont intéressés aux alliages magnétiques amorphes dans lesquels la transition magnétique est élargie et qui mènent généralement à des valeurs de RC assez élevées tout en gardant un ΔS_m typique d'une transition magnétique du second ordre. Ainsi beaucoup d'alliages amorphes à base de terres rares ou d'éléments de transition ont été étudiés. On peut notamment citer les travaux de l'équipe de Foldeaki [59, 60] sur les rubans amorphes de type $R_{70}M_{30}$ avec $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ou Er et $M = Fe$ ou Ni , qui présentent des EMC très étalés en température, avec des valeurs de ΔS_m^{pic} et ΔT_{ad} de $-1,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et 6 K pour $\mu_0\Delta H = 7 \text{ T}$, à T_C proche de 130 K. Du fait de l'absence d'hystérèse thermique, des très faibles (voir inexistantes) hystérèses magnétiques et de leur très bonne cyclabilité, ce type de verres métalliques a été intensivement étudié ces dernières années. Ils sont souvent à base de Gd [61 - 63], de Tb [64] ou de Fe [65].

1.5.7. Les composés à base de manganèse

Les composés à base de manganèse présentent des comportements intéressants pour la réfrigération magnétique et, bien que le moment magnétique du manganèse ne soit pas très élevé ($\sim 2 - 4 \mu_B$), cet élément est présent en abondance dans la nature et est beaucoup moins cher que les lanthanides, ce qui en fait un matériau de choix pour l'application. Certains de ces composés à base de manganèse possèdent un effet magnétocalorique relativement élevé (il s'agit des matériaux $MnAs$ et dérivés et $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$), d'autres présentent un EMC inverse également très élevé (l'alliage Mn_3GaC par exemple); et d'autres encore ont un

comportement relativement unique associé à des transitions structurale et magnétique découplées, éloignées de dizaines de Kelvin (c'est le cas de l'alliage d'Heusler Ni₂MnGa).

1.5.7.1. Les composés de type MnAs [22]

MnAs présente une transition magnétique du premier ordre à 318 K. La phase ferromagnétique de type NiAs (structure hexagonale) se transforme en la phase paramagnétique de type MnP (structure orthorhombique) au cours d'un processus de réchauffement ou de désaimantation et s'accompagne d'une variation de volume d'environ 2,2 %. L'effet magnétocalorique des matériaux de type MnAs est relativement élevé et peut être considéré comme géant : pour une variation de champ magnétique de 0 à 5 T, MnAs possède une valeur de ΔS_m^{pic} de $-32 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ supérieure à celle du système Gd₅(Si_{1-x}Ge_x)₄ et un ΔT_{ad} de 13 K, très proche de celui de La(Fe_{11,1}Si_{1,56})H_{1,5}. Toutefois, cette transition s'accompagne d'une forte hystérèse thermique qui en limite les possibilités d'utilisation. Ce phénomène peut être diminué par la substitution de l'arsenic par de l'antimoine, qui permet également d'ajuster la température d'ordre entre 220 et 318 K, tout en maintenant un effet magnétocalorique élevé. Toutefois cette substitution dans la série MnAs_{1-x}Sb_x est limitée à $x = 0,1$ car au-delà, la transition structurale disparaît et la transition magnétique du premier ordre devient une transition magnétique du second ordre. Le point très négatif de ces composés peu onéreux et très compétitifs est la présence d'arsenic, qui bien qu'inerte une fois allié, reste un matériau sensible à utiliser pendant l'élaboration des matériaux réfrigérants.

1.5.7.2. Les composés de type MnFeP_{1-x}As_x

La solution solide MnFeP_xAs_{1-x} cristallise dans la structure hexagonale de type Fe₂P pour $0,15 \leq x \leq 0,66$ et présente une transition ferromagnétique du premier ordre. En modifiant le rapport P/As, il est possible d'augmenter la température de Curie entre 168 K pour MnFeP_{0,72}As_{0,28} et environ 330 K pour MnFeP_{0,35}As_{0,65}, mais cela s'accompagne d'une diminution de ΔS_m . Ces composés présentent une hystérèse thermique uniforme de 4 K lorsque $0,25 \leq x \leq 0,65$. La substitution de Fe par d'autres métaux de transition tels que Co ou Cr a également été étudiée pour améliorer l'effet magnétocalorique de ces matériaux [22].

Les travaux réalisés par Tegus *et al.* [34] montrent que le composé MnFeP_{0,45}As_{0,55} possède une importante variation d'entropie magnétique de $-18,2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Figure 1.8), à

$T_C = 307$ K, pour $\mu_0\Delta H = 5$ T, comparable à celle de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. L'aimantation élevée de ce composé est due à l'alignement des moments de Mn et Fe, et cela associé à la brusque variation de cette aimantation explique la valeur élevée de ΔS_m . Enfin, les composés du type $\text{MnFeP}_x\text{As}_{1-x}$ possèdent des avantages et inconvénients similaires à ceux de type $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ à savoir de très bons EMC à des T_C proches de la température ambiante et un coût de fabrication plutôt modeste mais induisant l'utilisation d'arsenic.

1.5.7.3. Les phases d'Heusler

Les alliages d'Heusler ont des compositions proches de Ni_2MnGa , qui peuvent varier de quelques pourcents autour de cette composition. Ces composés subissent une transition martensitique du premier ordre depuis la phase austénitique cubique à haute température, vers la phase martensitique quadratique en dessous de la température de transition structurale T_m . Ni_2MnGa s'ordonne ferromagnétiquement à $T_C = 376$ K avec un moment magnétique de $4,17 \mu_B$, largement porté par Mn, avec un très faible moment d'environ $0,3 \mu_B$ sur Ni [66]. En modifiant légèrement la stœchiométrie, il est possible de faire évoluer les deux températures T_m et T_C l'une vers l'autre, près de la température ambiante, afin d'associer les deux transitions et ainsi améliorer l'effet magnétocalorique. C'est le cas, par exemple, de $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ qui présente un EMC très élevé, $\Delta S_m^{pic} = -15 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $T_C = 351$ K, pour une variation de champ magnétique de 1,8 T seulement [67]. La phase austénitique cubique possède une anisotropie cristalline relativement faible ($H_a = 0,15$ T) alors que la forme martensitique quadratique de ce composé présente une anisotropie cristalline nettement supérieure ($H_a = 0,8$ T). La phase basse température (martensite) se développe à partir de l'austénite par transformation displacive sans diffusion. L'énergie issue des contraintes (6,56 % suivant l'axe c pour Ni_2MnGa) générées par cette transformation est minimisée par la formation de variantes : un cristallite cubique (austénite) va se séparer en deux cristallites quadratiques (martensites) partageant un côté. L'alignement de ces variantes peut résulter en une contrainte macroscopique élevée. Ainsi, pour des applications de réfrigération, les variations à très grande échelle ayant lieu au cours de la transition martensitique vont systématiquement se traduire par un effet de vieillissement. Il a été montré que seuls les matériaux à mémoire de forme magnétique monocristallins peuvent être cyclés en fréquence alors que des matériaux polycristallins seront spontanément réduits en poudre après quelques cycles [49].

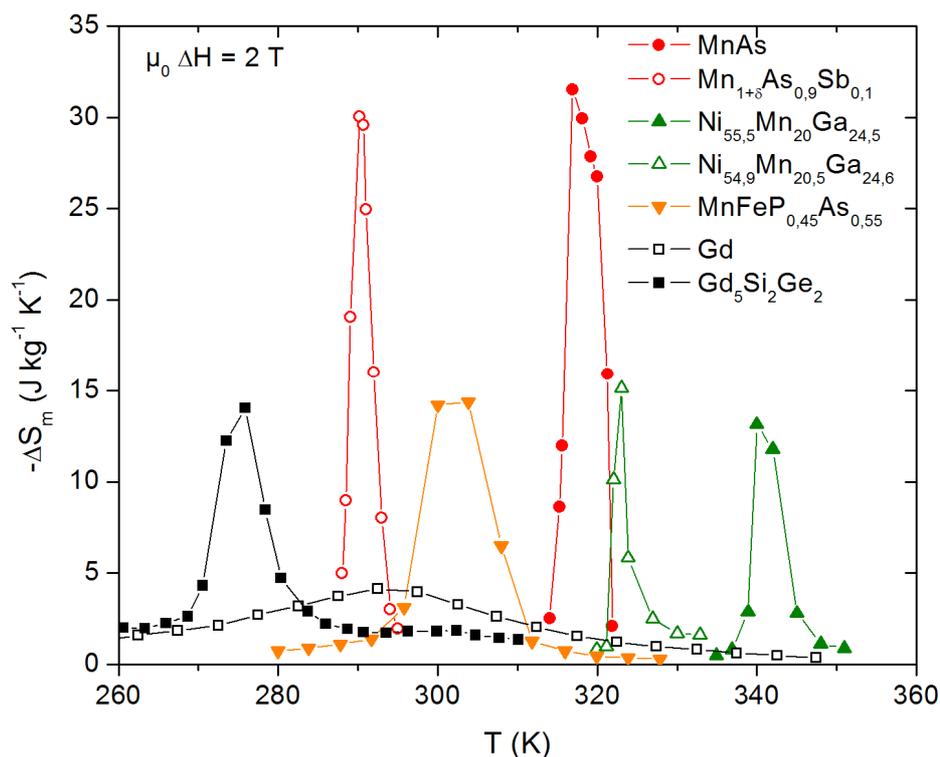


Figure 1.10 – Variations de l'entropie magnétique isotherme des composés MnAs , $\text{Mn}_{1+\delta}\text{As}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ [68], deux alliages d'Heusler proches de Ni_2MnGa [69] et $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ [70], pour $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$. Comparaison avec Gd [49] et $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [34].

La figure 1.10 compare les effets magnétocaloriques de quelques matériaux appartenant aux trois familles de composés à base de Mn, pour une variation de champ magnétique de 2 T. Les valeurs de ΔS_m^{pic} de ces matériaux sont au minimum égales à celle de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ et bien supérieures à celle de Gd . Ils présentent tous des variations d'entropie très étroites, en termes de largeur à mi-hauteur, avec un δT nettement inférieur à celui du Gd . Enfin, selon le matériau choisi, il est possible d'atteindre diverses T_C dans la gamme de température entre 270 et 350 K.

1.5.7.4. Les manganites [22]

Une dernière famille de composés magnétocaloriques qu'il est intéressant de signaler est celle des manganites à base de terres rares qui sont connus depuis plus de cinquante ans mais dont les propriétés magnétocaloriques ne sont déterminées que depuis 1996. Dès lors, l'effet magnétocalorique de cette famille de matériaux a été très largement étudié par de nombreux groupes à travers le monde.

Les manganites ont pour formule générale $R_{1-x}M_x\text{MnO}_3$ avec $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y}$ et $M = \text{Sr, Ca, Ba, Pb, Na, K, Ag}$. La capacité de la structure perovskite à se déformer explique cette très grande variété de composition et permet d'ajuster les caractères intrinsèques du matériau tels que la température de Curie. La famille de manganites la plus connue est constituée par les perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Il a été montré que de petits écarts à la stœchiométrie, tels qu'un déficit en lanthane, entraînent d'importantes variations des propriétés magnétiques de ces composés. Par exemple, les composés $\text{La}_{0,8-y}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ présentent une augmentation de T_C entre 182 K et 260 K, lorsque y passe de 0 à 0,05 qui reste constante ou diminue par la suite, jusqu'à $y = 0,1$. De même, $-\Delta S_m^{pic}$ augmente de 1,5 à $3,8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ lorsque y varie de 0 à 0,03 pour $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$ puis parvient à une valeur constante d'environ $2,7 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $0,05 \leq y \leq 0,1$.

Le problème majeur de cette famille d'oxydes est la grande diversité des données publiées. En effet, il n'est pas rare d'observer un facteur 2 entre les EMC reportés par différents groupes (il peut même monter à une valeur de 7). Une grande partie de cette difficulté réside dans la complexité de leur diagramme de phase, et un faible changement dans la composition chimique, incluant les lacunes d'oxygène, est souvent à l'origine de ces différents résultats. La plupart des manganites de terres rares ont des valeurs de ΔS_m inférieures à celle du gadolinium et aucune corrélation n'a été démontrée entre l'effet magnéto-calorique, la température de Curie et la composition chimique, comme c'est le cas pour d'autres familles de composés. Enfin, leur chaleur spécifique élevée et leur conductivité thermique très faible en limitent le potentiel d'utilisation comme matériau réfrigérant.

1.6. Conclusion

Bien qu'il n'ait pas été prouvé qu'un matériau présentant un effet magnéto-calorique géant lié à une transition magnéto-structurale du premier ordre ne puisse pas être utilisé, l'existence d'une hystérèse magnétique va induire une perte constante d'efficacité au cours des cycles. L'amplitude de l'hystérèse pour des composés présentant un EMC géant de type métamagnétisme des électrons itinérants (MEI) ou transition magnéto-structurale est donnée au Tableau 1.1

Tableau 1.1 – *Hystérèses thermique ΔT et magnétique ΔH associées à l'EMC géant de matériaux présentant une transition du premier ordre.*

Composé	ΔT (K)	Ref.	ΔH (kOe)	Ref.	Type de transition
DyCo ₂	-	-	2	[71 - 73]	MEI
HoCo ₂	-	-	3	[73]	MEI
ErCo ₂	-	-	11	[74]	MEI
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	2 - 14	[75]	10	[75]	Magnetostructurale
MnAs	6,5	[76]	-	-	Magnetostructurale
MnFe(P _{1-x} As _x) 0,25 ≤ x ≤ 0,65	4	[70]	7	[70]	Magnetostructurale
Ni _{54,8} Mn _{20,2} Ga ₂₅	7	[67]	-	-	Magnetostructurale
LaFe _{114,4} Si _{1,56}	3	[77]	5 +/- 1	[51, 77]	MEI

Globalement, on constate que l'hystérèse associée à une transition magnéto-structurale est supérieure à celle des composés subissant une transition magnétique du premier ordre liée au métamagnétisme des électrons itinérants (MEI) (Tableau 1.1).

Plus dommageable encore que l'hystérèse magnétique, ces matériaux présentent une hystérèse thermique (dépendance en température de ΔT_{ad}). Dans les cas de Gd₅Si₂Ge₂ et LaFe_{114,44}Si_{1,56}, la mesure directe de ΔT_{ad} donne des valeurs nettement plus faibles que celle obtenues par les mesures de chaleur spécifique, à cause des cinétiques de transformation. Plus la mesure de ΔT_{ad} est rapide, plus sa valeur sera faible. Des valeurs entre 30 et 50 % inférieures ont ainsi été mesurées. Cela pose un réel problème quand à l'utilisation de ces composés car on estime qu'un réfrigérant magnétique devra fonctionner à une fréquence située entre 1 et 10 Hz. Ainsi, une grande partie (difficile à estimer) de l'EMC de ces matériaux, sera perdue durant un cycle. On ne dispose aujourd'hui d'aucunes données concernant la dépendance de ΔT_{ad} dans les manganites présentant une transition magnétique du premier ordre, les composés de types Mn(As_{1-x}Sb_x), MnFe(P_{1-x}As_x) et les alliages d'Heusler mais il est raisonnable de s'attendre à un comportement similaire. Les matériaux donnant lieu à une transition magnétique du second ordre ne présentent, eux, aucune dépendance de ΔT_{ad} en température et peuvent avoir une légère hystérèse magnétique selon l'anisotropie des éléments magnétiques qu'ils contiennent.

La question du coût est souvent objectée aux choix de matériaux à base de terres rares, notamment ceux à base de Gd, mais les composés à bas coût tels que ceux contenant As, P ou

Sb posent de gros problèmes de sécurité lors de leur production. Ils vont aussi nécessiter un conditionnement particulier, ce qui mènera à un surcoût très conséquent et un risque permanent (on estime que le matériau réfrigérant d'un réfrigérateur domestique pèsera quelques centaines de grammes).

Enfin, la corrosion des matériaux réfrigérants peut être un problème puisque le fluide de transfert thermique le plus performant actuellement est en grande partie constitué d'eau. Aucune des expérimentations menées avec du Gd n'ont reporté de problèmes de corrosion et les composés $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ sont plus stables face à l'oxydation (pas de gain de masse mesurable sous air à 123°C sur une période de 5 mois) et à la corrosion (pas de réaction visible de poudres mises en contact avec de l'eau) que Gd [78]. Les alliages du système $LaFe_{13-x}Si_x$ risquent de subir une corrosion assez forte car tous les échantillons synthétisés recensés à ce jour contiennent l'impureté α -Fe. On ne dispose pas d'informations précises concernant la réactivité des trois types de composés à base de Mn, subissant une transition magnétique du premier ordre avec l'eau mais ils semblent tous stables à l'air ambiant (humide), ce qui suggère que la corrosion liée au contact avec l'eau ne devrait pas être un problème.

Un comparatif des principaux types de matériaux magnétocaloriques actuellement disponibles est donné au Tableau 1.2. Le matériau référence auquel tous les autres sont comparés est le gadolinium.

Les données de ce tableau ont pour la plupart été mentionnées dans le texte de ce chapitre, c'est pourquoi les références n'y sont pas rappelées. Aucun des matériaux présentant une transition magnétique du premier ordre n'apparaît comme un parfait remplaçant du Gd ou des solutions solides à base de Gd de type Gd-R, malgré les excellentes valeurs d'effet magnétocalorique que ce type de transitions permet d'atteindre.

Tableau 1.2- *Comparatif de différents types de matériaux magnétocaloriques, avec pour référence le Gd. Un 0 indique un niveau de performance similaire, un plus indique que le type de composé est meilleur et un moins qu'il est inférieur au Gd pour le critère donné. Deux plus ou deux ou trois moins marquent une grande ou très grande différence positive ou négative avec la performance de Gd.*

Critère	Gd	Gd ₅ T ₄	RMnO ₃	La(Fe _{1-x} Si _x) ₁₃	MnAs	MnFe(P _{1-x} As _x)	Ni ₂ MnGa
Coût des matériaux de base	0	-	++	++	++	++	+
Synthèse	0	-	--	--	--	--	--
Pression de vapeur	0	0	0	0	--	---	0
Mise en forme	0	-	-	-	-	-	-
Température de transition	0	0	0	0	0	0	0
EMC, $ \Delta S_m $	0	++	-	+	+	+	+
EMC, ΔT_{ad}	0	+	-	-	-	-	?
RC	0	+	?	+	?	+	?
Hystérèse magnétique	0	--	0*	-	-	-	-
Hystérèse thermique	0	-	?	-	?	?	?
Environnement	0	0	0	0	-	-	0
Corrosion	0	++	?	-	?	?	?

* Pour les manganites subissant une transition magnétique du second ordre. Les quelques manganites qui subissent une transition magnétique du premier ordre ont un moins dans cette case.

Bien qu'aujourd'hui, des travaux très prometteurs visant à la réduction des problèmes d'hystérèse magnétique notamment sur des composés du système La(Fe,Si)₁₃ soient sur la bonne voie [54], il est très important de continuer à développer des matériaux présentant une importante transition magnétique du second ordre dans le but d'obtenir des matériaux qui ne présentent pas les inconvénients du Gd, en gardant des performances similaires par ailleurs. Il existe, en ce sens, plusieurs voies de recherches pouvant aboutir à des matériaux plus performants.

Parmi elles, la synthèse de verres métalliques, notamment à base de Gd, est très intéressante. En effet, ces matériaux ne présentent pas d'hystérèse magnétique et leur désordre structural induit également une transition magnétique très étalée qui favorise des fortes valeurs de capacité de réfrigération. Le système ternaire Gd-Co-Si est également très prometteur, avec la mise en évidence très récente du siliciure Gd₆Co_{1,67}Si₃ qui présente une transition ferromagnétique à 293 K. Ces deux aspects font l'objet des travaux présentés dans ce mémoire.

1.7. Bibliographie

- [1] William F. Giauque, Some consequences of low temperature research in chemical thermodynamics, In *Nobel lecture* (1949).
- [2] E. Warburg, *Ann. Phys.* 13 (1881) 141.
- [3] P. Debye, *Ann. Phys.* 81 (1926) 1154.
- [4] W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864–1870.
- [5] W. F. Giauque and D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* 43 (1933) 768.
- [6] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, and Z. Chen, *Int. J. Refrigeration* 26 (2003) 622–636.
- [7] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673–3680.
- [8] K. A. Jr Gschneidner and V. K. Pecharsky, *Int. J. Refrigeration* 31 (2008) 945–961.
- [9] W. A. Steyert, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1216–1226.
- [10] J. A. Barclay and W. A. Steyert, Active magnetic regenerator, *U. S. Patent*, 4332135 (1982).
- [11] J. A. Barclay, The theory of an active magnetic regenerative refrigerator, *Proceedings of the Second Biennial on Refrigeration for Cryocooler Sensors and Electronic Systems, NASA-CP 2287, Goddard Space Flight Center Greenbelt, MD* (1983).
- [12] L. D. Kirol and M. W. Dacus, *Adv. Cryog. Eng.* 33 (1988) 757–765.
- [13] C. B. Zimm, *Adv. Cryog. Eng.* 37B (1992) 883–890.
- [14] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr., *Adv. Cryog. Eng.*, 43 (1998) 1759.
- [15] F. C. Chen, R. W. Murphy, V. C. Mei, and G. L. Chen, *J. Eng. Gas Turbine Power*, 114 (1992) 715–720.
- [16] C. E. Reid, J. A. Barclay, J. L. Hall, and S. Sarangi, *J. Alloys Compd.* 207-208 (1994) 366–371.
- [17] A. Smaïli and R. Chahine, *Cryogenics* 38 (1998) 247–252.
- [18] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 44.
- [19] A. Lebouc, F. Allab, J. M. Fournier, and J. P. Yonnet, *Techniques de l'ingénieur* RE 28 (2005) 1–16.
- [20] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*, Wiley, New York (1964).
- [21] N. A. de Oliveira and P. J. von Rankle, *Phys. reports* 489 (2010) 89–159.

- [22] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479–1539.
- [23] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565–575.
- [24] M. Foldeaki, R. Chahine, and T. K. Bose, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3528.
- [25] S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* 57 (1998) 3478.
- [26] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78(3) (1997) 4494–4497.
- [27] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* 167 (1997) L179-L184.
- [28] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, *Adv. Mater.* 2 (2011) 821–842.
- [29] R. M. Bozorth, R. J. Gambino, and A. E. Clark, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 883.
- [30] W. Hirschle and W. Rucker, *Z. Angew. Physik* 21 (1966) 368.
- [31] R. Kohlhass, P. Dunner, and N. Schmitzp, *Z. Angew. Physik* 23 (1967) 245.
- [32] M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, and A. Kh. Dovletov, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1689–1695.
- [33] A.M. Tishin, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) 351 – 357.
- [34] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, *Nature* 415 (2002) 150.
- [35] Songlin, Dagula, O. Tegus, E. Brück, J. C. P. Klaasse, F. R. de Boer, and K. H. J. Buschow, *J. Alloys Compd.* 334 (2002) 249–252.
- [36] Songlin, Dagula, O. Tegus, E. Brück, F. R. de Boer, and K. H. J. Buschow, *J. Alloys Compd.* 337 (2002) 269–271.
- [37] A. S. Chernyshov, A. M. Tishin, K. A. Gschneidner Jr., A. O. Pecharsky, V. K. Pecharsky, and T. A. Lograsso, *Adv. Cryog. Eng.* 48 (2002) 19.
- [38] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, E. K. Hlil, S. Miraglia, and P. Wolfers, *J. Alloys Compd.* 442 (2007) 129–131.
- [39] X. Zhang, L. Yang, S. Zhou, L. Qi, and Z. Liu, *Mater. Trans.* 42 (2001) 2622.
- [40] D. Wang, S. Huang, Z. Han, Z. Su, Y. Wang, and Y. Du. *Solid State Commun.* 131 (2004) 97.
- [41] W. J. Ren, D. Li, W. Liu, J. Li, and Z. D. Zhang, *J. Applied Phys.* 103 (2008) 07B323.
- [42] D. Gignoux and D. Schmitt. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Vol. 20, Elsevier (1995).
- [43] N. K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam, S. K. Malik, A. A. Coelho, and S. Gama, *J. Magn. Magn. Mater.* 317 (2007) 68–79.

- [44] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Alloys Compd.* 260 (1997) 98–106.
- [45] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Adv. Mater.* 13 (2001) 683–686.
- [46] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., and V. K. Pecharsky, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 8.
- [47] D. Paudyal, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 144406.
- [48] T. T. M. Palstra, J. A. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys, and A. M. van der Kraan, *J. Magn. Magn. Mater.* 36 (1983) 290–296.
- [49] E. Brück, *J. Phys. D: Appl. Phys* 38 (2005) R381.
- [50] Y. F. Chen, F. Wang, B. G. Shen, F. X. Hu, J. R. Sun, G. J. Wang, and Z. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter.* 15 (2003) L161–L167.
- [51] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukachimin, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 104416.
- [52] O. Gutfleisch, A. Yan, and K.-H. Müller, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10M305.
- [53] J. Lyubina, O. Gutfleisch, M. D Kuz'min, and M. Richter, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3571–3577.
- [54] J. Lyubina, R. Schäfer, N. Martin, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3735–3739.
- [55] B. Chevalier, E. Gaudin, and F. Weill, *J. Alloys Compd.* 442 (2007) 149–151.
- [56] E. Gaudin, S. Tencé, F. Weill, J. R. Fernandez, and B. Chevalier, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2972–2979.
- [57] E. Gaudin, S. Tencé, and B. Chevalier, *Solid State Sci.* 10 (2008) 481–485.
- [58] S. Tencé, E. Gaudin, G. André, and B. Chevalier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 165003.
- [59] X. Y. Liu, J. A. Barclay, R. B. Gopal, M. Foldeaki, R. Chahine, T. K. Bose, P. J. Schurer, and J. L. LaCombe, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1630–1641.
- [60] M. Foldeaki, R. Chahine, B. R. Gopal, T. K. Bose, X. Y. Liu, and J. A. Barclay, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2727–2734.
- [61] J. Du, Q. Zheng, Y. B. Li, Q. Zhang, D. Li, and Z. D. Zhang, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 023918.
- [62] B. Schwarz, B. Podmilsak, N. Mattern, and J. Eckert, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2298–2303.
- [63] Q. Luo and W. H. Wang, *J. Alloys Compd.* 495 (2010) 209–216.

- [64] J. Du, Q. Zheng, E. Bruck, K. H. J. Buschow, W. B. Cui, W. J. Feng, and Z. D. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 413–417.
- [65] V. Franco, J. S. Blazquez, M. Millan, J. M. Borrego, C. F. Conde, and A. Conde, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 09C503.
- [66] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, *Philos. Mag. B* 49 (1984) 295.
- [67] F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici, E. A. Franceschi, M. Napoletano, M. Paoluzi, L. Pareti, and M. Solzi, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 2111.
- [68] H. Wada and T. Asano, *J. Magn. Magn. Mater.* 290 (2005) 703.
- [69] Y. Long, Z. Y. Zhang, D. Wen, G. H. Wu, Y. Q. Ye, R. C. Chang, and F. R. Wan, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 0335151.
- [70] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, *Phys. B* 319 (2002) 174.
- [71] N. H. Duc, D. T. K. Anh, and P. E. Brommer, *Phys. B* 319 (2002) 1.
- [72] A. M. Gomes, M. S. Reis, I. S. Oliveira, A. P. Guimarães, and A. Y. Takeuchi, *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245 (2002) 870.
- [73] N. H. Duc and D. T. K. Anh, *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245 (2002) 873.
- [74] H. Wada, M. Tanabe, Y. Tanabe, H. Sugawara, and H. Sato, *J. Alloys Compd.* 316 (2001) 245.
- [75] E. M. Levin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* 60 (1999) 7993.
- [76] H. Wada, K. Taniguchi, and Y. Tanabe, *Mater. Trans.* 43 (2002) 73.
- [77] F.-X. Hu, M. Ilyn, A. M. Tishin, J. R. Sun, G. J. Wang, Y. F. Chen, F. Wang, Z. H. Cheng, and B. G. Shen, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5503.
- [78] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, and C. B. Zimm, *Mater. Sci. Forum* 315-317 (1999) 69.

**Propriétés magnétiques
et magnéto-caloriques
des verres métalliques $Gd_{60}M_{30}X_{10}$,
 $M = Mn, Co, Ni, Cu$ et $X = Al, Ga, In$**

Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre précédent, malgré l'existence d'un effet magnétocalorique géant dans les matériaux présentant une transition magnétique du premier ordre, l'existence d'une hystérèse thermique et d'une hystérèse magnétique lors de cette transition est très néfaste à une application pérenne de ce type de matériaux dans des cycles de réfrigération. Des travaux très prometteurs ont été entrepris pour réduire ces hystérèses [1 - 3], mais il apparaît comme primordial de travailler, en parallèle, sur des matériaux présentant une transition magnétique du second ordre, qui ne présentent pas ces inconvénients.

Le gadolinium est l'exemple type de matériau ferromagnétique présentant une transition du second ordre. Il présente les avantages combinés d'une température de Curie $T_C = 294$ K proche de la température ambiante, et d'un fort effet magnétocalorique. Il reste aujourd'hui le matériau de choix pour l'étude de l'efficacité de dispositifs de réfrigération magnétique expérimentaux [4, 5]. Toutefois, la faible abondance et le prix élevé du gadolinium rendent difficile son utilisation à une échelle de production industrielle. Depuis quelques années, de nouveaux matériaux magnétocaloriques émergent, il s'agit de verres métalliques à base de terres rares [6 - 20] et en particulier de gadolinium [10 - 20]. Ces derniers permettent de maintenir les caractéristiques essentielles de cet élément, que sont, une densité élevée de moments magnétiques apportée par les électrons $4f^7$ et l'absence d'hystérèse magnétique, tout en en diminuant sa teneur dans le matériau.

Cette absence d'hystérèse magnétique dans les verres métalliques à base de Gd va ainsi éliminer les pertes énergétiques au cours d'un cycle de réfrigération. Leur désordre structural induit également une transition magnétique très douce, qui s'étale sur une large gamme de température, favorisant de fortes valeurs de RC . Et enfin, le fait de pouvoir faire varier leur composition permet de moduler leur température de transition.

L'obtention d'un verre métallique requiert une bonne aptitude de l'alliage à l'amorphisation. Une telle aptitude est généralement obtenue pour des interactions attractives fortes entre les atomes de solvant et de soluté dans la phase liquide. De plus, afin de ralentir au maximum les cinétiques de cristallisation, la compacité de la phase liquide doit être très grande. Cela se traduit par un premier critère de sélection sur les rapports de rayons atomiques $r_{\text{soluté}}/r_{\text{solvant}}$ qui doivent se rapprocher d'une des valeurs critiques déterminées par D. Miracle dans le modèle ECP (pour Efficient Cluster Packing) [21]. D'autre part, la présence d'un

eutectique profond dans le diagramme binaire solvant-soluté favorise également la vitrification. Un critère thermodynamique [22] relatif à la composition du mélange peut alors être déterminé.

Avec le gadolinium comme solvant, l'application de ces deux règles induit les gammes de concentrations des solutés suivantes :

- $[M] = 15 - 40 \%$, pour $M = Mn, Co, Ni, Cu$
- $[X] = 10 - 20 \%$, pour $X = Al, Ga, In$.

Dans ce contexte, nous avons choisi de nous intéresser aux verres métalliques de composition $Gd_{60}M_{30}X_{10}$, avec $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ou Cu , un élément de transition et $X = Al, Ga, In$, un élément p.

Les travaux publiés dans la littérature sur ce type de matériaux portent sur des verres métalliques avec $X = Al$ uniquement [10 - 20]. Une première étude présentée dans ce chapitre porte donc sur l'effet de l'élément X sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, avec $X = Al, Ga, In$. Nous aborderons ensuite la question de l'influence de l'élément de transition M sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la série de rubans amorphes $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ avec $M = Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu . Dans une dernière partie, nous étudierons le cas particulier du verre $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ qui présente une transition de type spin-glass à basse température.

2.1. Procédure expérimentale

2.1.1. Synthèse des verres métalliques

Les éléments massifs utilisés pour la synthèse de l'ensemble des matériaux ont une pureté minimale de 99,9 at. %. Lorsqu'ils sont sujets à l'oxydation, ceux-ci sont nettoyés par abrasion de leur surface. Les blocs de gadolinium commerciaux possèdent, quel qu'en soit le fournisseur, des zones très oxydées et carbonatées, que ce soit en surface ou plus profondément. Ils sont donc systématiquement fondus seuls au four à lévitation avant utilisation, pour éliminer ces composés indésirables (sous forme de fumées emportées par le flux d'argon).

La synthèse des verres métalliques est ensuite réalisée en deux étapes :

- Un échantillon massif de matériau de composition stœchiométrique contrôlée est d'abord obtenu par fusion des constituants (massifs) dans un four à lévitation (Figure 2.1), sous flux d'argon, après l'établissement d'un vide primaire dans l'enceinte du four. Le générateur Célès à haute fréquence (ajustée automatiquement par l'appareil et pouvant varier entre 80 et 300 kHz) utilisé est réglable en puissance et peut atteindre 25 kW. Pour assurer une bonne homogénéité des matériaux formés, cette opération de fusion est répétée trois fois en retournant à chaque fois l'échantillon dans le creuset. La perte de masse à l'issue des trois fusions n'étant jamais supérieure à 0,2 %, la composition peut être considérée comme inchangée vis-à-vis des éléments massifs pesés au préalable.

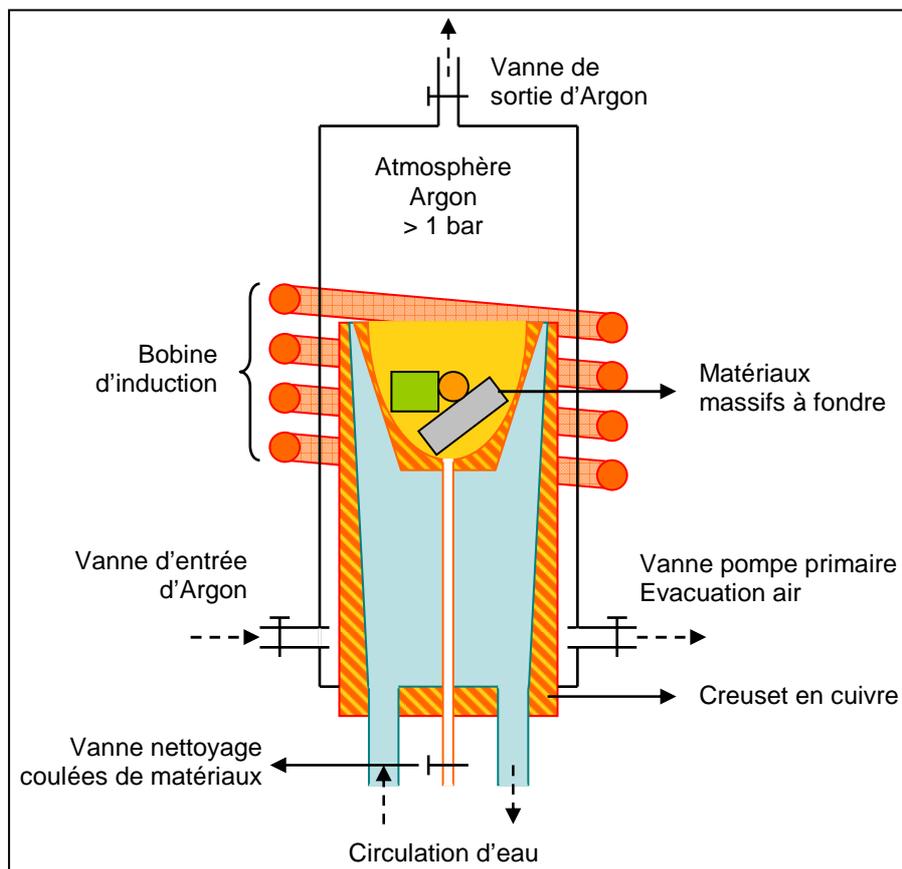


Figure 2.1 – Schéma de principe du four à lévitation.

- Pour obtenir un matériau amorphe, il est nécessaire de réaliser une hypertrempe de cet échantillon massif qui est cristallisé après fusion. Ceci est réalisé par la technique de « melt-spinning » à l'aide d'un appareil non commercial. Elle consiste à faire fondre par induction, puis projeter, un volume donné du matériau liquide sur une roue en cuivre en

rotation rapide. Cette étape est effectuée dans une enceinte sous pression partielle d'argon, pour éviter tout risque d'oxydation au cours de la fusion et de la projection. Le dispositif employé est présenté à la Figure 2.2. La vitesse de la roue a été fixée, pour toutes les synthèses entre 50 et 70 tr/s. Ceci représente une vitesse d'éjection des rubans d'environ 25-30 m/s, correspondant à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10^5 - 10^6 K/s [23]. Les rubans ainsi formés, idéalement amorphes, ont une épaisseur comprise entre 10 et 50 μm . Selon les compositions des matériaux de départ, des paillettes ont également été obtenues en fonction du comportement mécanique du matériau.

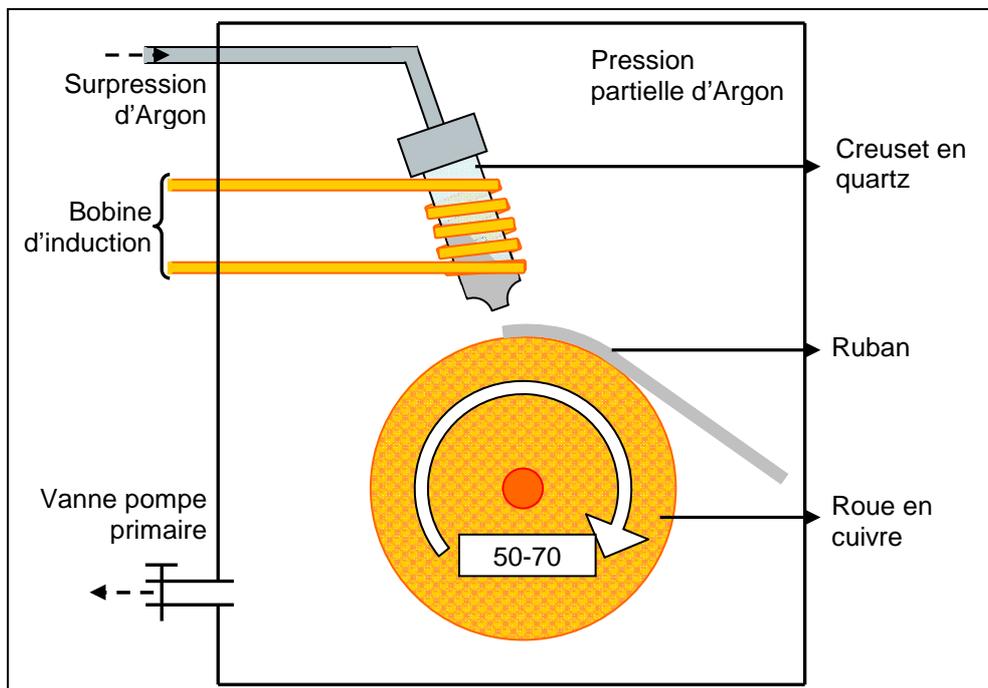


Figure 2.2 – Schéma de principe du melt-spinning.

2.1.2. Caractérisation de l'état amorphe

L'état amorphe des verres métalliques a systématiquement été contrôlé par diffraction des rayons X avec un diffractomètre PANalytical X'Pert MDP à géométrie Bragg-Brentano θ - θ (Figure 2.3). Celui-ci comporte un porte échantillon tournant, un tube à rayons X de radiation $K\alpha$ du cuivre (tension de travail 40 kV et intensité de travail 40 mA), de longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$ et un monochromateur arrière en graphite. Les acquisitions ont été effectuées en mode continu dans le domaine angulaire $8 - 80^\circ$ (en 2θ), avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage total de 60 s.

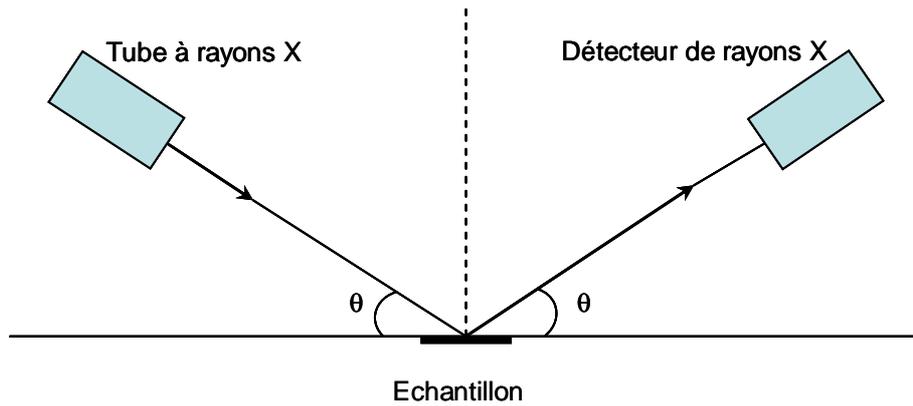


Figure 2.3 – Schéma du diffractomètre en géométrie θ - θ .

Les diffractogrammes des rubans ont été obtenus en les collant sur le porte-échantillon en aluminium, à l'aide de scotch double-face de façon à ce que les deux faces des rubans (côté roue et côté atmosphère) soient exposées au faisceau. Certains échantillons obtenus après fusion, trop ductiles pour être broyés, ont alors été aplatis à l'aide d'une presse, et l'échantillon ainsi obtenu a été collé sur le porte-échantillon. Ces mesures ont été effectuées par Eric Lebraud et Stanislav Pechev au service de diffraction des rayons X interne à l'ICMCB.

La diffraction des rayons X a parfois été couplée à la microscopie électronique en transmission. Celle-ci a été réalisée au Centre de Ressources En Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM) à Pessac, sur un microscope JEOL JEM 2000FX en collaboration avec Sonia Gomez (ICMCB-CNRS) et François Weill (ICMCB-CNRS). Ce microscope est équipé d'un porte-échantillon à double inclinaison permettant d'orienter les cristaux observés et peut générer une tension d'accélération des électrons maximale de 2000 kV ($\lambda = 0,025 \text{ \AA}$). Les rubans ont été finement « cryo-broyés » dans un mortier en agate contenant un peu d'azote liquide. Les fragments ainsi obtenus ont été mis en suspension dans de l'acétone puis déposés sur une membrane amorphe en carbone portée par une grille en cuivre. Cette technique permet d'isoler des échantillons dont les bordures sont assez minces pour permettre la transmission du faisceau diffracté. Il est alors possible d'obtenir directement une image du réseau réciproque, en se plaçant dans le plan focal image de la lentille objectif.

Enfin, des mesures de calorimétrie à balayage différentiel (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) ont été réalisées avec un DSC 8500 de Perkin Elmer. Ce calorimètre est à compensation de puissance. Cela implique que les températures de la référence et de

l'échantillon sont contrôlées indépendamment en utilisant deux fours séparés et identiques, placés dans la même enceinte calorifique. L'énergie absorbée ou dégagée par l'échantillon est compensée en ajoutant ou en soustrayant une quantité équivalente d'énergie électrique à la référence, par les résistances chauffantes en platine localisées dans les fours. Cet ajustement automatique et continu de la puissance de chauffe nécessaire pour maintenir la température du four échantillon identique à celle du four référence fournit alors un signal électrique équivalent à la variation du comportement thermique de l'échantillon. Les thermogrammes ont été acquis avec une vitesse de chauffe de 20 K/min sur des échantillons pesant entre 15 et 25 mg placés dans des creusets d'aluminium. L'enceinte a également été parcourue par un flux d'azote pour maintenir une atmosphère inerte et une bonne homogénéité thermique.

2.1.3. Caractérisation des propriétés magnétiques et magnétocaloriques

2.1.3.1. Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur un MPMS *XL* de Quantum Design en courant continu. La mesure consiste à déplacer un échantillon à travers des bobines de détection supraconductrices, à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Lorsque l'échantillon est déplacé à travers les bobines, l'aimantation de l'échantillon induit un courant électrique dans les bobines de détection. Comme les bobines, les fils de connexion et la boucle SQUID forment un circuit supraconducteur fermé, ce courant n'est pas atténué, et tout changement de flux magnétique produit un changement proportionnel du courant persistant dans le circuit de détection. Par conséquent, en déplaçant l'échantillon de part et d'autre des bobines de détection, on réalise une intégration du flux magnétique. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal au SQUID. Celui-ci est le système de détection de champ magnétique le plus sensible qui existe et est un convertisseur courant-tension extrêmement précis. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Ces mesures peuvent être réalisées à champ constant en faisant varier la température ou en maintenant la température constante, avec l'application d'un champ magnétique variable. Les mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées entre 5 et 360 K sur des rubans amorphes broyés placés dans du papier aluminium (qui est paramagnétique), pour éviter les effets de forme.

Des mesures sous champ magnétique intense pulsé allant jusqu'à 53 T ont été effectuées au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI-T/CNRS) de Toulouse en collaboration avec Géraldine Ballon et William Knafo. Pour créer un tel champ magnétique, une énergie pouvant atteindre 1,5 MJ est déchargée dans une bobine pendant un « pulse » d'environ 150 ms. La variation du champ magnétique dans la bobine est plus lente que l'aimantation des matériaux étudiés permettant ainsi la comparaison de ces mesures avec celles faites au SQUID. Un système de bobines compensées, consistant en deux bobines couplées en série et bobinées en sens contraires, permet de mesurer par induction un signal électrique proportionnel à la dérivée de l'aimantation du matériau par rapport au temps. Enfin, l'addition d'une bobine mise en parallèle à un potentiostat permet de régler les problèmes de dépendance en température de la compensation. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons en poudre de quelques milligrammes bloqués dans un capillaire en plastique.

2.1.3.2. Mesure directe de l'effet magnétocalorique

Une mesure directe de l'effet magnétocalorique a été réalisée en collaboration avec Victorino Franco, à l'aide d'un MMS 902 (pour Magnetocaloric Measuring Setup) de MagEq dont dispose le Département de Physique de la Matière Condensée de Séville. L'échantillon est constitué de deux « blocs » de rubans collés entre eux par de la graisse à vide, entre lesquels le thermocouple est positionné. Ce dispositif, placé dans une canne, sous un vide d'environ 10^{-3} mbar, est ensuite inséré dans un cryostat à azote liquide. Un aimant permanent de type Halbach permet d'appliquer un champ magnétique variable allant jusqu'à 1,77 T dans l'axe où est placé l'échantillon. La vitesse de variation du champ magnétique peut être ajustée entre 0,25 et 4,7 T/s.

2.1.4. Caractérisation de la chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur un PPMS de Quantum Design qui fonctionne selon la méthode de relaxation. Les rubans broyés ont été encapsulés dans du papier aluminium pour obtenir des pastilles d'environ 3 mm de diamètre sur 1 à 2 mm de hauteur et contenant entre 10 et 25 mg d'échantillon. Celles-ci sont ensuite fixées sur un porte-échantillon en saphir à l'aide de graisse, afin d'assurer un bon contact thermique (Figure 2.4).

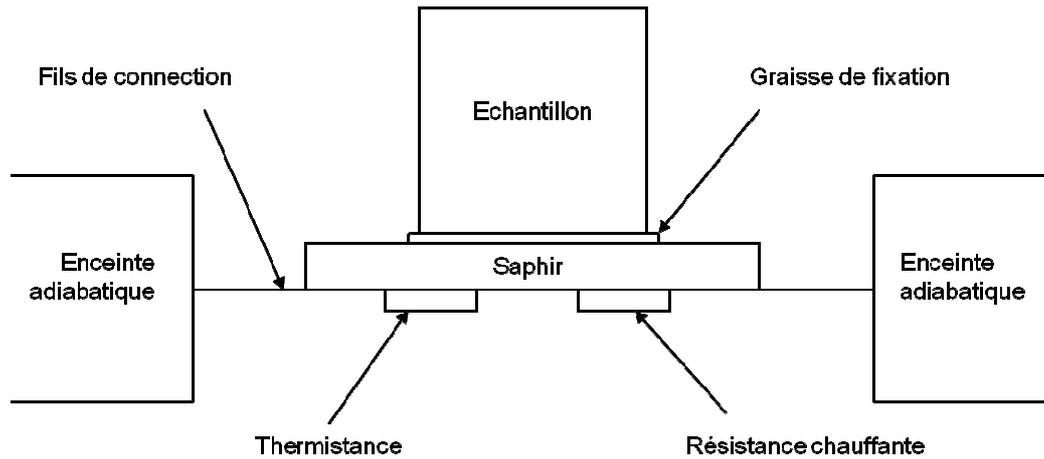


Figure 2.4 – Schéma du dispositif de mesure de la chaleur spécifique.

Les mesures de chaleur spécifique C_p ont été menées en collaboration avec Rodolph Decourt (ICMCB-CNRS) entre 2 et 250 K sur les rubans amorphes $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ et $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$. La C_p de l'échantillon encapsulé est déduite de la mesure en soustrayant les C_p du porte-échantillon et de la graisse et de l'aluminium :

$$C_p^{\text{échantillon}} = C_p^{\text{mesurée}} - C_p^{\text{porte échantillon + graisse}} - C_p^{\text{aluminium}}.$$

La mesure de C_p du couple porte-échantillon et graisse est ainsi effectuée avant chaque mesure pour être soustraite par la suite. La C_p de l'aluminium (qui n'a pas de contribution magnétique) est modélisée comme la somme d'une contribution électronique et d'une contribution phononique modélisée par le modèle de Debye (voir page 74).

2.2. Propriétés structurales et amorphisation

2.2.1. La série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga$ et In

La diffraction des rayons X sur poudre effectuée sur les échantillons obtenus après fusion montre que ceux-ci sont constitués de trois phases, en accord avec leurs diagrammes ternaires Gd-Mn-X. En effet, comme le montre la Figure 2.5, une phase très proche de $GdMn_2$ est systématiquement indexée à partir des pics de diffraction présents. Il s'agit de

$GdMn_{1,6}Al_{0,4}$ [24] pour $X = Al$, de $GdMn_2$ [25] pour $X = Ga$ et de $Gd(Mn_{1-x}In_x)_2$ [26] pour $X = In$. Les phases α -Gd [27] ; α -Gd et Gd_5Ga_3 [28] ; et $Gd(In)$ [29] et Gd_2In [30] viennent compléter les mélanges de phases pour les échantillons contenant $X = Al$, Ga et In , respectivement.

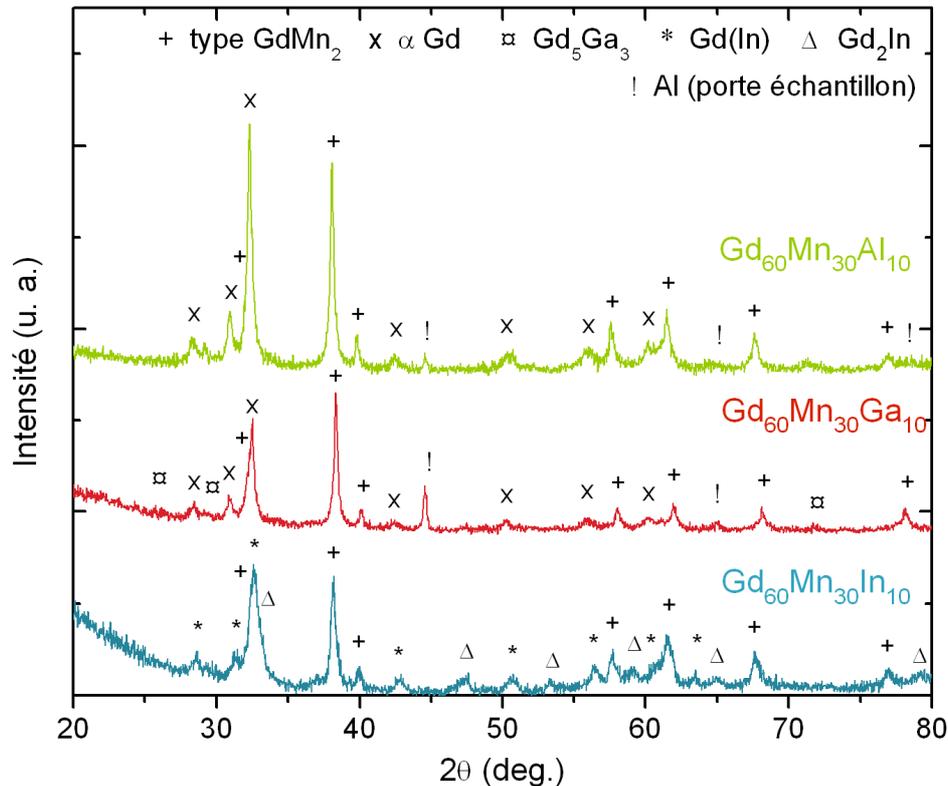


Figure 2.5 - Diffractogrammes de rayons X sur des échantillons de $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga, In$ obtenus après fusion.

Les diffractogrammes de rayons X réalisés sur les deux faces des rubans sont présentés en Figure 2.6. Ils montrent deux halos diffus, caractéristiques d'un matériau amorphe, centrés à environ 32 et 58° . On distingue également la présence de quelques pics de diffraction très faibles, manifestant la présence de petites zones cristallisées. Il s'agit de $Gd(In)$ et Gd_2In sur le diffractogramme de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$, et de la phase α -Gd sur ceux de $Gd_{60}Mn_{30}Al_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$. Le gadolinium est largement majoritaire dans ces trois matériaux, il est donc logique d'observer la cristallisation de ces phases riches en Gd pour lesquelles la germination sera favorisée.

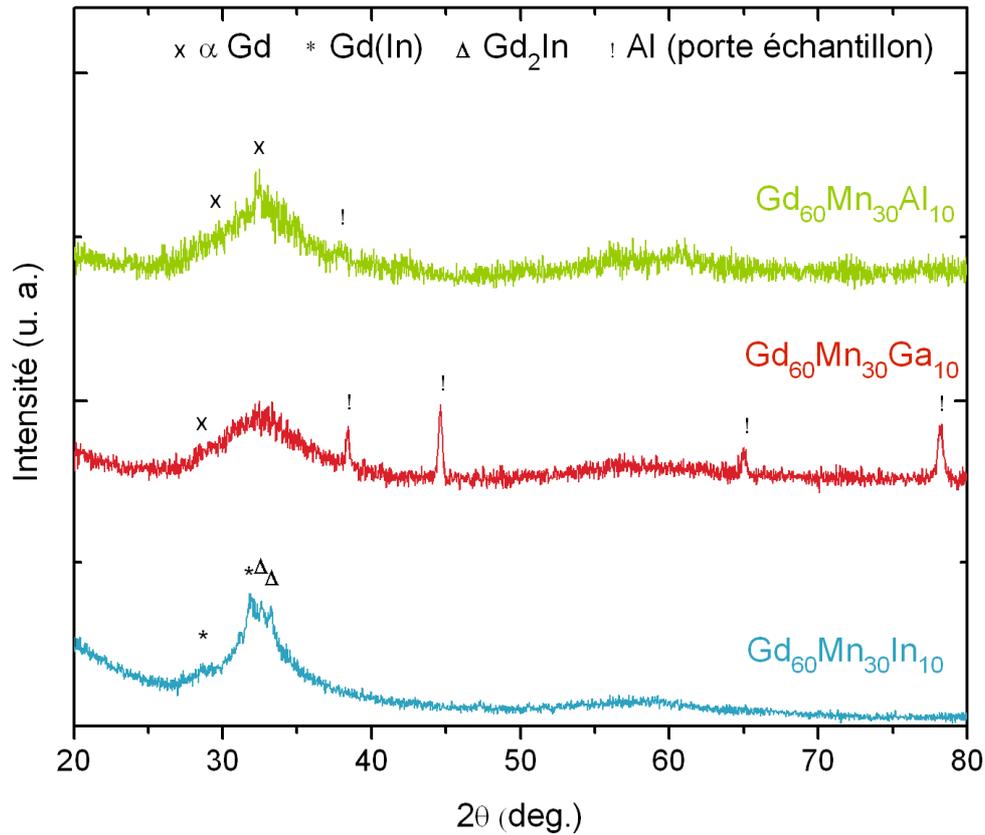


Figure 2.6 – *Diffractogrammes de rayons X sur des rubans de $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga, In$.*

Un récapitulatif des phases présentes après fusion et après melt-spinning est donné dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 – *Phases composant les échantillons obtenus après fusion et après melt-spinning.*

Composition initiale	Après fusion	Après melt-spinning
$Gd_{60}Mn_{30}Al_{10}$	α -Gd	Amorphe
	$GdMn_{1,6}Al_{0,4}$	α -Gd
$Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$	α -Gd	Amorphe
	$GdMn_2$	α -Gd
	Gd_5Ga_3	
$Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$	$Gd(In)$	Amorphe
	$Gd(Mn_{1-x}In_x)_2$	$Gd(In)$
	Gd_2In	Gd_2In

Afin de mieux caractériser ces domaines cristallisés (cristallites), révélés par la diffraction des rayons X, des fragments de rubans ont été observés par microscopie électronique en transmission pour $X = \text{In}$ et Ga .

Les figures de diffraction montrent des points diffractés, en plus des anneaux diffus caractéristiques de l'état amorphe. Les clichés d'observation réalisés dans l'espace direct (Figure 2.7) montrent la présence des nanocristallites à l'origine de ces points de diffraction. Il s'agit des petites zones blanches observables sur les clichés en champ sombre. Ces nanocristallites mesurent entre 10 et 100 nm et sont réparties aléatoirement au sein de la matrice amorphe. Toutefois, il ne nous a pas été possible de confirmer la nature de celles-ci par manque de points de diffraction sur les clichés obtenus.

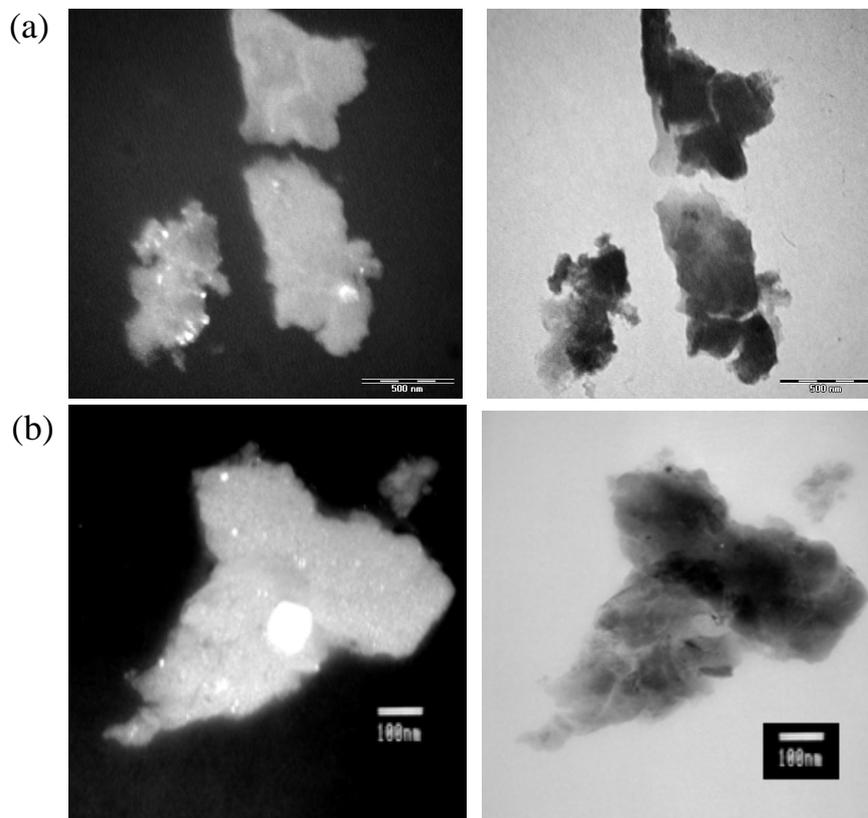


Figure 2.7 – Clichés de TEM en champs sombre et clair de fragments de rubans de $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{In}_{10}$ (a) et $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{10}$ (b) après melt-spinning.

2.2.2. La série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$

Les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur les échantillons $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ obtenus après fusion révèlent la présence de plusieurs composés, en accord avec les diagrammes de phase ternaires Gd-M-In. La partie supérieure de la Figure 2.8 montre, à titre d'exemple, qu'après fusion l'alliage $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ est composé de trois phases : la solution solide Gd(In), et les binaires Gd_2In et $GdMn_2$ dopé par In, comme indiqué au paragraphe 2.2.1.

Les diffractogrammes de rayons X sur les deux faces de rubans de la série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ (partie inférieure de la Figure 2.8) montrent deux halos très diffus centrés à environ 32° et 58° caractéristiques d'un matériau amorphe. Ces positions en 2θ correspondent à celle de la série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ décrite précédemment, et à celles qui ont été reportées pour les rubans amorphes de $Gd_{60}M_{30}Al_{10}$ avec $M = Mn$ et Co [12 - 18].

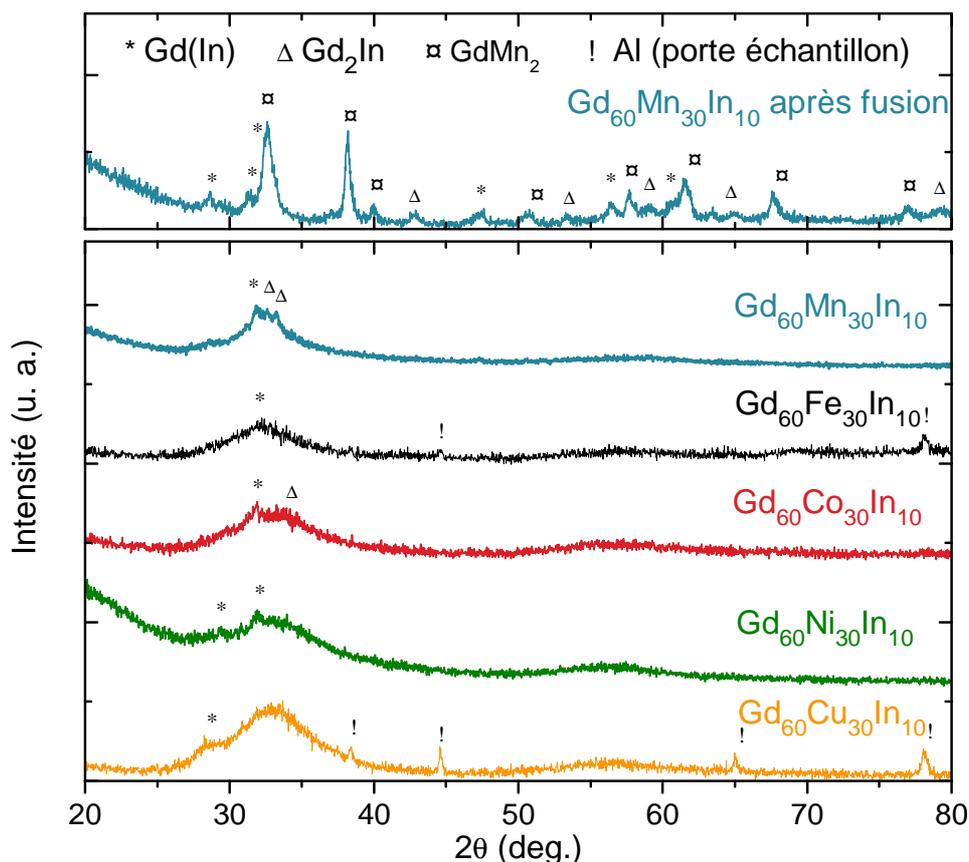


Figure 2.8 – Diffractogrammes de rayons X de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ obtenu après fusion (partie supérieure) et de $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ avec $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ après melt-spinning (partie inférieure). Les phases sont indexées selon des symboles indiqués en haut de la figure.

De même que pour la série de composés $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, de très faibles pics des phases $Gd(In)$ et Gd_2In apparaissent sur les diffractogrammes de rayons X de ces verres métalliques. Ici encore, les matériaux obtenus après melt-spinning ne sont pas complètement amorphes mais nous verrons par la suite que les nanocristallites qu'ils contiennent n'ont pas d'influence sur leur comportement magnétique.

Des mesures de DSC effectuées sur les rubans ont confirmé l'existence d'une transition vitreuse comme le montre la Figure 2.9 pour $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$.

Pour avoir la meilleure estimation possible du bruit de fond, ces mesures DSC ont été réalisées deux fois ; d'abord sur un échantillon constitué de rubans amorphes broyés, puis sur le même échantillon se trouvant cristallisé après la première montée en température (aucun phénomène thermique lié à un changement d'état du matériau ne peut alors avoir lieu).

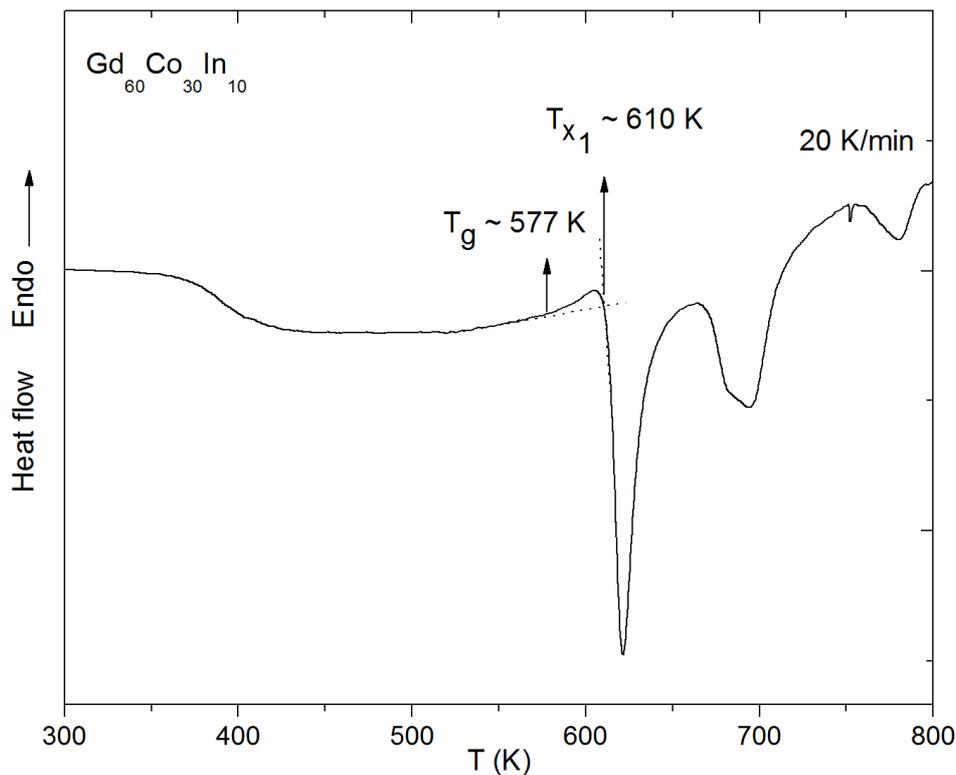


Figure 2.9 – Mesures DSC réalisées sur des rubans broyés de $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ avec une augmentation de température de 20 K/min.

Le verre $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ (Figure 2.9) présente une température de transition vitreuse $T_g = 577\text{ K}$ caractérisée par un phénomène faiblement endothermique. Il présente ensuite plusieurs pics de cristallisation entre 300 et 800 K, dénotant un processus de cristallisation complexe dans ces verres métalliques. Le premier de ces pics débute à $\sim 610\text{ K}$, la région de

surfusion de cet échantillon présente alors une amplitude ΔT ($\Delta T = T_{xl} - T_g$) égale à 33 K. Cette valeur de ΔT caractérise la stabilité de l'état amorphe du matériau et sa résistance à la cristallisation lorsque celui-ci est chauffé. Ces valeurs de T_g et ΔT sont comparables avec celles obtenues pour $Gd_{55}Co_{20}Fe_5Al_{20}$ par Chol-Lyong *et al.* [31].

2.3. Propriétés magnétiques des verres à base de gadolinium

2.3.1. Influence de l'élément X dans la série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga$ et In

Les variations d'aimantation $M(T)$ mesurées sur des rubans broyés, dans un champ magnétique de 0,05 T, sont reportées à la Figure 2.10. Pour les trois verres métalliques, on observe une forte augmentation de l'aimantation entre 150 et 200 K lorsque la température décroît, indiquant l'établissement d'un ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique. Les températures de Curie de ces transitions, correspondant au maximum des dérivées des courbes $M(T)$ (encart de la Figure 2.10), sont respectivement, 171, 176 et 180 K pour $X = Al, Ga$ et In . Ce type de transition ayant lieu sur une large gamme de température est typique d'une phase structurellement désordonnée [32]. Elles peuvent donc être attribuées aux matrices amorphes de chacun des verres métalliques.

Les transitions ferromagnétiques de $Gd(In)$ [29] et Gd_2In [30], respectivement à 200 et 248 K, ne sont pas visibles sur la courbe d'aimantation $M(T)$ de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ malgré la présence de nanocristallites détectées par la diffraction des rayons X. Une première explication possible serait la présence d'une « couche morte magnétique » à la surface de ces nanocristallites [33] qui en diminuerait l'aimantation à tel point qu'elle ne soit pas détectable, étant donné leur faible nombre. Une seconde explication, plus vraisemblable, est l'écrantage des interactions d'échange entre nanoparticules voisines par la matrice dans l'état paramagnétique [34] à ces températures (sa température de Curie étant de 180 K). Enfin, la transition magnétique observée à 284 K (encart de la Figure 2.10) sur les courbes d'aimantation $M(T)$ des composés $Gd_{60}Mn_{30}Al_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$ est identifiée comme la transition d'ordre ferromagnétique des nanoparticules de α -Gd [12] détectées par la diffraction des rayons X. Le fait que cette transition soit visible, contrairement à celles de Gd_2In et $Gd(In)$ peut s'expliquer par une distance moyenne entre nanocristallites de α -Gd assez faible pour que celles-ci puissent interagir dans un champ magnétique de 0,05 T (contrairement à celles présentes dans les verres $Gd_{60}Mn_{30}Al_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$).

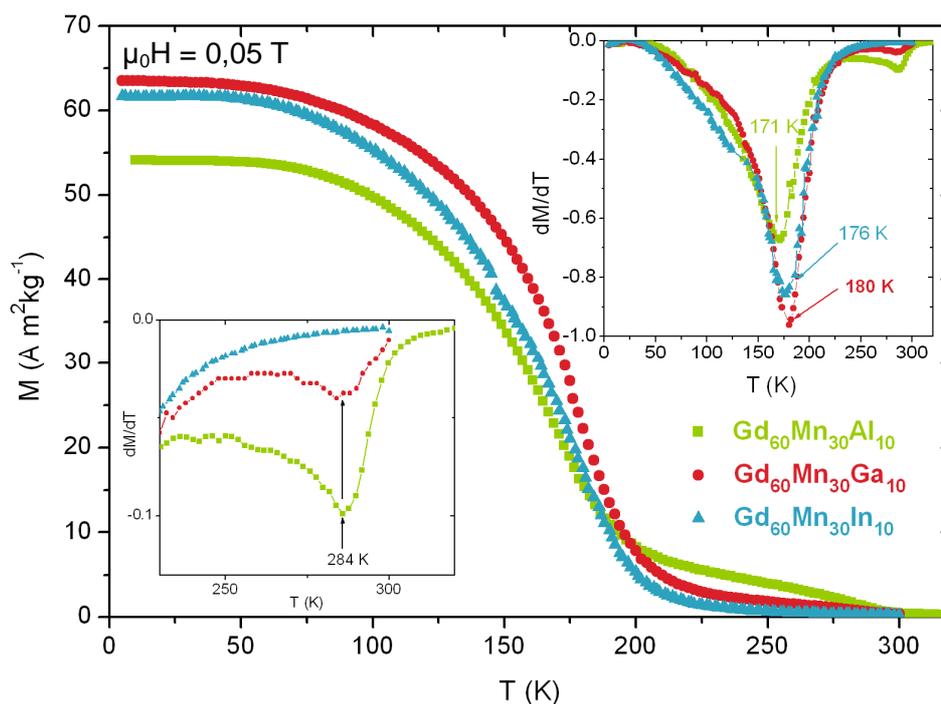


Figure 2.10 – Dépendance en température de l'aimantation $M(T)$ des rubans de $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga$ et In , sous un champ magnétique de $0,05$ T. Les encarts montrent la dérivée de M par rapport à la température sur des gammes de températures adaptées à l'observation des transitions magnétiques.

Les cycles d'hystérèses magnétiques des verres $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ (Figure 2.11), mesurés à 5 K, entre $-4,6$ et $4,6$ T, montrent de très faibles ouvertures de cycle (dénnotant une irréversibilité) avec des champs coercitifs respectivement, de 42 et 56 $A\ m^2\ kg^{-1}$ (encart de la Figure 2.11).

Ces deux matériaux présentent une bonne cyclabilité et leur perte d'énergie au cours d'un cycle d'aimantation/désaimantation est négligeable (respectivement $14,3$ $J\ kg^{-1}$ et $24,7$ $J\ kg^{-1}$).

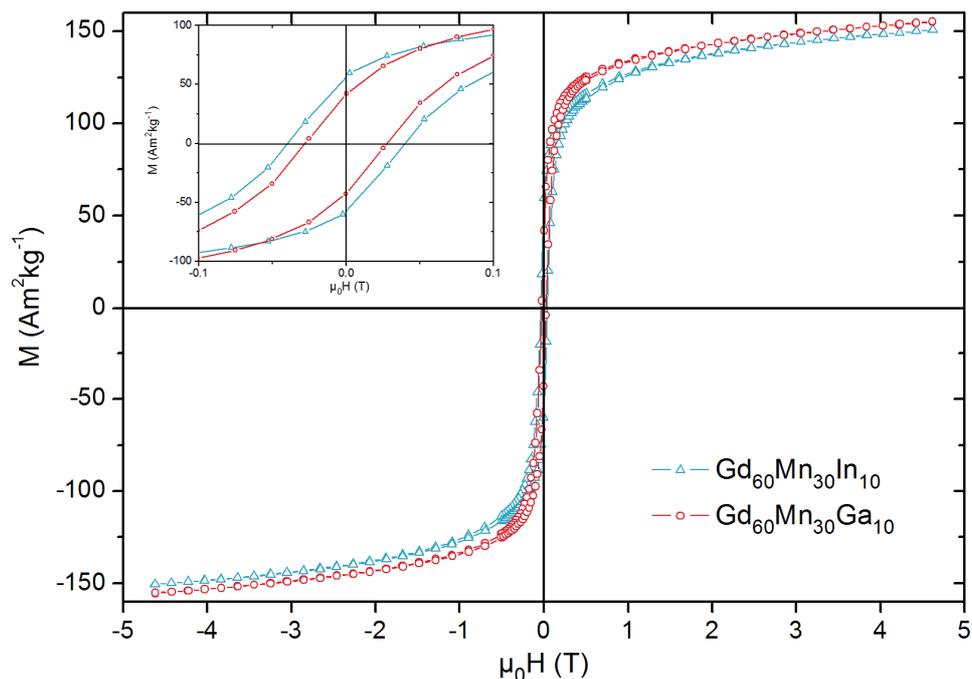


Figure 2.11 – Cycles d'aimantation isotherme $M(H)$ de $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Ga$ et In , entre $-4,6$ et $4,6$ T, à 5 K. L'encart présente un zoom de $M(H)$ entre $-0,1$ et $0,1$ T.

Les courbes d'aimantation isotherme de $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$, dans un champ croissant entre 0 et $4,6$ T, à des températures échelonnées tous les $12,5$ K entre 5 et 305 K et à 360 K, sont reportées à la Figure 2.12.

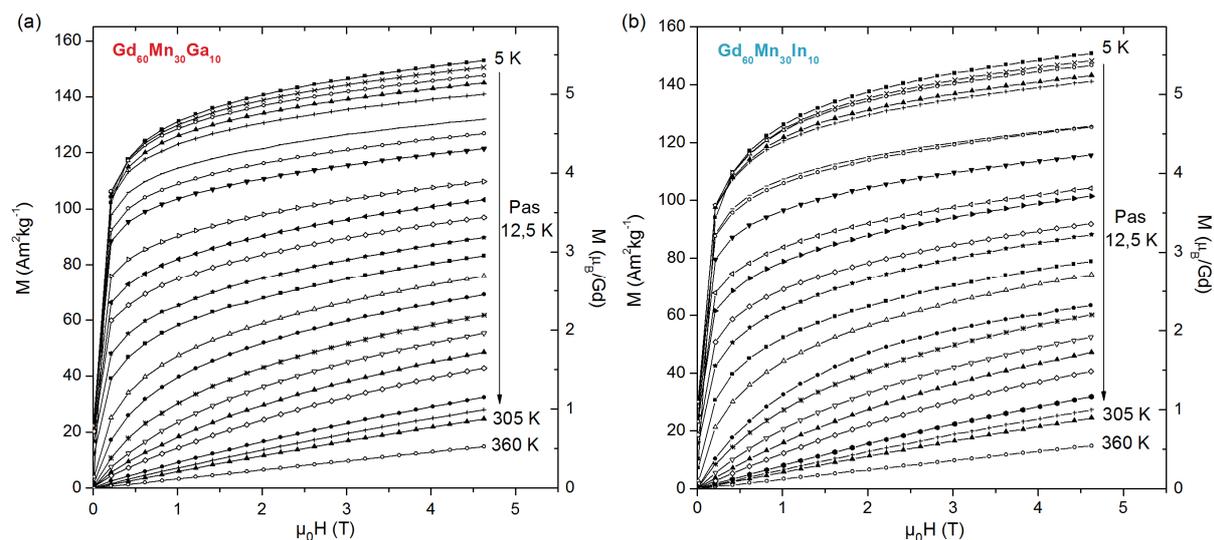


Figure 2.12 – Isothermes magnétiques $M(H)$ de $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Ga$ (a), In (b).

Au-dessus de T_C , l'aimantation augmente quasiment linéairement avec la température, indiquant un comportement paramagnétique. En dessous de T_C , les courbes sont

caractéristiques d'un comportement ferromagnétique et confirment la quasi-absence de rémanence dans ces rubans amorphes. Du fait de la détection de petites zones cristallisées ayant leur propre transition ferromagnétique dans $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{10}$, il ne serait pas totalement exact d'exprimer une valeur de moment magnétique par formule unitaire ou par atome de gadolinium dans l'échantillon. La seule estimation permettant des comparaisons, est alors de rapporter l'aimantation à saturation à la masse de Gd, et de comparer cette valeur à l'aimantation maximale qu'il est théoriquement possible d'obtenir avec 1 kg de Gd à la saturation ferromagnétique.

Dans ces mesures, les points à 5 K et 4,6 T sont ceux auxquels les échantillons sont les plus près de la saturation magnétique (bien que la saturation ne soit manifestement pas atteinte). Dans ces conditions, l'aimantation exprimée par masse de Gd est de 191,0 et 195,5 $\text{A m}^2 \text{ kg}_{(\text{Gd})}$ pour $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{10}$ et $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{In}_{10}$ respectivement. Cela représente 77 et 79 % de l'aimantation atteinte pour 1 kg de Gd (à la saturation ferromagnétique, calculée avec le moment magnétique de l'ion Gd^{3+} de $7 \mu_{\text{B}}$). Ce résultat suggère que l'état magnétique de ces matériaux $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{X}_{10}$ est plus complexe qu'un seul ordre ferromagnétique. Il semble que l'alignement complet des spins de Gd soit impossible dans ces verres métalliques, ce qui suggère l'existence d'un ordre ferrimagnétique dans ces matériaux ou d'un comportement de type verre de spin à basse température. Cette singularité est étudiée de façon détaillée au paragraphe 2.2.5 de ce chapitre.

2.3.2. Influence de l'élément M dans la série $\text{Gd}_{60}\text{M}_{30}\text{In}_{10}$, $M = \text{Mn, Co, Ni et Cu}$

Les variations d'aimantation $M(T)$ en fonction de la température mesurées sur des rubans broyés, avec un champ magnétique de 0,05 T sont reportées à la Figure 2.13. Tous les rubans présentent une légère irréversibilité entre les courbes ZFC (pour Zero Field Cooled, où l'échantillon est préalablement refroidi sous un champ magnétique nul et la mesure effectuée en augmentant la température) et FC (pour Field Cooled, où la mesure est effectuée en diminuant la température après l'augmentation de celle-ci sous champ magnétique non nul) à basse température. Ce comportement est très accentué dans le cas de $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{In}_{10}$. Celui-ci présente une très nette diminution de l'aimantation sur la courbe de ZFC alors que celle de FC reste constante. Un comportement similaire a été montré pour des rubans métalliques de $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{10}$ [12].

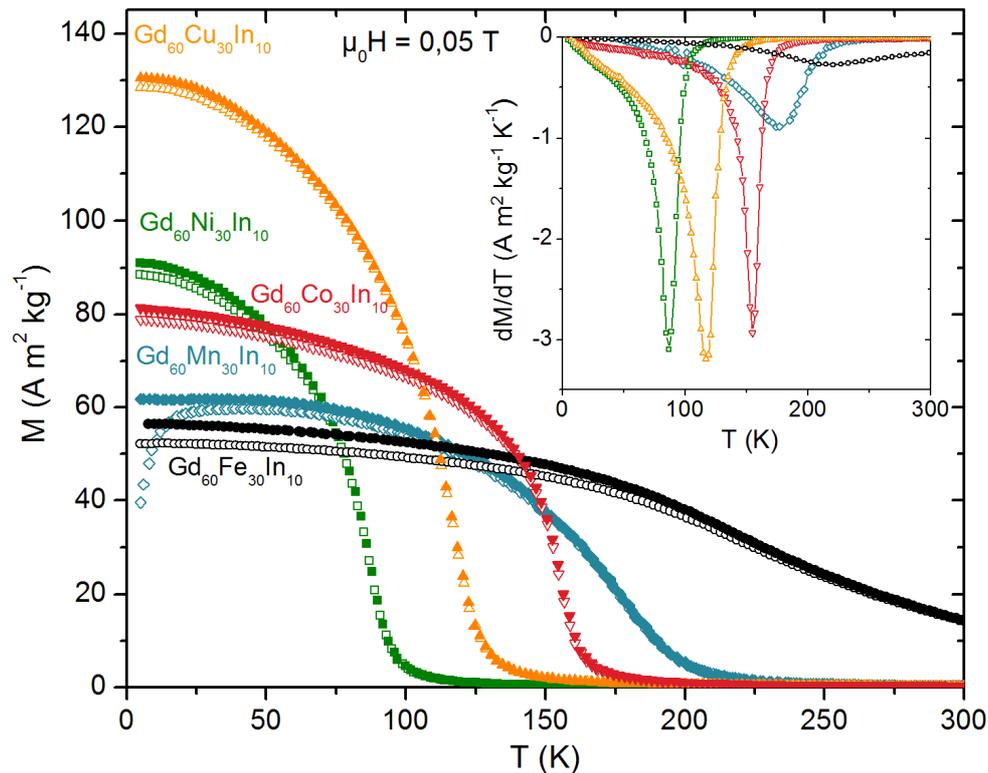


Figure 2.13 – Dépendance en température de l'aimantation M (mesures « zero-field-cooled » en symboles vides et « field-cooled » en symboles pleins) de rubans broyés de $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$, sous un champ magnétique de $0,05 T$. L'encart montre les dérivées dM/dT en fonction de T .

L'augmentation très lente et étendue de l'aimantation visible pour chaque échantillon, est caractéristique d'une phase structurellement désordonnée et peut être attribuée à l'ordre ferromagnétique des moments magnétiques de la matrice amorphe [32]. Les températures de Curie de ces échantillons ont été obtenues en prenant les extrema des dérivées dM/dT en fonction de T , présentées dans l'encart de la Figure 2.13. Aucune transition secondaire, éventuellement dues aux phases très faiblement cristallisées détectées dans ces matériaux par les mesures de diffraction des rayons X, ne sont visibles.

L'aimantation de $Gd_{60}Fe_{30}In_{10}$ à $300 K$ (i. e. au-delà de la température de Curie de la phase amorphe évaluée à $220 K$) est plus élevée que la valeur attendue pour un état paramagnétique seul, et ce même à $350 K$. Cela révèle la probable présence d'une seconde phase ferromagnétique (probablement un oxyde de fer) dans le matériau, dont la T_C est supérieure à $350 K$. La courbe d'aimantation de $Gd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ obtenue par Schwarz *et al.* [16] présente la même caractéristique mais les auteurs ne donnent pas d'explication

particulière. Nous avons donc choisi de ne pas continuer le travail de caractérisation sur l'échantillon $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{In}_{10}$ pour éviter de tirer de fausses conclusions.

Comme le montre la Figure 2.13, le changement d'élément de transition M dans la série $\text{Gd}_{60}M_{30}\text{In}_{10}$ donne accès à une large gamme de températures de Curie. Celles-ci sont reportées au tableau 2.2 (page 77) et se situent entre 86 K avec $M = \text{Ni}$, et 180 K avec $M = \text{Mn}$. La température de Curie est un paramètre intrinsèque de la transition magnétique liée aux interactions indirectes de type RKKY qui gouvernent les propriétés des intermétalliques à base de terres rares telles que le gadolinium. Ces interactions dépendent localement des distances interatomiques Gd-Gd et du nombre d'électrons de conduction, deux paramètres variant avec la nature de l'élément de transition 3d, M . Une évolution comparable est observée pour la série de verres métalliques $\text{Gd}_{55-60}M_{25-30}\text{Al}_{20-10}$ avec des T_C respectivement égales à 80, 143 et 171 K pour $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{20}$ [10], $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ [18] et $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{10}$ [35].

Les mesures de $M(H)$ effectuées sur des rubans broyés, entre -4,6 et 4,6 T à la température de 5 K sont reportées à la Figure 2.14.

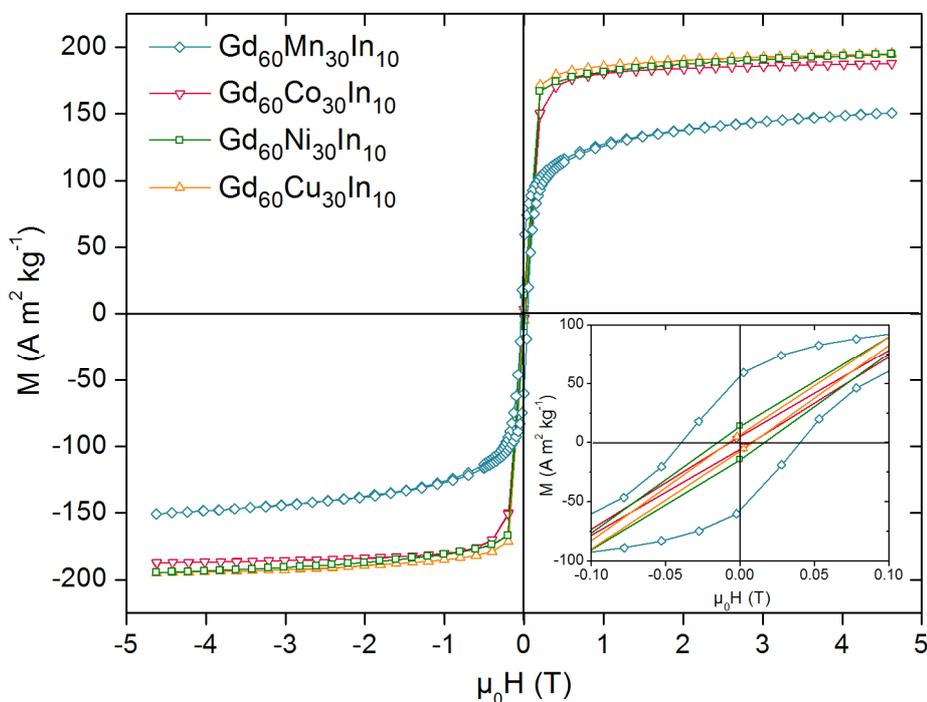


Figure 2.14 - Cycles d'aimantation isotherme $M(H)$ entre -4,6 et 4,6 T, à 5 K de $\text{Gd}_{60}M_{30}\text{In}_{10}$, $M = \text{Mn}$ (a), In (b). L'encart présente un zoom de $M(H)$ entre -0,1 et 0,1 T.

Les composés avec $M = Co, Ni$ et Cu ne montrent pas d'hystérèse notable contrairement à $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$, qui possède une rémanence de $56 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ et une coercivité de $0,039 \text{ T}$. Toutefois, sa perte d'énergie estimée à $24,7 \text{ J kg}^{-1}$, reste très faible.

2.4. Propriétés magnétocaloriques des verres à base de gadolinium

2.4.1. La série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Ga$ et In

La variation isotherme d'entropie magnétique ΔS_m a été calculée à partir des courbes expérimentales d'aimantation isotherme $M(H)$ par l'application de la relation de Maxwell :

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H} = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.1)$$

avec $M(T, H)$ l'aimantation mesurée en fonction du champ magnétique pour diverses températures, H le champ magnétique appliqué et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. Les résultats obtenus pour des champs appliqués de $0,01$ à $4,6 \text{ T}$ sont reportés à la Figure 2.14 pour les deux verres métalliques.

Comme attendu pour un matériau ferromagnétique présentant un effet magnétocalorique, leurs variations d'entropie magnétique sont négatives et atteignent un pic minimum près de la température d'ordre. Les deux alliages possèdent des valeurs de $\Delta S_m(T)$ comparables (Figure 2.15) : ΔS_m atteint les valeurs maximales de $-1,49$ et $-1,53 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $\mu_0 \Delta H = 2 \text{ T}$; et $-3,04$ et $-3,15 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $\mu_0 \Delta H = 4,6 \text{ T}$ pour $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$, respectivement. Ces dernières valeurs de ΔS_m sont plus faibles que celles de la plupart des verres métalliques magnétocaloriques [10 – 17, 36]. La largeur à mi hauteur du pic de variation d'entropie magnétique, δT , de ces deux verres est de 157 K pour $\mu_0 \Delta H = 2 \text{ T}$, et 200 et 190 K pour $\mu_0 \Delta H = 4,6 \text{ T}$, pour $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$, respectivement. Contrairement à celles de ΔS_m^{pic} , ces valeurs sont très élevées par rapport à l'ensemble des matériaux magnétocaloriques, y compris pour d'autres verres métalliques [37].

Comme il est précisé dans le chapitre 1, la capacité de réfrigération RC d'un matériau est définie comme l'aire intégrée sous la courbe $\Delta S_m(T)$, avec les températures correspondant aux valeurs à mi-hauteur du pic comme bornes d'intégration.

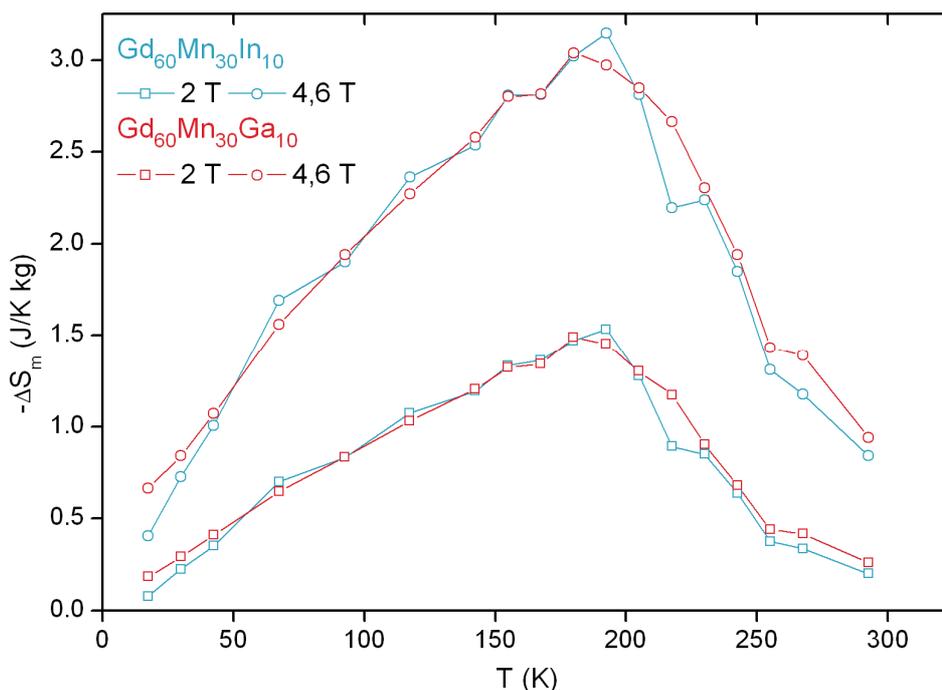


Figure 2.15 – Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique de $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ pour $\mu_0 \Delta H = 2$ et $4,6$ T.

Un calcul très précis de RC nécessite de soustraire à cette intégration la perte liée à l'existence d'un cycle d'hystérèse. Ainsi, pour $\mu_0 \Delta H = 4,6$ T, les valeurs de RC sont de 472 (avec une perte d'hystérèse d'environ 3,0 % durant un cycle) et 451 $J\ kg^{-1}$ pour $Gd_{60}Mn_{30}Ga_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$, respectivement.

2.4.2. La série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ et Cu

2.4.2.1. Mesures de chaleur spécifique

La chaleur spécifique C_p se décompose en trois contributions :

$C_p = C_{el} + C_{ph} + C_m$, avec C_{el} , C_{ph} et C_m les contributions électronique, phononique et magnétique. Dans le cas de $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$, afin d'isoler la contribution magnétique C_m de ce composé, nous avons mesuré la chaleur spécifique du verre métallique non magnétique isotype $La_{60}Co_{30}In_{10}$. La contribution magnétique est alors obtenue par la différence $C_p(Gd_{60}Co_{30}In_{10}) - C_p(La_{60}Co_{30}In_{10})$ en considérant que les contributions électroniques et phononiques sont similaires pour les deux verres métalliques. On observe ainsi que $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ (Figure 2.16(a)) présente un net pic de C_m à 152 K. Cette valeur est légèrement

inférieure à celle des mesures d'aimantation, de 159 K, mais ces résultats restent très cohérents. Schwarz *et al.* [19] ont également observé l'apparition d'un pic magnétique sur les mesures de chaleur spécifique de $Gd_{60}Co_{30}Al_{10}$ à champ magnétique nul, à une température correspondant à la température de Curie déterminée par les mesures d'aimantation. Ils n'ont toutefois pas essayé de déduire la contribution magnétique à partir de ces mesures.

Un tel traitement de la chaleur spécifique par soustraction des mesures de $La_{60}Mn_{30}In_{10}$ n'a pas été possible pour $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ car l'échantillon au lanthane amorphe n'a pas pu être obtenu. Nous avons alors calculé les contributions électronique et phononique en fittant les mesures avec des modèles adaptés. La contribution électronique varie de façon linéaire avec la température selon $C_{el} = \gamma T$, γ étant le coefficient de Sommerfeld, indépendant de la température. La contribution des phonons dans un solide cristallin peut être calculée à l'aide du modèle de Debye selon l'équation suivante :

$$C_{ph}(T) = 9nR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx, \quad (2.2)$$

où θ_D est la température de Debye, n le nombre d'atomes dans l'échantillon et $x_D = \theta_D/T$. Ainsi, afin d'extraire la contribution magnétique $C_m(T)$, les données $C_p(T)$ ont été analysées en utilisant ces deux expressions pour ajuster la courbe expérimentale en dehors des contributions magnétiques. Nous avons ainsi obtenue la courbe des contributions non magnétiques représentée en noir à la Figure 2.16(b). La chaleur spécifique de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ ne présente aucun point d'inflexion qui pourrait traduire la transition magnétique. On constate toutefois, l'existence d'une très large bosse sur le tracé de C_m qui atteint son maximum près de 180 K. La proximité de ce maximum avec la température de Curie obtenue par les mesures magnétiques ($T_C = 180$ K) semble indiquer que la transition magnétique en est à l'origine. La largeur de cette contribution magnétique est de plus, en accord avec les courbes $M(T)$ montrant une transition magnétique très élargie pour le verre $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$. Il est à noter que le petit pic de C_m , visible à basse température est un artefact lié à l'ajustement de C_{ph} à haute température. Les paramètres ajustés sont $\gamma = 25$ mJ mol⁻¹ K⁻² et $\theta_D = 170$ K.

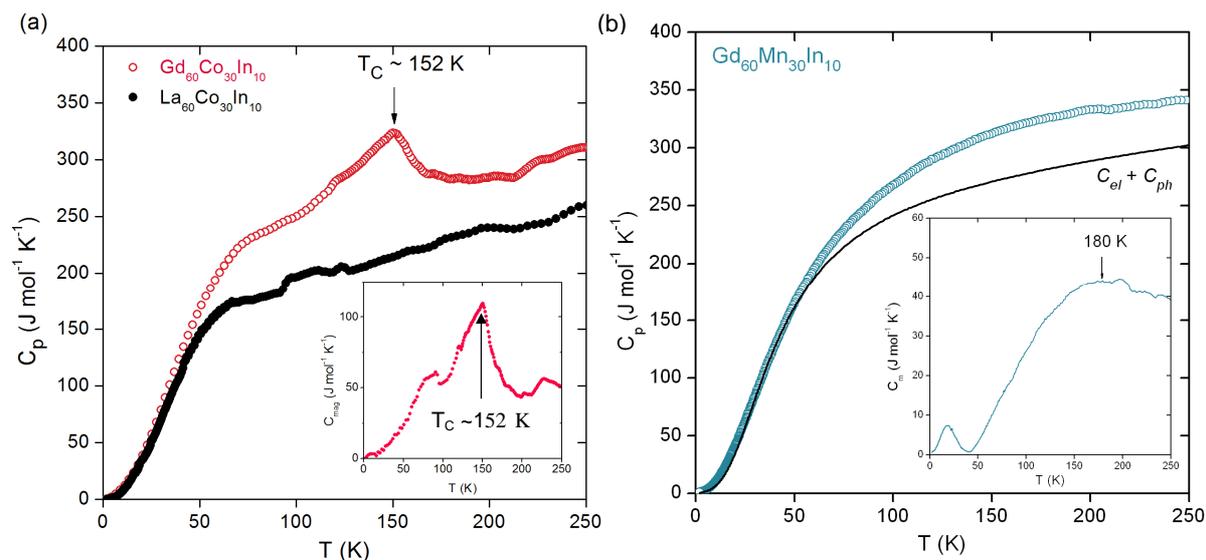


Figure 2.16 – Dépendance en température de la chaleur spécifique C_p de rubans broyés de $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{30}\text{In}_{10}$ (a) et $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{In}_{10}$ (b) entre 1,8 et 250 K. Les courbes noires représentent l'évolution de la C_p de $\text{La}_{60}\text{Mn}_{30}\text{In}_{10}$ (a) et la somme des contributions électroniques et phononiques ajustées pour $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{In}_{10}$ (b). Les encarts montrent les contributions magnétiques déduites pour chaque matériau.

Très peu de données concernant la chaleur spécifique de verres métalliques ont été publiées et aucune ne porte sur un système contenant du gadolinium et du manganèse. Il est donc difficile aujourd'hui d'estimer la fiabilité de ces résultats en les comparant à d'autres.

2.4.2.2. Effet magnétocalorique

La variation d'aimantation isotherme $M(H)$, de $\text{Gd}_{60}\text{M}_3\text{In}_{10}$ avec $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu a été mesurée dans un champ magnétique croissant entre 0 et 4,6 T, pour de nombreuses températures, entre 5 et 300 K. Ces mesures permettent, en intégrant la relation (2.1) (page 72), de calculer $\Delta S_m(T)$ pour ces matériaux amorphes. Ces résultats, pour des variations de champs magnétiques de 2 et 4,6 T, sont reportés à la Figure 2.17.

Les calculs d'erreur sur la valeur de $\Delta S_m(T)$, $\sigma(\Delta S_m(T))$ ont été faits avec la méthode décrite par Pecharsky et Gschneidner [38], en utilisant la relation (1.13). Les données ont été collectées avec un pas constant en champ magnétique $\mu_0\delta H = 0,2 \text{ T}$ mais avec un pas en température δT compris entre 4 et 25 K selon les mesures. Comme ces auteurs, nous avons estimé l'incertitude sur la mesure d'aimantation σM à 0,5 % et choisi comme incertitudes sur la mesure du champ magnétique $\sigma H = 0,001H$ et sur celle de la température

$\sigma T = 0,1 K + 0,001T$. Les courbes en pointillées de la Figure 2.17(b) représentent l'erreur due à la somme de toutes ces incertitudes. La fluctuation de la largeur de l'erreur dépend principalement de la valeur de δT qui n'est pas toujours constante, même pour un matériau donné.

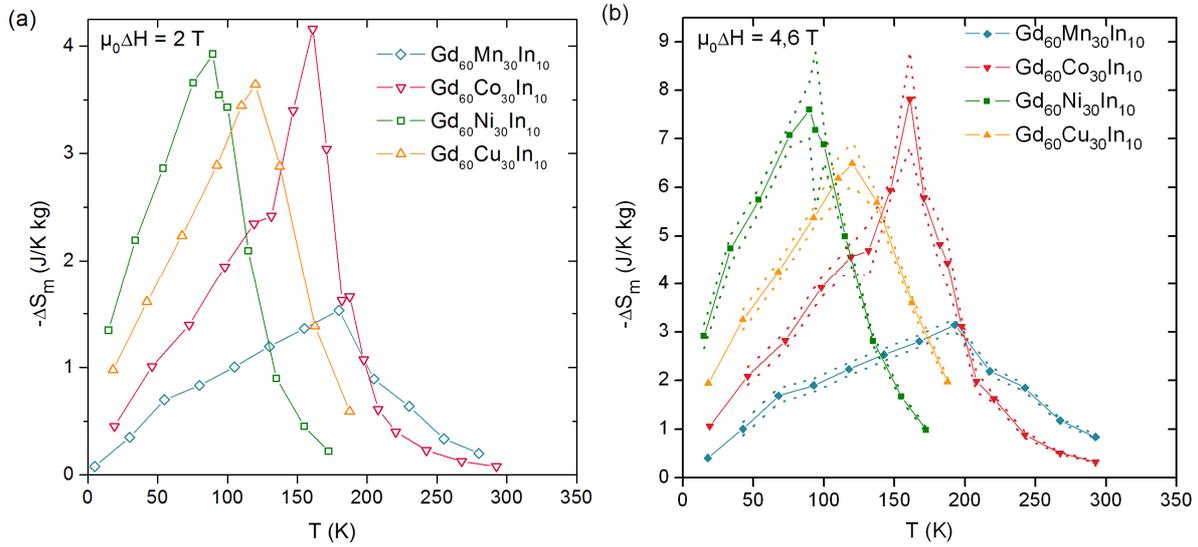


Figure 2.17 - Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique de $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ et Cu , pour $\mu_0\Delta H = 2$ (symboles vides) et $4,6 T$ (symboles pleins). Les courbes en pointillés (b) représentent les limites de l'erreur combinée (relation 1.13, page 24) sur le calcul de ΔS_m par la méthode indirecte.

Les variations en température de ΔS_m , pour tous les verres, présentent de larges pics centrés près de leurs températures de Curie respectives. Les valeurs de ΔS_m^{pic} pour $M = Co, Ni$ et Cu se situent entre 72 et 89 % de celle du Gd pur [39] et celle relative à $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ est plus de deux fois plus faible. Toutefois, les fortes valeurs de δT , en particulier celle de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ conduisent à des capacités de réfrigération compétitives vis-à-vis du gadolinium, et même supérieures, dans les cas de $Gd_{60}Ni_{30}In_{10}$ et $Gd_{60}Cu_{30}In_{10}$.

Notons (tableau 2.2) que lorsqu'elles sont exprimées par masse de Gd, les valeurs de $\Delta S_m^{pic}/Gd$ et RC/Gd s'avèrent nettement supérieures à celles du gadolinium pur mais sont atteintes à de plus faibles températures.

Tableau 2.2 – Températures de Curie T_C , températures du pic de variation d'entropie magnétique T_{pic} , maxima de la variation d'entropie magnétique ΔS_m^{pic} , largeurs en température à mi-hauteur du pic d'entropie magnétique δT et capacités de réfrigération RC des alliages amorphes et du Gd, à 4,6 T. $\Delta S_m^{pic}/Gd$ et RC/Gd sont les valeurs rapportées à la masse de Gd dans le matériau.

Composition	T_C (K)	T_{pic} (K)	ΔS_m^{pic} (J/kg K)	$\Delta S_{m/Gd}^{pic}$ (J/kg(Gd) K)	δT (K)	RC (J/kg)	RC/Gd (J/kg(Gd))
Gd ₆₀ Mn ₃₀ In ₁₀	180	192,5	-3,1	-4,0	199	466	563
Gd ₆₀ Co ₃₀ In ₁₀	159	161	-7,7	-10,1	77	406	616
Gd ₆₀ Ni ₃₀ In ₁₀	86	89,5	-8,2	-10,8	96	602	780
Gd ₆₀ Cu ₃₀ In ₁₀	115	120	-6,6	-8,7	120	598	877
Gd pur	293	-	-9,2*	-9,2*	73*	503*	503*

* Valeurs obtenues par l'interpolation des données issues de [39] à 4,6 T.

La variation adiabatique de température ΔT_{ad} des verres métalliques Gd₆₀Mn₃₀In₁₀ et Gd₆₀Co₃₀In₁₀ a été déterminée en combinant les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique à champ nul (Figure 2.16) à l'aide de la relation (2.3) proposée par Foldeaki *et al.* [6], qui néglige la dépendance de C_p en fonction du champ magnétique :

$$\Delta T_{ad}(T) = -\frac{T}{C_p(T)_{H=0}} \Delta S_m(T)_{\Delta H} \quad (2.3)$$

L'évolution de $\Delta T_{ad}(T)$ pour ces deux matériaux, pour une variation de champ magnétique entre 0 et 1,81 T est tracée à la Figure 2.18. La mesure directe de ΔT_{ad} effectuée sous une variation de champ magnétique de 1,77 T (effectuée avec une vitesse de variation du champ magnétique de 1 T/s) est présentée en rouge sur la Figure 2.18(b). Il est à noter que, parmi les mesures magnétiques effectuées, il n'est pas possible de calculer ΔT_{ad} pour une variation de champ magnétique de 1,77 T, la plus proche valeur calculable étant 1,81 T.

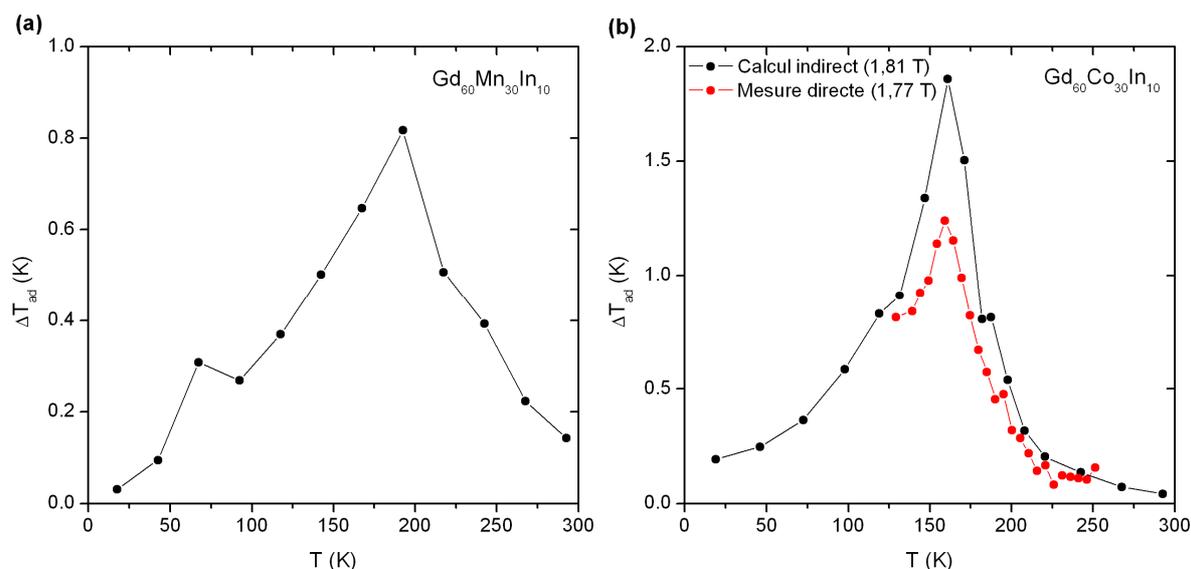


Figure 2.18- Dépendance en température de la variation adiabatique de température ΔT_{ad} avec une variation de champ magnétique de 1,81 T pour $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ (a) et $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ (b). La courbe en rouge (b) représente la mesure directe de ΔT_{ad} effectuée avec une variation de champ magnétique de 1,77 T.

L'écart de ΔT_{ad} entre les maximums des valeurs mesurée (1,24 K) et calculée (1,86 K) pour $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ est d'environ 34 %. Cette valeur assez élevée s'explique, d'une part par la surestimation associée à la méthode de calcul à partir des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique, et à la probable sous-estimation de la valeur mesurée directement du fait d'un mauvais contact thermique entre les rubans. Schwarz *et al.* [19] ont effectué des mesures de ΔT_{ad} sur des rubans amorphes de composition globale $Gd_{60}Co_{30}Al_{10}$, sous une variation de champ magnétique de 1,9 T. Ils ont obtenu des valeurs proches de 1,9 K par des mesures directes et par le calcul indirect via les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique ; et une valeur d'environ 1,2 K par le calcul indirect à partir des mesures de chaleur spécifiques sous différents champs magnétiques. Nos résultats sont, dans l'ensemble, assez cohérents avec ceux de Foldeaki *et al.*.

La Figure 2.19 montre l'évolution de $-\Delta S_m^{pic}/\mu_0\Delta H$ (a) et $\delta T/\mu_0\Delta H$ (b) en fonction de T_C pour les verres métalliques $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ ou Cu (carrés vides) et pour ceux issus de la littérature du type $Gd_{45 \leq w \leq 65}(R_x)M_{20 \leq y \leq 30}Al_{10 \leq z \leq 35}$ avec R une terre rare et M un élément de transition (carrés pleins). Comme ces données viennent de mesures effectuées sous différents champs magnétiques, il est nécessaire de s'affranchir de l'effet du champ pour

comparer ces matériaux, une manière très simple de le faire est alors de les diviser par le champ magnétique avec lequel elles ont été obtenues.

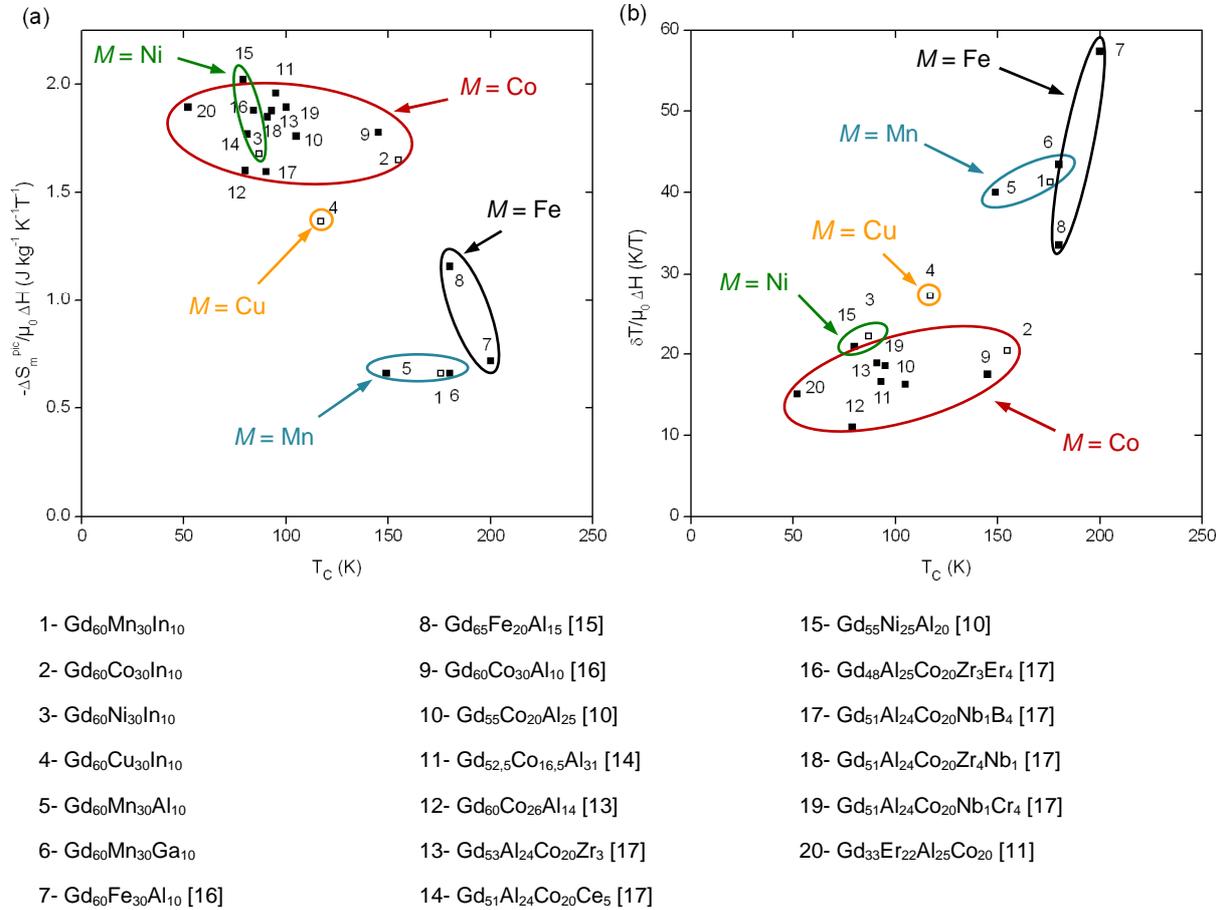


Figure 2.19 – Pic de variation d'entropie magnétique divisé par la variation de champ magnétique, $-\Delta S_m^{pic}/\mu_0\Delta H$ (a) et largeur en température à mi-hauteur de ΔS_m divisé par la variation de champ magnétique, $\delta T/\mu_0\Delta H$ (b) en fonction de T_C , des rubans $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni, Cu$ (carrés vides) et de composés amorphes de formule globale $Gd_{45\leq w\leq 65}(R_x)M_{20\leq y\leq 30}Al_{10\leq z\leq 35}$ de la littérature (carrés pleins).

Les deux grandeurs $-\Delta S_m^{pic}$ et δT varient inversement l'une de l'autre en fonction de T_C . Cela va naturellement imposer une limite en termes de RC atteignable avec ces verres à base de Gd puisqu'on ne pourra pas maximiser à la fois $-\Delta S_m^{pic}$ et δT . Une deuxième tendance observable est le regroupement des caractéristiques de ces verres métalliques selon l'élément de transition utilisé. Cela confirme l'influence de l'élément M sur les propriétés magnétiques des verres métalliques à base de Gd.

2.4.2.3. Lois de puissances près de la transition magnétique

La description d'une transition magnétique du second ordre aux alentours de la température critique peut être faite par l'utilisation des exposants critiques qui lui sont propres [40]. Il s'agit d'exprimer les grandeurs étudiées en fonction des grandeurs pertinentes du système selon une loi de puissance. Dans un système magnétique, les exposants critiques les plus pertinents correspondent à la dépendance en température de l'aimantation spontanée ($M \propto (T_C - T)^\beta$ avec T_C , la température de Curie et $T < T_C$) et à la dépendance en champ magnétique de la valeur d'aimantation à la température de Curie ($M \propto H^{1/\delta}$). Selon le type de matériau, les exposants critiques β et δ ont des valeurs différentes et tous les matériaux de mêmes exposants critiques appartiennent à la même classe universelle, suivant alors les mêmes lois de puissance aux environs de la transition.

L'étude de la dépendance en champ magnétique des grandeurs caractéristiques de l'effet magnétocalorique présente un très grand intérêt. Elle permet d'une part, d'identifier les matériaux qui se comportent de façon similaire et les voies d'amélioration de ces propriétés. Elle constitue, d'autre part, un outil intéressant permettant d'extrapoler ces propriétés dans des conditions non accessibles au laboratoire. La dépendance en champ magnétique de la variation d'entropie magnétique peut être exprimée selon une loi de puissance du type $\Delta S_m \propto H^n$ avec un exposant n qui dépend à la fois de la température et du champ magnétique.

L'exposant n tend vers 1 à basse température, ce qui indique qu'à ces températures la variation d'aimantation ne dépend pas du champ magnétique. A haute température, il tend vers 2 en accord avec la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. A $T = T_C$, n atteint un minimum. Dans l'approximation du champ moyen, celui-ci vaut $2/3$ comme prédit par Osterreicher et Parker [41], mais en règle générale, n est différent de cette valeur et dépend des exposants critiques [42].

Des fits de lois de puissance du type $-\Delta S_m^{pic} \propto (\mu_0 H)^n$ et $\delta T \propto (\mu_0 H)^m$ (Figures 2.20 et 2.21) ont été réalisés en collaboration avec Rafael Caballero-Flores et Victorino Franco du Département de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Séville. Les exposants obtenus pour ces lois de puissance sont présentés dans le tableau 2.3 (page 82).

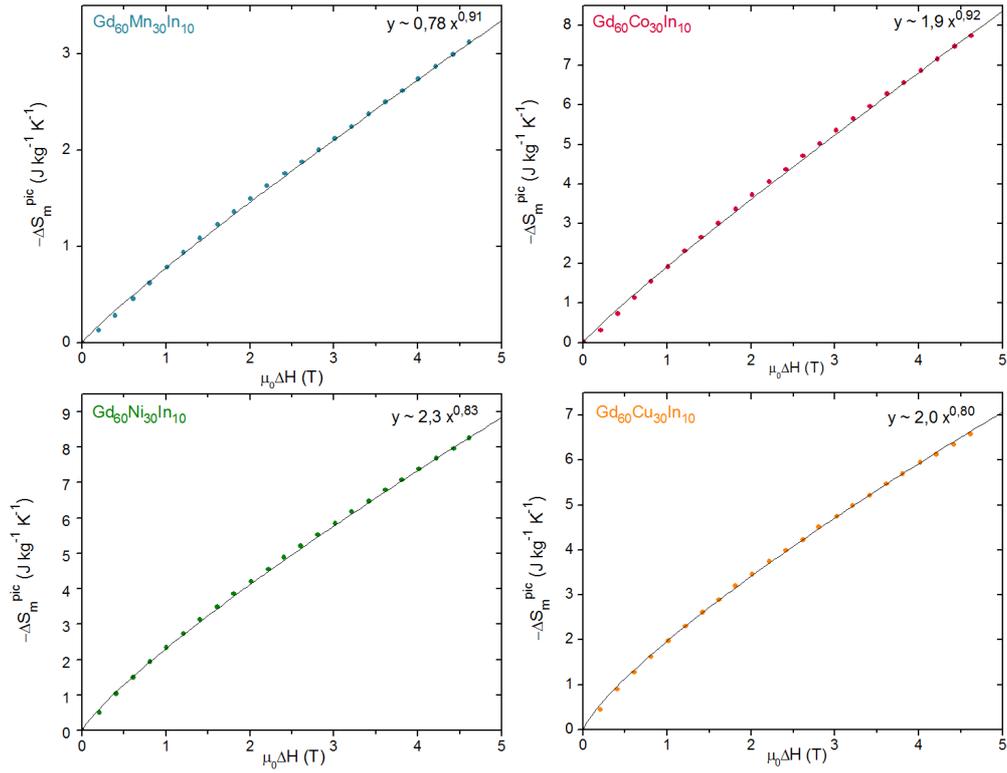


Figure 2.20 – Lois de puissances $-\Delta S_m^{pic} \propto (\mu_0 H)^n$ pour les verres $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu .

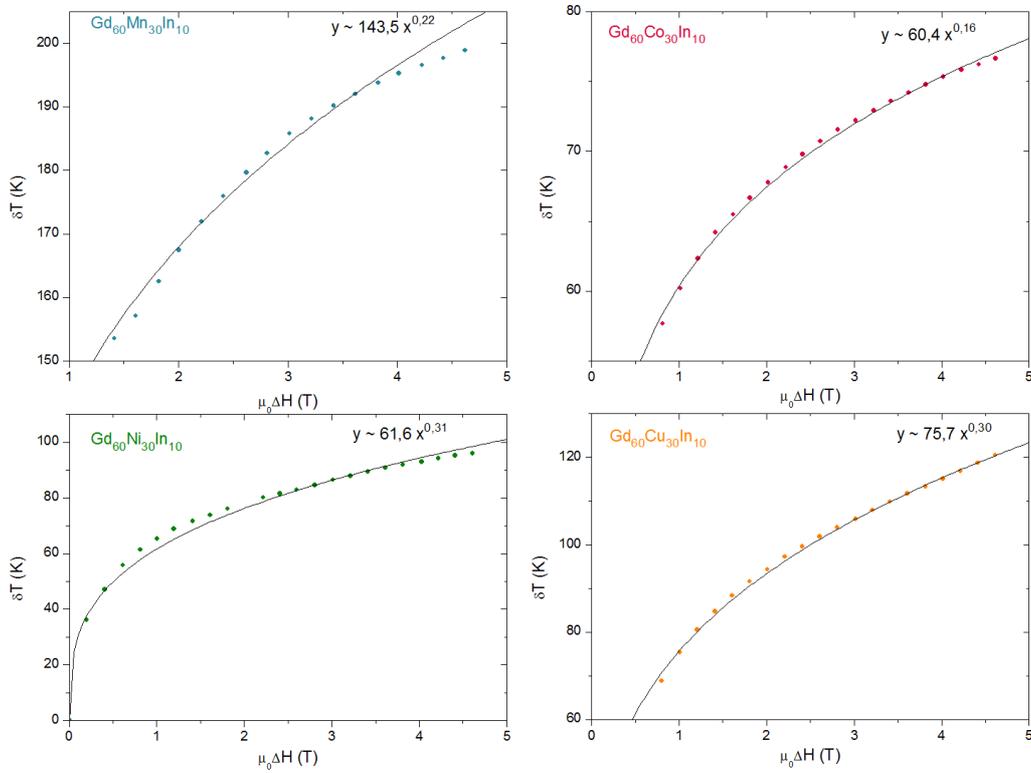


Figure 2.21 – Lois de puissances $\Delta T \propto (\mu_0 H)^m$ pour les verres $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu .

Tableau 2.3 – Exposants n et m issus des fits des lois de puissance $-\Delta S_m^{pic} \alpha (\mu_0 H)^n$ et $\delta T \alpha (\mu_0 H)^m$.

Composition initiale	n	m
$Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$	0,91	0,22
$Gd_{60}Co_{30}In_{10}$	0,92	0,16
$Gd_{60}Ni_{30}In_{10}$	0,83	0,26
$Gd_{60}Cu_{30}In_{10}$	0,80	0,30
Gd pur	0,74*	0,47*

* Valeurs obtenues par interpolation des données de [39]

L'exposant n de la relation $-\Delta S_m^{pic} \alpha (\mu_0 H)^n$ est différent de 2/3, la valeur attendue dans le cadre de l'approximation du champ moyen pour un matériau présentant une transition magnétique du second ordre [43]. Ce modèle ne s'applique pas aux verres métalliques $Gd_{60}M_{30}In_{10}$. Récemment, Franco *et al.* ont montré, pour des rubans amorphes dans la série $Fe_xCo_yB_zCuSi_3Al_5Ga_2P_{10}$ [43] et de composition $Fe_{73,2}Pd_{26,8}$ [44], qu'il existait une relation de puissance du type $-\Delta S_m^{pic} \alpha H^n$, à T_C , avec n indépendant du champ magnétique égal respectivement, à 0,75 et 0,83. Les valeurs de n pour $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, comprises entre 0,80 et 0,92 sont encore plus élevées, ce qui suggère que leurs exposants critiques sont différents des verres métalliques à base de fer.

Les très faibles valeurs des exposants m de la relation donnant δT en fonction de $\mu_0 \Delta H$ montrent que celui-ci est nettement moins dépendant du champ magnétique appliqué que ΔS_m^{pic} . La Figure 2.22 décrit très bien cette différence de comportement selon la variation de champ magnétique appliquée. Elle montre la variation de δT en fonction de ΔS_m^{pic} des rubans de $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ et Cu et du Gd pur pour des variations de champ magnétique entre 1,4 et 4,6 T. La pente de la droite donnant δT en fonction de ΔS_m^{pic} diminue clairement lorsque la variation de champ magnétique augmente de 1,4 T à 4,6 T.

Ainsi, dans l'optique d'améliorer la RC d'un verre métallique dans la gamme des faibles champs magnétiques appliqués, il apparaît plus efficace (et techniquement plus facile) d'augmenter δT plutôt que ΔS_m^{pic} . Il est toutefois bien évident que ce raisonnement a une limite et qu'une valeur de ΔS_m^{pic} élevée reste le critère premier, à considérer en amont, pour guider l'élaboration de nouveaux matériaux magnétocaloriques.

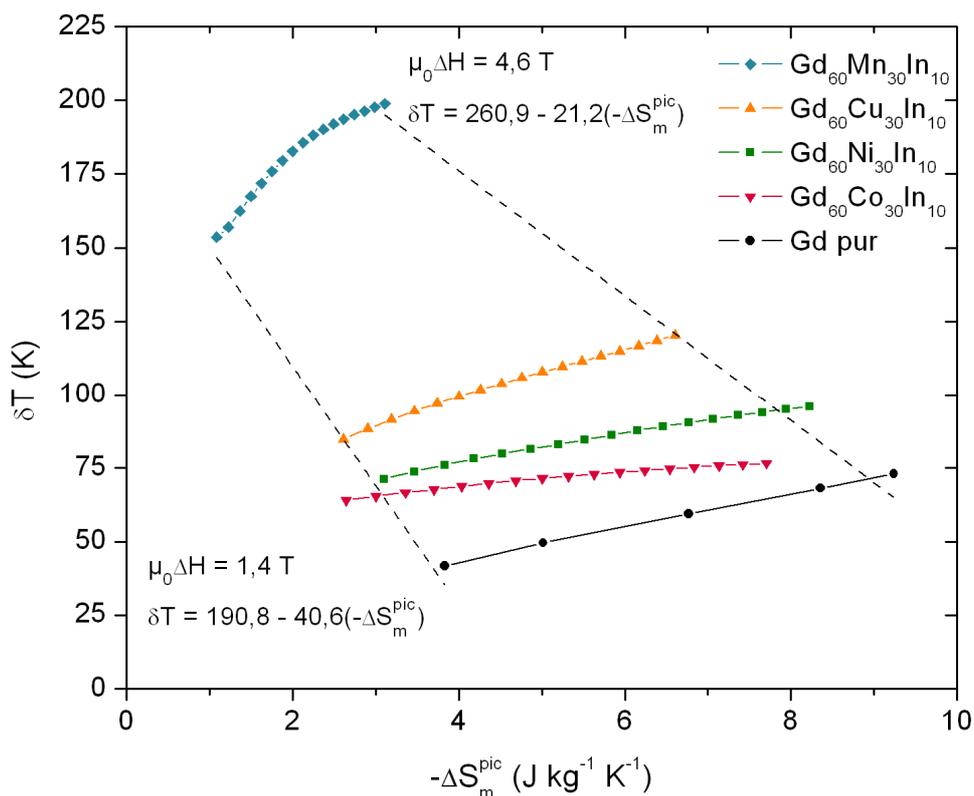


Figure 2.22 – Largeur en température à mi hauteur du maximum de variation d'entropie magnétique δT en fonction de $-\Delta S_m^{pic}$, le maximum de variation isotherme d'entropie magnétique pour les rubans amorphes $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, entre 1,4 et 4,6 T.

2.4.2.4. Conclusion

La substitution de l'élément p, dans la série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$, $X = Al, Ga,$ et In induit de très faibles différences du point de vue structural, qui ont des conséquences notables sur les propriétés magnétiques. En effet, pour $X = Al$ et Ga , la phase α -Gd cristallise et induit une seconde transition magnétique vers 284 K. Alors que pour $X = In$, ce sont les phases $Gd(In)$ et Gd_2In qui apparaissent et celles-ci n'induisent pas de transition magnétique en plus de celle de la phase amorphe.

Les propriétés magnétocaloriques de ces trois verres sont similaires, ceci s'explique par le fait que leurs concentrations en gadolinium (atome porteur de moment magnétique) et Mn (atome susceptible de porter un moment magnétique) sont quasiment identiques. Le changement le plus intéressant est la variation de T_C de la phase amorphe, qui augmente entre 171 et 180 K selon l'ordre Al, In et Ga.

L'élément M de la série de rubans amorphes $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ ou Cu , qu'il soit magnétique (pour $M = Mn$) ou non (pour $M = Co, Ni$ et Cu), a une très forte influence sur les propriétés magnétiques de ces matériaux et notamment sur leurs T_C . En effet, celle-ci est liée au nombre d'électrons 3d (associés à l'élément M) et aux distances interatomiques, en particulier les distances Gd-Gd, existants dans le matériau. Ces dernières vont varier avec M , notamment en raison des différences de rayons atomiques. De manière générale, pour divers matériaux amorphes à base de Gd réunis dans la formule globale $Gd_{45 \leq w \leq 65}(R_x)M_{20 \leq y \leq 30}X_{35 \leq z \leq 10}$, une relative unité de comportement en terme de ΔS_m^{pic} et δT en fonction de T_C est observée.

L'élargissement très conséquent de δT dans les verres métalliques rend leurs RC comparables et même meilleures que celle du Gd pur (considéré comme référence pour des matériaux présentant une transition magnétique du second ordre), malgré leurs modestes valeurs de ΔS_m^{pic} .

Il a également été montré, pour la série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, avec $M = Mn, Co, Ni$ ou Cu que l'approximation du champ moyen, très souvent utilisée pour modéliser les matériaux présentant une transition magnétique du second ordre, ne semble pas adaptée à l'étude de ces verres. Enfin, δT est nettement moins dépendant du champ magnétique appliqué au matériau que ΔS_m^{pic} et cela en fait un critère non négligeable à optimiser si l'on veut rendre un matériau plus performant (en termes de RC) dans des gammes de variations de champ magnétique plus faibles.

2.5. Le comportement « cluster-glass » du verre $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$

2.5.1. Origine du comportement « cluster-glass » de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$

Les courbes d'aimantation isotherme données à la Figure 2.23, montrent que les rubans amorphes de $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ avec $M = Co, Ni$ ou Cu arrivent rapidement à saturation à des valeurs proches de $7 \mu_B/Gd$. Cela correspond au moment magnétique attendu pour un matériau ferromagnétique dont le seul élément magnétique est le gadolinium. Le verre $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ se comporte différemment : l'augmentation de M avec $\mu_0 H$ est beaucoup plus lente et n'atteint pas la saturation, la valeur de l'aimantation étant de $5,5 \mu_B/Gd$ à 4,6 T.

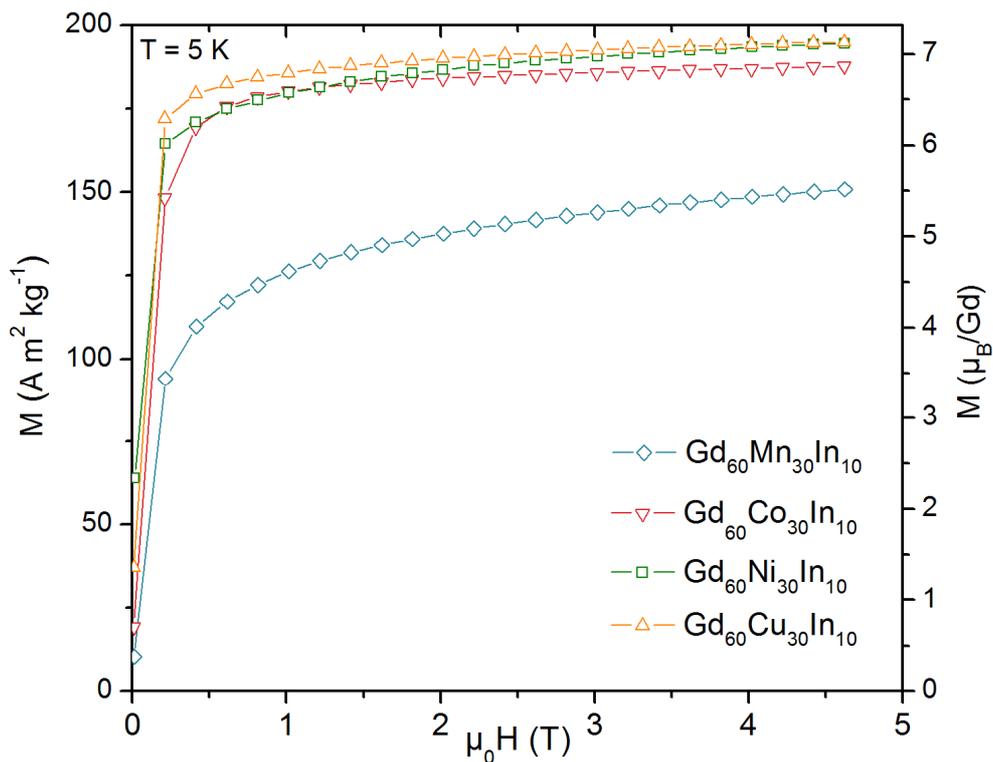


Figure 2.23 – Dépendance en champ magnétique de l'aimantation de rubans broyés de $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ et Cu , entre 0 et 4,6 T.

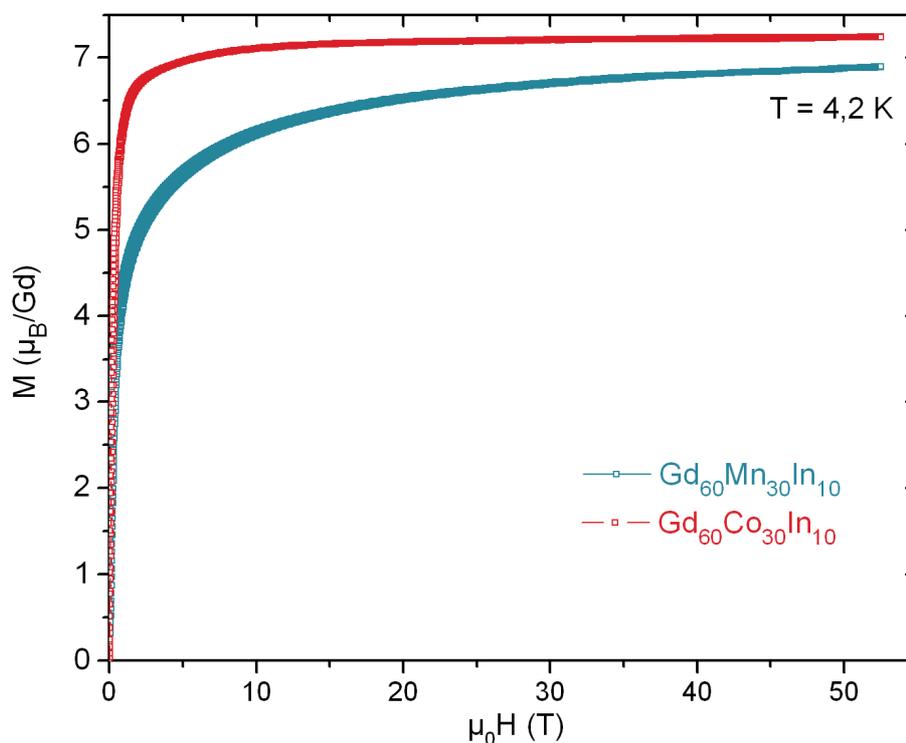


Figure 2.24 – Dépendance en champ magnétique de l'aimantation de rubans broyés de $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ et $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ mesurée sous champ magnétique pulsé entre 0 et 53 T.

Des mesures d'aimantation avec un champ magnétique pulsé atteignant 53 T, ont alors été réalisées sur $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ pour vérifier s'il était possible de mener ce verre métallique à la saturation magnétique. Des mesures semblables ont été réalisées sur $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ pour comparaison.

Ces deux évolutions, présentées à la Figure 2.24, montrent une très rapide saturation de $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ au-delà de $7 \mu_B/Gd$ et confirment ainsi les mesures faites à 4,6 T. Toutefois, à 53 T, le moment magnétique de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ n'atteint que $6,9 \mu_B/Gd$ et ne sature pas. Ce champ très élevé a permis de contraindre les moments magnétiques de ce matériau à un ordre ferromagnétique plus grand qu'à 4,6 T mais pas total.

Ces observations, ajoutées à celle de l'irréversibilité à basse température (Figure 2.13) de $M(T)$, suggèrent un comportement de type verre de spin (ou « spin-glass ») apparaissant à basse température, dans ce verre métallique [45, 46].

Une transition de type verre de spin est caractérisée par une température de blocage en dessous de laquelle les clusters magnétiques existants dans le matériau vont se figer selon des orientations locales de spins. Lorsque cet état verre de spin se développe à partir d'une phase ordonnée ferromagnétique ou antiferromagnétique, avec un ordre à relativement longue distance, on parle de « reentrant spin-glass » ou plus simplement, de « cluster-glass ». La taille des clusters magnétiques formés par le parcellement de la (ou les) phase(s) ferromagnétique(s) peut être très différente au sein d'un même matériau. Cela va induire une sorte de « viscosité » quant à leur mise en ordre magnétique, et étaler le maximum de la courbe $\chi(T)$ (ou $M(T)$). Ce phénomène est parfaitement visible sur la courbe $M(T)$ du verre métallique $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$. La température de blocage T_{RSG} observée à l'échelle macroscopique est alors une « valeur moyenne » des températures de gel individuelles de chaque groupe de clusters. Ce comportement est thermodynamiquement proche de celui de systèmes sans transition de phase tels qu'un verre classique ou un polymère et est caractérisé par des temps de relaxation très longs et des effets de vieillissement. L'aimantation du matériau dans son état « cluster-glass », à un champ magnétique donné, va dépendre de son histoire thermique. Cela se traduit par l'existence d'une hystérèse magnétique entre les courbes d'aimantation mesurées dans les conditions ZFC et FC.

Depuis les années 1970, les mesures de susceptibilité ac permettent d'étudier les transitions de type verre de spin. En effet, l'application au matériau magnétique d'un champ sinusoïdal, avec une fréquence donnée va entraîner une réponse magnétique sinusoïdale

également. Celle-ci sera d'autant plus déphasée que les temps de relaxation du système seront grands. La partie réelle χ' de la susceptibilité est en phase avec le champ magnétique et la partie imaginaire χ'' est en quadrature de phase avec celui-ci. Cette dernière caractérise la dynamique du système magnétique. Son apparition est ainsi liée à l'établissement d'un ordre magnétique dans le matériau, qui va dissiper à cause du caractère alternatif du champ magnétique. Cette dissipation (et donc la hauteur du pic de χ'') sera d'autant plus grande que la fréquence du champ magnétique est élevée.

Des mesures de susceptibilité ac (Figure 2.25) ont été réalisées sur des rubans amorphes de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ et $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ broyés sous un champ magnétique sinusoïdal centré à 100 Oe, avec une amplitude de variation de 2 Oe et aux fréquences de 12,5, 125 et 1250 Hz. La concordance de la diminution de χ' et de l'apparition d'un pic sur χ'' (à 27 K) indique un comportement de blocage à basse température pour $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$. Celui-ci coexiste avec la transition ferromagnétique/paramagnétique visible à 177 K, par une brusque variation de χ' .

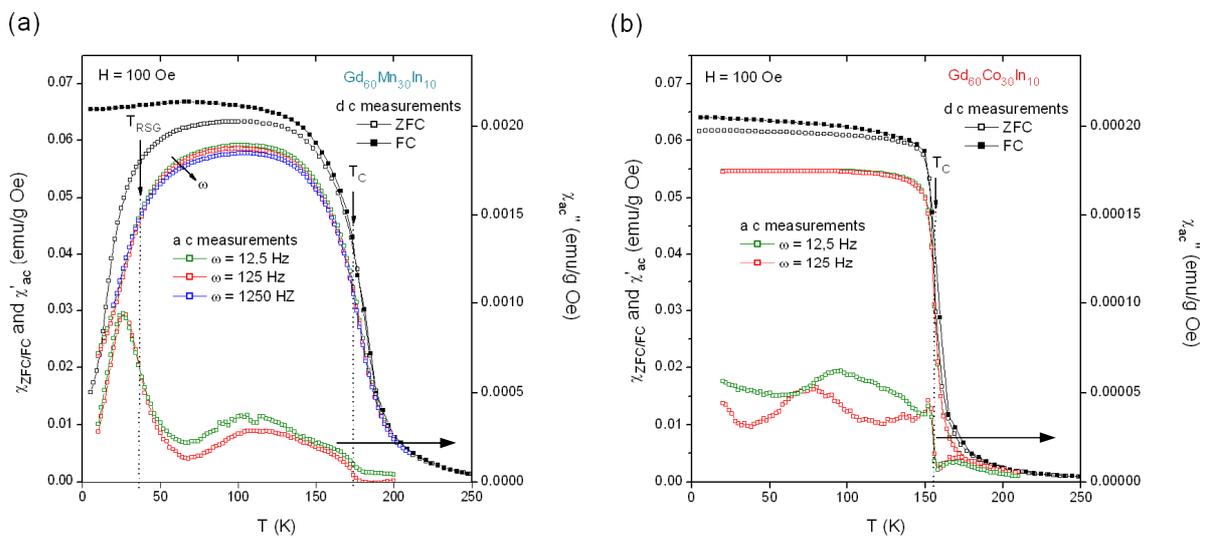


Figure 2.25 – Mesures de susceptibilité ac sous un champ magnétique continu de 100 Oe et une variation sinusoïdale de 2 Oe aux fréquences de 12,5, 125 et 1250 Hz, pour $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ (a) et 12,5 et 125 Hz, pour $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ (b).

Ce comportement correspond parfaitement à celui que nous avons décrit pour un matériau de type « cluster-glass » caractérisé par un phénomène de relaxation à son entrée

dans l'état spin-glass à basse température et se développant à partir d'un état ferromagnétique à plus haute température [46].

La proximité de la transition ferromagnétique et la largeur de celle-ci rendent très difficile la détermination du pic de la transition cluster-glass sur la courbe de χ' . De plus, le caractère amorphe de ce matériau, avec l'existence de clusters variant en taille et en composition, rend ce pic très large ce qui complique encore la détermination de son maximum. Toutefois, la concordance entre le maximum de χ' et celui de la pente du pic de χ'' (Figure 2.25(a)) [45] permet d'évaluer la température de blocage T_{RSG} à 35 K.

Sur les courbes obtenues pour $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$ (Figure 2.25(b)), seule la transition ferromagnétique à ~ 160 K est visible. Elle se caractérise par une augmentation simultanée de χ' et χ'' à 160 K en parfait accord avec les mesures réalisées à champ magnétique continu. Toutes les observations faites à basse température, sur les courbes de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$, indiquant son caractère cluster-glass, n'apparaissent pas sur celles de $Gd_{60}Co_{30}In_{10}$. Cela montre qu'au-delà du désordre structural c'est la présence de Mn dans le matériau qui induit le comportement cluster-glass de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$.

Celui-ci est induit par le couplage d'échange négatif existant entre les atomes de manganèse. A de telles concentrations en Mn, la probabilité statistique qu'un atome Mn soit le premier ou le second plus proche voisin d'un autre Mn est considérable. Des interactions Mn-Mn à courte distance ont alors lieu et donnent naissance au blocage magnétique à basse température, comme décrit par Obi *et al.* pour des matériaux amorphes appartenant au système binaire Mn-Y [47]. Des clusters magnétiques de petite taille peuvent alors se former à basse température, du fait de la fluctuation des concentrations atomiques dans un alliage aussi désordonné, et induire ce blocage.

2.5.2. Relaxation de l'aimantation thermorémanente de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$

La dépendance en température de l'aimantation change totalement aux alentours de $T_{RSG} = 35$ K : au-delà de T_{RSG} , l'ensemble des spins constituant le (ou les) domaine(s) ferromagnétique(s) répond très rapidement à une variation de champ magnétique, alors que dans le domaine cluster-glass, une partie de l'aimantation va répondre bien plus lentement. Une façon d'étudier ce comportement visqueux est d'appliquer un champ magnétique H au matériau, dans son état paramagnétique (au-delà de $T_C = 177$ K), de le refroidir selon un

processus « field cooled » en dessous de T_{RSG} , puis de retirer ce champ magnétique après un temps de pause t_w . L'aimantation mesurée alors est appelée aimantation thermorémnente M_{TRM} .

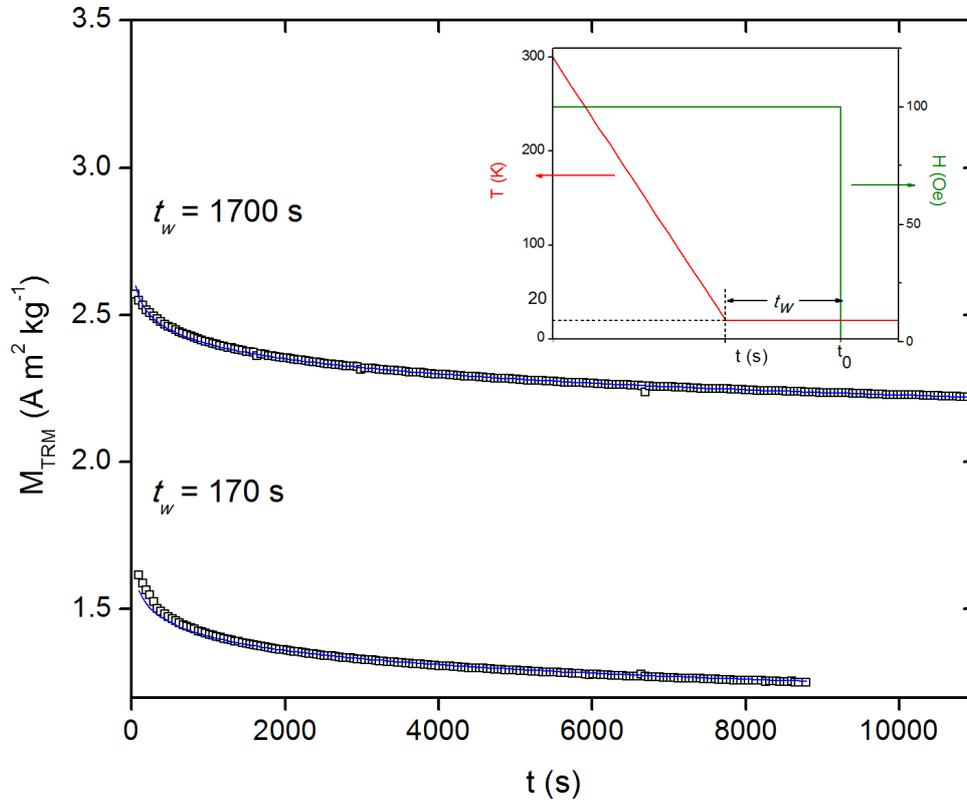


Figure 2.26 – Relaxation de l'aimantation thermorémnente de rubans broyés de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ à $T_m = 20$ K ($T_m \sim 0,6 T_{RSG}$), après un refroidissement à 100 Oe et des temps de maintien du champ avant sa coupure $t_w = 170$ et 1700 s. Les courbes bleues montrent les meilleures approximations obtenues avec le modèle d'« exponentielle étendue ». L'encart représente le programme en température et aimantation appliqué à l'échantillon.

La Figure 2.26 montre la relaxation de M_{TRM} de rubans broyés de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ mesurée après établissement d'un champ magnétique de 100 Oe à 300 K puis refroidissement de l'échantillon jusqu'à $T_m = 20$ K (en dessous de T_{RSG}). Après $t_w = 170$ et 1700 s à 20 K, le champ magnétique a été supprimé et la relaxation de M_{TRM} a été mesurée.

La relaxation de M_{TRM} dans ce verre métallique est visible par sa lente diminution en fonction du temps. Plusieurs façons de modéliser la dépendance en température de M_{TRM} ont été établies. De nombreux auteurs [48, 49] ont fait état d'une diminution logarithmique $M_{TRM}(t) = M_0 [1 - (1 - n) \log(t)]$, où M_0 et n sont des constantes. Une telle diminution n'a pas

de limites et n'est donc qu'une approximation, valide sur un intervalle de temps fini. Le modèle Sherrington-Kirkpatrick, basé sur l'approximation du champ moyen [50] a permis de décrire avec succès le comportement observé dans de nombreux matériaux de type verre de spin. Les calculs basés sur ce modèle [51] suggèrent que l'aimantation diminue algébriquement selon $M_{TRM} = M_0 / t^{1-n}$. Cette équation semble plausible puisque pour $n > 1$, elle approche une valeur d'aimantation nulle pour des temps longs mais n'est toutefois jamais exploitée dans la littérature. En 1984, Chamberlin *et al.* [52] ont effectué des mesures d'aimantation rémanente sur les verres de spin canoniques Cu:Mn et Ag:Mn. Ils ont montré que ni l'une ni l'autre de ces équations ne modélisaient parfaitement la diminution de M_{TRM} . Ils proposèrent alors un modèle de type « exponentielle étendue », de la forme :

$$M_{TRM}(t) = M_0 \exp\left[-C(\omega t)^{1-n} / (1-n)\right], \quad (2.4)$$

avec le facteur exponentiel C et la fréquence de relaxation ω indépendants de la température (dans la région verre de spin), et le pré-facteur M_0 et l'exposant n dépendants de la température T_m .

La Figure 2.27 montre que la fonction « exponentielle étendue » modélise bien la diminution de M_{TRM} pour le verre métallique $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$. Le coefficient d'expansion temporelle n est facilement déterminable en traçant la variation de $\log[-d(\ln M_{TRM})/dt]$ en fonction de $\log(t)$. Cette évolution, visible à la Figure 2.27(a), montre qu'au-delà de 380 s, une variation linéaire est observée et donne des valeurs de n égales à 0,922 et 0,916, pour $t_w = 170$ s et $t_w = 1700$ s respectivement, à $T_m/T_{RSG} \sim 0,6$. Le coefficient n ne semble pas dépendre de t_w . Le caractère « exponentiel étendu » de M_{TRM} est vérifié par la dépendance de $\log(M_{TRM})$ en fonction de t^{1-n} montrée à la Figure 2.27(b).

La qualité de ces modélisations se vérifie par la très bonne adéquation entre les points de mesure et les courbes bleues à la Figure 2.26. Les problèmes de modélisation aux bas temps (en dessous de 380 s) peuvent s'expliquer par la diminution rapide des courants de Foucault existants dans les matériaux métalliques [52] ayant donc lieu aux bas temps. Après 380 s, M_{TRM} est parfaitement modélisé avec les quatre paramètres M_0 , C , ω et n .

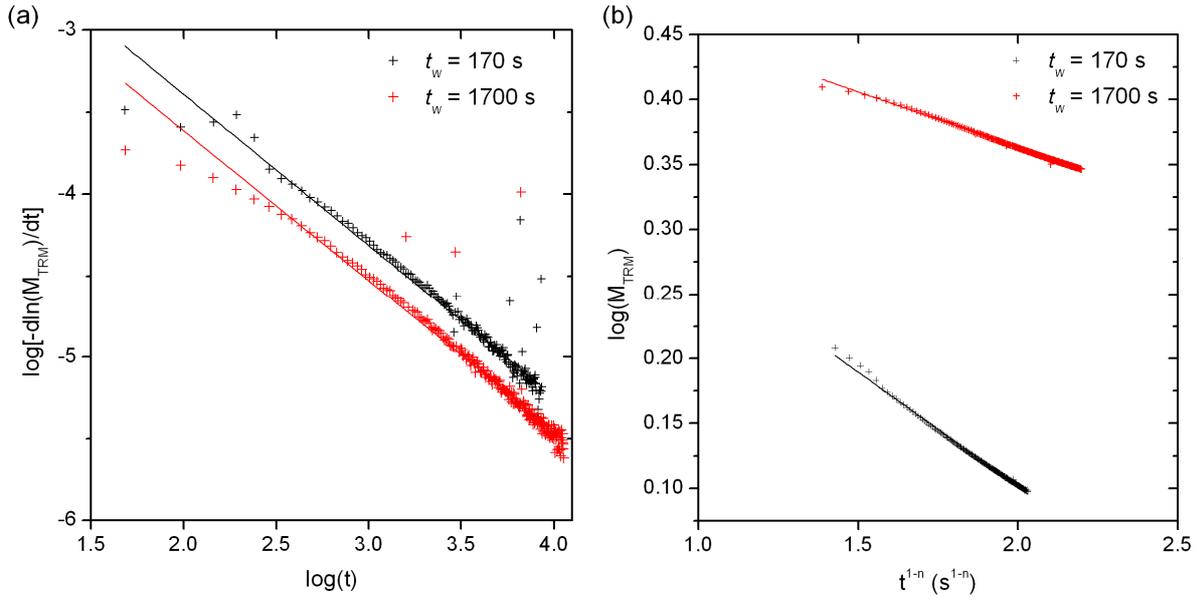


Figure 2.27 – Détermination de l'exposant n (a) tracé log-log de $-d\ln(M_{TRM})/dt$ en fonction du temps. La pente donne $-n$ et l'interception à $t = 1$ s donne $C\omega^{1-n}$. (b) Tracé semilog de M_{TRM} en fonction de t^{1-n} . Les droites représentent les meilleures approximations obtenues.

De plus, la Figure 2.26 montre clairement une augmentation de M_{TRM} avec t_w . Le modèle de Parisi basé sur la théorie du champ moyen [53, 54] qui établit une relation entre la hauteur des barrières énergétiques et la distance de Hamming (terme mathématique permettant de définir l'écart entre deux séries de symboles) séparant les états métastables, permet d'expliquer le phénomène de vieillissement ayant lieu dans les matériaux de type verre de spin. Quand un matériau de type verre de spin est refroidi en dessous de sa température de blocage dans un champ magnétique, et maintenu à une température T_m pour un « temps d'attente » t_w , le système vieillit en surmontant des barrières énergétiques et en peuplant de nouveaux états métastables. La hauteur énergétique des barrières ainsi franchies est proportionnelle au temps pendant lequel cet état est maintenu. Il est à noter que tous les états énergétiques peuplés sous $H = H_{FC}$ ont la même aimantation M_{FC} . L'énergie de la plus grande barrière énergétique franchie durant le vieillissement dépend donc de t_w et est donnée par la relation :

$$\Delta_{\max} = k_B T \ln\left(\frac{t_w}{\tau_0}\right), \quad (2.5)$$

où τ_0 est un temps caractéristique du couplage d'échange. Il est donc clair qu'une augmentation de t_w , va induire (d'après (2.5)), entre autres, le peuplement d'états d'énergie plus grande à franchir pour passer de $M = M_{FC}$ à $M = 0$ au moment de la coupure du champ

magnétique. Les états de faible énergie vont alors passer instantanément de $M = M_{FC}$ à $M = 0$ tandis que ceux de plus haute énergie vont, dans un premier temps, garder une aimantation $M = M_{FC}$, puis diffuser vers $M = 0$ en fonction du temps. Ceci explique, d'une part la diminution sans annulation de M au moment de la coupure du champ magnétique, et le fait que M_{TRM} soit plus élevée pour des temps d'attente plus grands, d'autre part.

Cette étude a permis de montrer la coexistence du caractère « cluster glass » avec la transition ferromagnétique dans les rubans $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$. Elle repose sur l'association de mesures de susceptibilité ac et de la caractérisation de l'aimantation thermorémanente du matériau. Les premières ont montré l'existence d'une température de blocage $T_{RSG} = 35$ K dans le matériau et la seconde, que l'aimantation thermorémanente mesurée en dessous de T_{RSG} obéit à une loi de type « exponentielle étendue ». Il est très probable que ce caractère « cluster glass » de $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ soit dû à un couplage antiparallèle existant entre les atomes de manganèse et que ceux-ci soient porteurs d'un faible moment magnétique.

2.6. Conclusion générale et perspectives

Les principaux résultats des travaux menés pendant cette thèse, sur les verres métalliques $Gd_{60}M_{30}X_{10}$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$ et $X = Al, Ga, In$) sont la très faible influence de l'élément p dans ces verres métalliques et la forte variabilité des propriétés magnétiques selon l'élément de transition utilisé notamment en termes de T_C , ΔS_m^{pic} et δT . On retiendra notamment la possibilité de faire varier la température de Curie de ces matériaux sur gamme de plus de 100 K. Lorsque $M = Co, Ni$ ou Cu , il ne porte aucun moment magnétique et pourtant ces grandeurs caractéristiques sont notablement différentes. Lorsque M porte un moment magnétique, c'est le cas de Mn , le comportement magnétique se complexifie avec dans ce cas l'apparition d'un comportement cluster glass lié à l'ordre Mn - Mn antiferromagnétique.

Nous avons été en mesure de montrer que ces matériaux ne se comportaient pas de la manière décrite par la théorie du champ moyen, qui est pourtant très largement utilisée dans la littérature pour justifier le comportement de matériaux présentant une transition magnétique du second ordre. Cela s'explique par le fait que les verres métalliques $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ possèdent des exposants critiques différents de ceux attendus par la théorie du champ moyen mais des calculs théoriques seraient nécessaires pour remonter à la raison exacte de cette différence. On

peut également supposer que l'ordre local existant dans ces matériaux sera changé selon l'élément de transition utilisé et pour cela également, une étude complémentaire serait nécessaire afin d'étudier un éventuel lien entre l'ordre local du verre métallique et ses propriétés magnétiques.

Enfin, en termes d'amélioration de la capacité de réfrigération des verres métalliques à base de Gd, nous avons montré qu'un élargissement du pic de variation d'entropie magnétique sera plus efficace que l'augmentation de son maximum, pour les faibles champs magnétiques.

2.7. Bibliographie

- [1] O. Gutfleisch, A. Yan, and K.-H. Müller, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10M305.
- [2] J. Lyubina, O. Gutfleisch, M. D. Kuz'min, and M. Richter, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3571–3577.
- [3] J. Lyubina, R. Schäfer, N. Martin, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3735–3739.
- [4] Q. Gao, B. F. Yu, C. F. Wang, B. Zhang, D. X. Yang, and Y. Zhang, *Int. J. Refrigeration* 29 (2006) 1274–1285.
- [5] C. Zimm, A. Boeder, J. Chell, A. Sternberg, A. Fujita, S. Fujieda, and K. Fukachimi, *Int. J. Refrigeration* 29 (2006) 1302–1306.
- [6] M. Foldeaki, R. Chahine, B. R. Gopal, T. K. Bose, X. Y. Liu, and J. A. Barclay, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2727–2734.
- [7] L. Si, J. Ding, Y. Li, B. Yao, and H. Tan, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 75 (2002) 535–539.
- [8] Q. Luo, D. Q. Zhao, M. X. Pan, and W. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 211903.
- [9] J. Du, Q. Zheng, E. Bruck, K. H. J. Buschow, W. B. Cui, W. J. Feng, and Z. D. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 413–417.
- [10] J. Du, Q. Zheng, Y. B. Li, Q. Zhang, D. Li, and Z. D. Zhang, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 023918.
- [11] Q. Luo, Q. Zhao, M. X. Pan, and W. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 081914.
- [12] S. Gorsse, B. Chevalier, and G. Orveillon, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 122501.
- [13] H. Fu, X. Y. Zhang, H. J. Yu, B. H. Teng, and X. T. Zu, *Solid State Commun.* 145 (2008) 15–17.

- [14] H. Fu, M. S. Guo, H. J. Yu, and X. T. Zu, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3342-3345.
- [15] Q. Y. Dong, B. G. Shen, J. Chen, J. Shen, F. Wang, H. W. Zhang, and J. R. Sun, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 053908.
- [16] B. Schwarz, B. Podmilsak, N. Mattern, and J. Eckert, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2298–2303.
- [17] Q. Luo and W. H. Wang, *J. Alloys Compd.* 495 (2010) 209–216.
- [18] H. Fu and M. Zou, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4613–4616.
- [19] B. Schwarz, N. Mattern, J. D. Moore, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, and J. Eckert, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 1782–1786.
- [20] J. Chang, X. Hui, Z. Y. Xu, Z. P. Lu, and G. L. Chen, *Intermetallics* 18 (2010) 1132-1136.
- [21] D. Miracle, *Nat. Mater.* 3 (2004) 697–702.
- [22] Glenn Orveillon, Oleg N. Senkov, Jean-Louis Soubeyroux, Bernard Chevalier, and Stephane Gorsse, *Adv. Engineering Mater.* 9 (2007) 483–486.
- [23] J. Bigot, Alliages métalliques amorphes, *Techniques de l'ingénieur* (1996) M50.
- [24] A. Slebarski and A. Chelkowski, *J. Less-Common Met.* 57 (1978) 125–131.
- [25] A. V. Morozkin, Yu. D. Seropegin, A. V. Griбанov, and J. M. Barakatova, *J. Alloys Compd.* 256 (1997) 175–191.
- [26] S. De Negri, D. Kaczorowski, A. Grytsiv, A. Alleno, M. Giovannini, R. Gorzelniak, P. Rogl, C. Godart, A. Saccone, and R. G. Ferro, *J. Alloys Compd.* 365 (2004) 58–67.
- [27] F. H. Spedding, J. J. Hanak, and A. H. Daane, *J. Less-Common Met.* 3 (1961) 110-124.
- [28] J.-T. Zhao and J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* 210 (1994) 1–7.
- [29] W. J. Ren, D. Li, W. Liu, J. Li, and Z. D. Zhang, *J. Applied Phys.* 103 (2008) 07B323.
- [30] J. Szade, *J. Magn. Magn. Mater.* 170 (1997) 228–234.
- [31] J. Chol-Lyong, X. Lei, D. Ding, D. Yua-Da, and E. Gracien, *J. Alloys Compd.* 458 (2008) 18–21.
- [32] X. Y. Liu, J. A. Barclay, R. B. Gopal, M. Foldeaki, R. Chahine, T. K. Bose, P. J. Schurer, and J. L. LaCombe, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1630–1641.
- [33] J. Curiale, M. Granada, H. E. Troiani, R. D. Sanchez, A. G. Leyva, P. Levy, and K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 043106.
- [34] A. Hernando and T. Kulik, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7064-7067.
- [35] C. Mayer, S. Gorsse, and B. Chevalier, *J. Alloys Compd.* 507 (2010) 370–375.

-
- [36] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, and Z. H. Cheng, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4545–4564.
- [37] Q. Luo and W.H. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 759 – 775.
- [38] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565-575.
- [39] J. Shen, J.-F. Wu, and J.-R. Sun, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 083902.
- [40] H. E. Stanley, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) S358.
- [41] H. Oesterreicher and F. T. Parker, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 4334.
- [42] V. Franco and A. Conde, *Int. J. Refrigeration* 33 (2010) 465-473.
- [43] V. Franco, J. S. Blazquez, M. Millan, J. M. Borrego, C. F. Conde, and A. Conde, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 09C503.
- [44] V. M. Prida, V. Franco, V. Vega, J. L. Sanchez-Llamazares, J. J. Suñol, A. Conde, and B. Hernando, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 190–194.
- [45] F. Fernandez Barquin, J. C. Gomez Sal, P. Gorria, J. S. Garitaonandia, and J. M. Barandiaran, *Eur. Phys. J. B* 35 (2003) 3–12.
- [46] J. A. Mydosh, *Spin glasses: An experimental introduction*. Taylor & Francis (1993).
- [47] Y. Obi, S. Murayama, A. Azuma, H. Fujimori, and K. V. Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* 202 (1999) 505–513.
- [48] C. N. Guy, *J. Phys. F* 8 (1978) 1309.
- [49] S. Oseroff, M. Mesa, M. Tovar, and R. Arce, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2208.
- [50] S. Kirkpatrick and D. Sherrington, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 4384.
- [51] H. Sompolinsky and Annette Zippelius, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 359.
- [52] R. V. Chamberlin, G. Mozurkewich, and R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 867-870.
- [53] G. Parisi, *Phys. Lett.* 73 (1979) 203.
- [54] G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1946.

**Propriétés structurales, magnétiques
et magnéto-caloriques de siliciures
ternaires issus des systèmes *R-M-Si*
(*R* = Nd, Gd, Tb et *M* = Co, Ni)**

Nous avons vu dans le premier chapitre que les intermétalliques associant les terres rares dites lourdes avec certains éléments de transition ou d'autres éléments non métalliques permettent d'obtenir des matériaux présentant divers types de transitions magnétiques du second ordre, souvent ferro- ou antiferromagnétiques. Ainsi, beaucoup de travaux ont été menés sur les systèmes binaires R -Co [1, 2] et R -Si [3, 4] puis sur les ternaires R - M -Si, avec $R = \text{Nd, Gd, Tb}$ et $M = \text{Co, Ni}$.

C'est dans ce contexte de recherche de nouveaux matériaux magnétocaloriques dans les systèmes R - M et R - M -Si, que les composés $\text{Gd}_6\text{Co}_{4,85}$ [6] et $R_6M_{1,67}\text{Si}_3$ [7 - 10] ont récemment été mis en évidence, au cours des travaux de thèse de Sophie Tencé (2009). Parmi ceux-là, le siliciure $\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ présente un effet magnétocalorique d'environ 3 et 6 K pour une variation de champ magnétique de 2 et 4,8 T respectivement, à $T_C = 294$ K [11]. L'obtention d'un EMC significatif avec un composé contenant seulement 56 % en atome de gadolinium à une température identique à la T_C de cette terre rare constitue un résultat très encourageant pour continuer à explorer ce système ternaire. Nous avons ainsi mené des travaux de synthèse de nouveaux ternaires dans ces systèmes R - M -Si afin, d'une part, de mettre en évidence de nouveaux composés et, d'autre part, de caractériser leurs propriétés magnétiques et magnétocaloriques dans le but d'améliorer encore ces dernières.

Depuis lors, nous avons pu mettre en évidence de nouveaux siliciures ternaires. Il s'agit des composés R_5MSi_2 ($R = \text{Nd, Gd, Tb}$ et $M = \text{Co, Ni}$) et de $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,5 \pm x}\text{Si}_{1,5 \pm y}$, qui présente un domaine d'existence autour de la stœchiométrie $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,5}\text{Si}_{1,5}$. La synthèse de ces siliciures ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées sont présentées dans une première partie de ce chapitre. Dans une seconde partie, les propriétés structurales et la composition chimique de ces nouveaux composés est détaillée. De plus, afin de confirmer un changement de structure entre Gd_5MSi_2 ($M = \text{Co, Ni}$) et Gd_5Si_3 du fait du remplacement d'un silicium par l'élément de transition, la synthèse de ce binaire a été réalisée et est également présentée dans cette partie.

Dans une troisième partie, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du nouveau siliciure Gd_5CoSi_2 sont examinées et comparées à celles de $\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ ainsi qu'à d'autres composés appartenant au système Gd-Co répertoriés dans la littérature.

Une quatrième partie présente les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des siliciures Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 qui sont comparées à celles de $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ et $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$. Elle comporte également une description de la structure magnétique (ferromagnétique) de Nd_5CoSi_2 obtenue par des mesures de diffraction neutronique sur poudre.

3.1. Procédure expérimentale

3.1.1. Synthèse

Dans un premier temps, nous allons décrire la synthèse et les conditions d'obtention des composés R_5MSi_2 , Gd_5Si_3 et $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,5 \pm x}\text{Si}_{1,5 \pm y}$. Leur synthèse a été réalisée en deux étapes successives :

- les éléments constitutifs massifs, pesés dans les proportions stœchiométriques, sont fondus au four à arc ou à lévitation (selon le comportement des éléments lors de la fusion et les valeurs de leurs températures de fusion). Pour prévenir une éventuelle oxydation des constituants, un flux d'argon purifié est imposé dans l'enceinte du four. Enfin, pour assurer une bonne homogénéité des échantillons formés, leur fusion est répétée trois fois en les retournant dans le creuset après chacune d'entre elles.
- l'échantillon est ensuite placé dans un tube en quartz scellé sous vide et recuit pendant un mois à une température adéquate permettant d'atteindre l'équilibre. Il est parfois nécessaire d'effectuer des recuits en deux étapes pour améliorer la pureté des échantillons.

Chacun de ces nouveaux siliciures nécessite certaines conditions particulières telles que des températures de recuit différentes ou des recuits supplémentaires. Celles-ci sont détaillées dans les paragraphes suivants.

3.1.2. Caractérisations structurales et chimiques

3.1.2.1. Caractérisations structurales

A chaque étape de la synthèse, les phases constituant l'échantillon sont identifiées par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide des diffractomètres PANalytical X'Pert MDP (décrit au paragraphe 2.1.2 du chapitre 2) et PANalytical X'pert MDP-PRO à géométrie Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$. Le premier est équipé d'un monochromateur arrière en graphite et le second d'un monochromateur avant en germanium. Ils sont tous deux pourvus d'un spinner et travaillent à la longueur d'onde du cuivre (tensions de travail de 40 kV et 45 kV respectivement et intensité de travail de 40 mV).

Des mesures de diffraction des neutrons à température ambiante ont également été réalisées pour affiner la structure cristallographique du composé Nd_5CoSi_2 . Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) sur le diffractomètre 3T2 du réacteur ORPHEE, en collaboration avec Florence Porcher (LLB). L'échantillon (poudre tamisée à 50 μm) a été placé dans un porte-échantillon cylindrique en vanadium (élément quasiment transparent au rayonnement neutronique du fait de son facteur de diffusion cohérente très faible) de manière à ce que le faisceau traverse la plus grande quantité possible de celui-ci.

Ce diffractomètre haute résolution est dédié à la détermination de structures cristallines. Il est équipé d'un monochromateur en germanium permettant de sélectionner la longueur d'onde $\lambda \sim 1,226 \text{ \AA}$. Celle-ci offre la possibilité d'explorer un domaine angulaire important allant jusqu'à $2\theta = 80^\circ$, ce qui permet d'obtenir un grand nombre d'informations relatives à la structure cristalline et de la déterminer avec précision. Les neutrons diffractés sont collectés à l'aide d'un bloc de 50 détecteurs à ^3He espacés angulairement de $2,4^\circ$.

L'affinement des diffractogrammes de rayons X et de neutrons a été effectué par la méthode de Rietveld [12] (méthode de moindres carrés décrite en Annexe 2) avec le programme FullProf [13] *via* l'interface WinPLOTR [14].

3.1.2.2. Caractérisations chimiques

L'analyse chimique par microsonde de Castaing a également été réalisée à l'aide d'un appareil Cameca SX 100 afin de cartographier la surface de l'échantillon et de déterminer la composition des phases existantes. Cette technique consiste à soumettre la surface d'un échantillon à un faisceau d'électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation.

Lors de la collision avec le noyau d'un atome de l'échantillon, un électron primaire provenant du faisceau incident va soit arracher un électron de cœur de l'atome (électron secondaire), soit interagir de façon quasi-élastique avec ce dernier et être réémis dans une direction proche de sa direction d'origine avec une faible perte d'énergie. La désexcitation de l'atome se fait par retour d'un électron d'une couche supérieure et s'accompagne de l'émission d'un photon X. Ce dernier peut soit arracher un électron de l'atome (électron Auger) soit être émis hors de l'atome et détecté. L'énergie (et donc la longueur d'onde) de ce photon dépend de la différence d'énergie des couches entre lesquelles se produit la désexcitation. Celle-ci est dépendante de l'élément considéré et ainsi caractéristique de celui-ci. Le volume d'analyse dans un matériau solide est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ pour une surface irradiée de $1 \mu\text{m}^2$.

Il existe deux types de spectrométrie permettant l'analyse des photons X émis par l'échantillon :

- la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersion Spectrometry) : les photons X sont dispersés par un monocristal selon leurs longueurs d'onde. Le rayonnement monochromatique ainsi généré est envoyé sur un détecteur qui compte le nombre de photons qui arrivent en un temps donné. Cette technique permet une analyse quantitative en comparant le nombre de photons émis par l'élément à analyser avec un échantillon de référence de composition connue. L'incertitude de l'analyse due à l'appareillage est inférieure à 1 % en concentration massique.
- la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometry) : le détecteur est un semi-conducteur qui, grâce à un analyseur multi-canal, produit très rapidement un spectre $I = f(\lambda)$ qui permet une analyse qualitative.

Les mesures réalisées par microsonde électronique présentées dans ce chapitre ont été effectuées avec l'aide de Michel Lahaye du CECAMA, sur des échantillons massifs enrobés dans une résine époxy puis polis. Les images ont été obtenues en électrons rétrodiffusés car ce mode d'observation offre un très fort contraste entre les différentes phases (du fait des différences de numéros atomiques des atomes présents) et permet de visualiser les inhomogénéités à l'intérieur d'une phase donnée. La composition des phases a été obtenue par microanalyse X quantitative en WDS. Les constituants purs Gd, Nd, Tb, Co, Ni (99,9 %) et Si (99,999 %) ont été utilisés comme références pour ces analyses.

3.1.3. Caractérisations physiques

3.1.3.1. Mesures magnétiques et détermination des structures magnétiques

Les mesures d'aimantation et de variation adiabatique de la température ΔT_{ad} ont respectivement été effectuées à l'aide du MPMS XL de Quantum Design et du MMS 902 de MagEq décrits au paragraphe 2.1.3 du chapitre 2, sur des blocs massifs d'échantillons.

Des mesures de diffraction des neutrons à basse température ont été réalisées sur le diffractomètre G4.1, du Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) en collaboration avec Gilles André (LLB). Ce diffractomètre 2 axes à haut flux, qui utilise des neutrons froids de longueur d'onde $\lambda \sim 2,423 \text{ \AA}$, est particulièrement adapté à la résolution des structures magnétiques. Il possède une résolution instrumentale maximale aux bas angles autour de $2\theta = 10\text{-}15^\circ$ ce qui permet une détermination précise de ces structures puisque les pics de Bragg magnétiques apparaissent plus intensément aux bas angles. Il dispose d'un monochromateur focalisant en graphite pyrolytique et d'un multi-détecteur à BF_3 de 800 cellules, couvrant un angle de diffraction de 80° (pas de $0,1^\circ$ entre les cellules). Enfin, il est possible de réaliser des acquisitions à des températures allant de 1,5 à 1300 K.

Les mesures ont été effectuées entre 1,8 et 70 K sur un échantillon sous forme de poudre d'environ 5 g placé dans un porte-échantillon cylindrique en vanadium, de 6 mm de diamètre.

3.1.3.2. Mesures thermiques

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur le PPMS de Quantum Design décrit au paragraphe 2.1.4 du chapitre 2 sur des échantillons massifs de masses entre 20 et 40 mg.

3.2. Propriétés structurales des siliciures

3.2.1. Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2

Le siliciure ternaire Nd_5CoSi_2 a été mis en évidence en tant qu'impureté par S. Tencé, au cours de travaux portant sur les propriétés magnétiques du composé $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ [10]. Suite à cette découverte, nous avons synthétisé le composé Nd_5CoSi_2 afin d'en étudier les propriétés.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon de composition Nd_5CoSi_2 obtenu après fusion révèle la présence des trois phases Nd_3Co [15], $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ [10] et Nd_5Si_3 [16]. L'obtention de Nd_5CoSi_2 nécessite donc d'effectuer un recuit de ce mélange de phases.

La température de recuit choisie ne doit pas dépasser les valeurs des températures de fusion des ces trois phases mais doit être la plus élevée possible afin d'activer la diffusion chimique à l'état solide afin que la nouvelle phase puisse se former une fois l'équilibre atteint. Un premier recuit d'un mois, effectué à la température optimale de 883 K, a induit la disparition de la phase Nd_5Si_3 , une forte diminution de la quantité de Nd_3Co et la formation de la nouvelle phase Nd_5CoSi_2 . Celle-ci cristallise dans la même structure que Nd_5Si_3 et est obtenue par le remplacement d'un atome de silicium par un atome de cobalt par unité formulaire. Enfin, les quantités des impuretés $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ et Nd_3Co ont été fortement diminuées (sans toutefois être complètement éliminées), par un second recuit d'un mois à 923 K. Cette température est supérieure aux températures de fusion des deux impuretés mais inférieure à celle de Nd_5CoSi_2 . Les phases parasites ont donc fondu et se sont écoulées hors du solide, dans le tube de quartz.

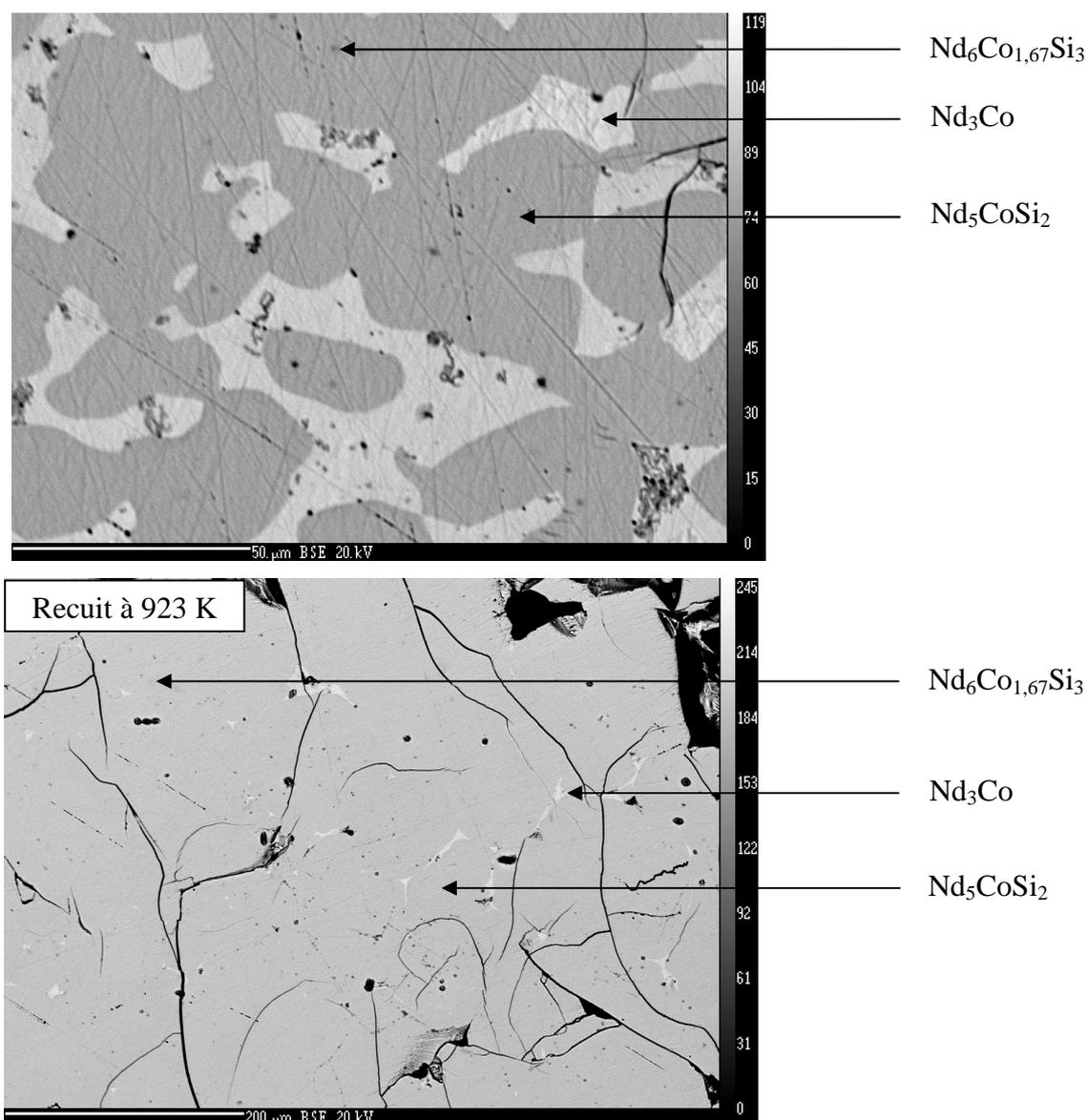


Figure 3.1 – Clichés de microsonde en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de formule globale Nd_5CoSi_2 après le premier recuit à 883 K et le second recuit à 923 K. Les points noirs correspondent à des trous dans la surface observée.

Les clichés de microsonde présentés à la Figure 3.1 permettent d'identifier et de confirmer la composition des phases présentes. Les zones noires visibles sur ces deux images correspondent à des défauts de surface. Après le premier recuit à 883 K, trois phases sont observées. Deux d'entre elles sont suffisamment étendues pour pouvoir être dosées, il s'agit de $Nd_{4,82}Co_{1,02}Si_{2,16}$ (gris) proche de Nd_5CoSi_2 et de $Nd_{2,90}Co_{0,96}Si_{0,14}$ (gris clair), proche de Nd_3Co . La troisième phase, qui forme de très petites zones gris sombre, n'a pas pu être formellement dosée mais correspond probablement à $Nd_6Co_{1,67}Si_3$ (détectée par la diffraction des rayons X). Après le second recuit à 923 K, nous retrouvons les mêmes phases, seulement

la proportion de Nd_3Co a fortement diminué (résultat corrélé par la diffraction des rayons X). Elle se retrouve confinée aux joints de grains de Nd_5CoSi_2 tandis que la proportion de la phase $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ ne semble pas varier.

Le composé isotype Nd_5NiSi_2 a également été synthétisé. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon de composition Nd_5NiSi_2 obtenu après fusion révèle la présence de la phase majoritaire Nd_5Si_3 [16] et de $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$ [9], Nd_7Ni_3 [17] et NdNi [18] en moindres proportions. En revanche, après un recuit d'un mois à 873 K, le diffractogramme de rayons X montre la formation de la nouvelle phase Nd_5NiSi_2 . On constate également la disparition de Nd_5Si_3 et de NdNi .

L'analyse par microsonde électronique présentée à la Figure 3.2 confirme ces observations. Les phases qu'elle révèle sur l'échantillon obtenu après fusion concordent parfaitement avec les données de diffraction des rayons X. La phase grise majoritaire est un mélange intime des deux phases $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$ ($\text{Nd}_{6,28}\text{Ni}_{1,71}\text{Si}_{2,68}$ par l'analyse) et Nd_5Si_3 ($\text{Nd}_{4,61}\text{Ni}_{0,21}\text{Si}_{3,18}$ par l'analyse), et la phase gris clair est identifiée comme étant Nd_7Ni_3 ($\text{Nd}_{6,22}\text{Ni}_{3,41}\text{Si}_{0,37}$ par l'analyse). Enfin, les trainées sombres visibles dans les zones claires de Nd_7Ni_3 correspondent à NdNi ($\text{Nd}_{4,77}\text{Ni}_{4,91}\text{Si}_{0,32}$ par l'analyse).

L'échantillon obtenu après recuit est constitué de grains de composition $\text{Nd}_{4,70}\text{Co}_{0,98}\text{Si}_{2,32}$, proche de la composition stœchiométrique Nd_5NiSi_2 et de joints de grains de compositions $\text{Nd}_{6,66}\text{Ni}_{2,80}\text{Si}_{0,55}$, et $\text{Nd}_{6,24}\text{Ni}_{1,71}\text{Si}_{2,72}$ respectivement proches de celles de Nd_7Si_3 et $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$, ce qui s'accorde avec la diffraction des rayons X.

Nous avons ainsi obtenu deux échantillons Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 quasiment monophasés, avec des phases secondaires identifiées, qui nous ont permis par la suite d'effectuer des caractérisations magnétiques fiables. Il a également été possible d'obtenir une quantité homogène du composé Nd_5CoSi_2 suffisamment grande nous permettant d'effectuer des mesures de diffraction neutronique sur poudre afin de déterminer sa structure magnétique.

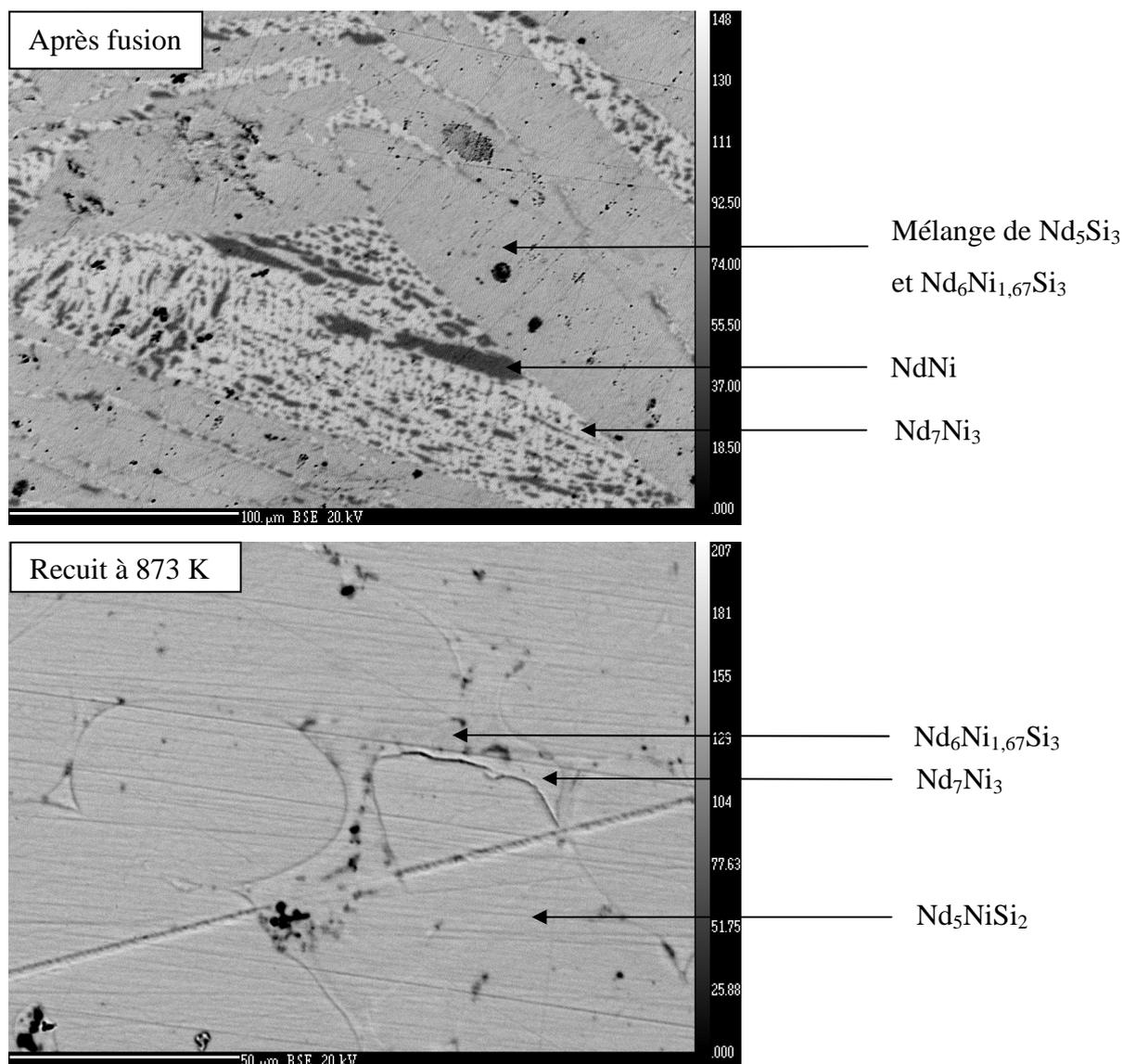


Figure 3.2 - Clichés de microsonde en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de formule globale Nd_5NiSi_2 après fusion et après un recuit d'un mois à 873 K.

3.2.2. Gd_5CoSi_2 et Gd_5NiSi_2

Les composés Gd_5CoSi_2 et Gd_5NiSi_2 sont les plus intéressants du point de vue des propriétés magnétocaloriques du fait de la présence de gadolinium dans ces deux siliciures ternaires. L'étude suivante montre qu'ils sont toutefois assez difficiles à synthétiser.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon de composition Gd_5CoSi_2 obtenu après fusion présentée à la Figure 3.3, révèle la présence d'une phase majoritaire Gd_5Si_3 [19], de structure type Mn_5Si_3 (groupe d'espace $P6_3/mcm$) avec les

paramètres de maille $a = 8,5022(7)$ Å et $c = 6,4107(7)$ Å, et de Gd_3Co [20] et $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ [21] en quantités nettement moins importantes.

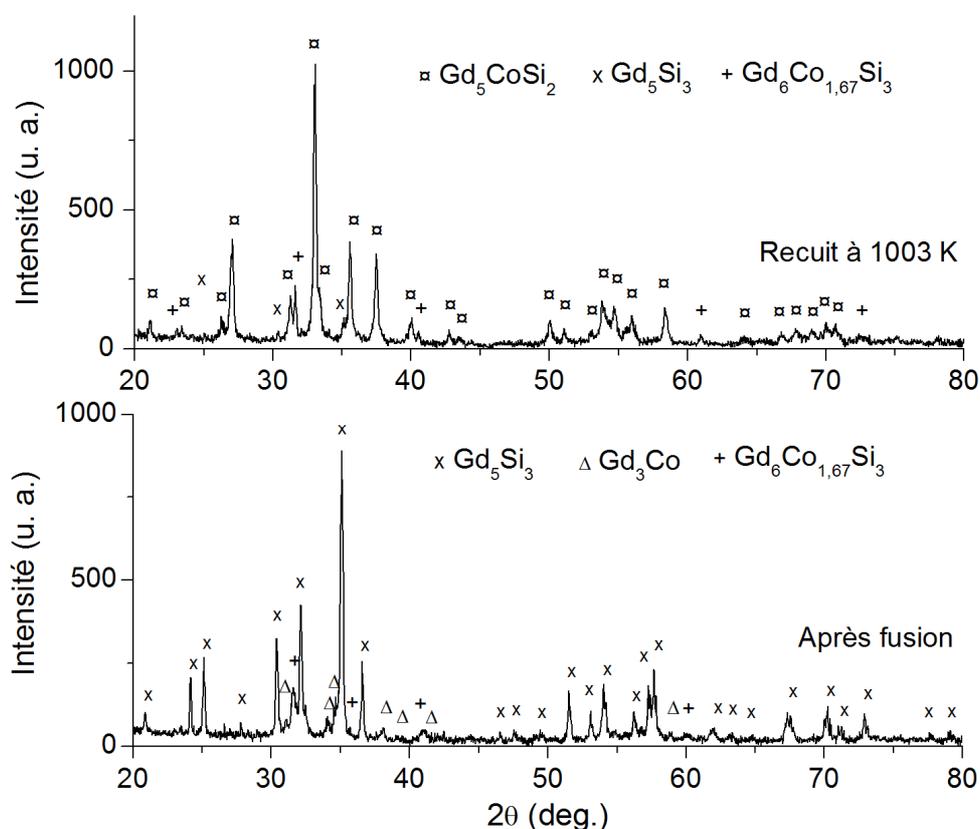


Figure 3.3 – Diffractogrammes de rayons X de Gd_5CoSi_2 après la fusion et après recuit à 1003 K.

Après un recuit d'un mois à la température optimale de 1003 K, la phase Gd_3Co n'est plus décelée. La nouvelle phase Gd_5CoSi_2 est présente en quantités majoritaires et possède une structure quadratique de type Cr_5B_3 (groupe d'espace $I4/mcm$), différente de celle de Gd_5Si_3 , avec les paramètres de maille suivants : $a = 7,5799(4)$ Å et $c = 13,5091(12)$ Å. Les proportions des deux phases secondaires $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ et Gd_5Si_3 présentes ont été estimées respectivement à 2,7 et 1,2 % massiques par l'affinement avec la méthode Rietveld.

L'analyse par microsonde (Figure 3.4) de l'échantillon recuit est en accord avec celle issue de la diffraction des rayons X. Elle montre l'existence de trois phases de compositions $Gd_{5,00}Co_{0,96}Si_{2,03}$ (gris clair) majoritaire et proche de Gd_5CoSi_2 , $Gd_{4,97}Co_{0,01}Si_{3,03}$ (gris), proche de Gd_5Si_3 et $Gd_{6,02}Co_{1,73}Si_{2,92}$ (gris sombre), proche de $Gd_6Co_{1,67}Si_3$.

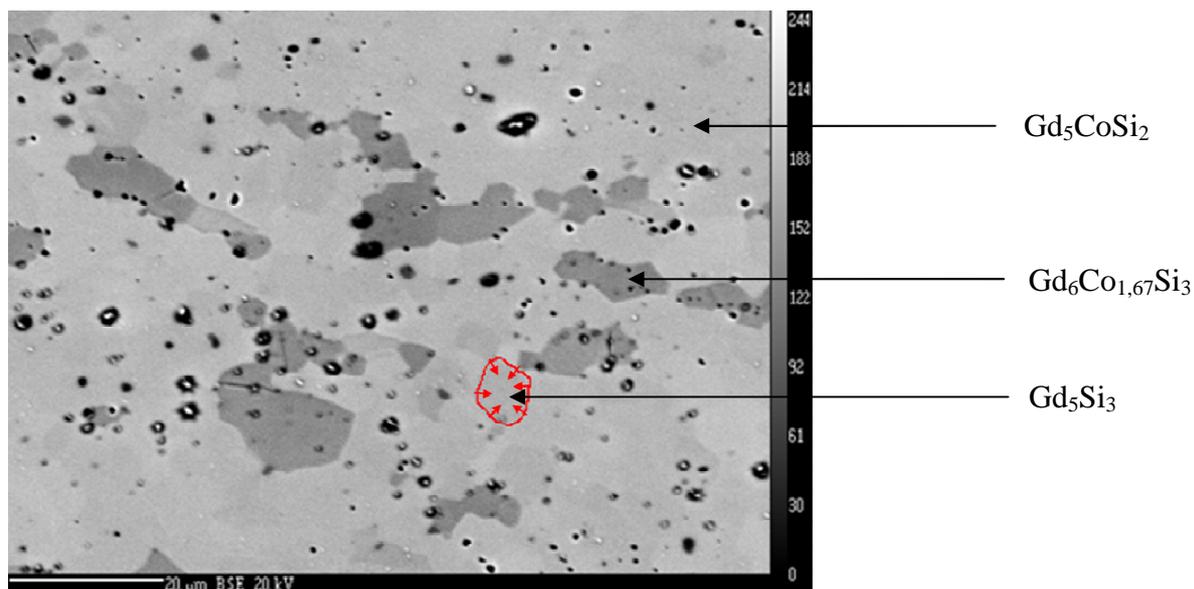


Figure 3.4 – Cliché de microsonde en électrons rétrodiffusés de Gd_5CoSi_2 après recuit à 1003 K. Les points blancs entourés de noir correspondent à de la porosité dans la surface de l'échantillon. Le trait rouge matérialise une frontière entre Gd_5Si_3 et Gd_5CoSi_2 . Les flèches rouges traduisent la croissance de la seconde phase au détriment de la première jusqu'à l'arrêt du recuit.

La phase Gd_5Si_3 est présente sous la forme d'inclusions dans la phase Gd_5CoSi_2 . Cela traduit une diffusion à l'état solide des atomes de Co vers Gd_5Si_3 . Cette diffusion est accompagnée d'un changement de structure du type hexagonal Mn_5Si_3 vers le type quadratique Cr_5B_3 . Les frontières délimitant les zones de Gd_5CoSi_2 de celles de Gd_5Si_3 visibles sur l'image de microsonde marquent donc le « front d'avancement » de formation de la nouvelle phase ternaire lors du recuit.

Le composé isotype Gd_5NiSi_2 existe et a également été synthétisé. Toutefois, il ne nous a pas été possible d'en obtenir un échantillon aussi pur que celui de Gd_5CoSi_2 . Il s'avère beaucoup plus difficile à obtenir, à partir des phases présentes après fusion Gd_3Ni [22], $GdNi$ [23] et Gd_5Si_3 [19] (différentes de celles existant après fusion de l'échantillon de composition Gd_5CoSi_2). Après un recuit d'un mois à 1023 K, la nouvelle phase Gd_5NiSi_2 , de structure quadratique de type Cr_5B_3 (groupe d'espace $I4/mcm$) est détectée dans des proportions similaires à celles de Gd_5Si_3 . Certains pics caractéristiques de l'impureté $GdNi$ sont également présents.

L'analyse par microsonde (Figure 3.5) de l'échantillon recuit montre la coexistence des phases (gris clair) Gd_5Si_3 ($Gd_{5,40}Ni_{0,10}Si_{2,50}$ par l'analyse) et Gd_5NiSi_2 ($Gd_{5,25}Ni_{0,95}Si_{1,80}$ par l'analyse) qui sont parfaitement définies mais ne présentent quasiment pas de contraste entre elles du point de vue des électrons rétrodiffusés. La phase gris foncé est de composition $Gd_{50,76}Ni_{47,71}Si_{1,53}$ qui est très proche de $GdNi$ et concorde avec l'analyse par diffraction des rayons X.

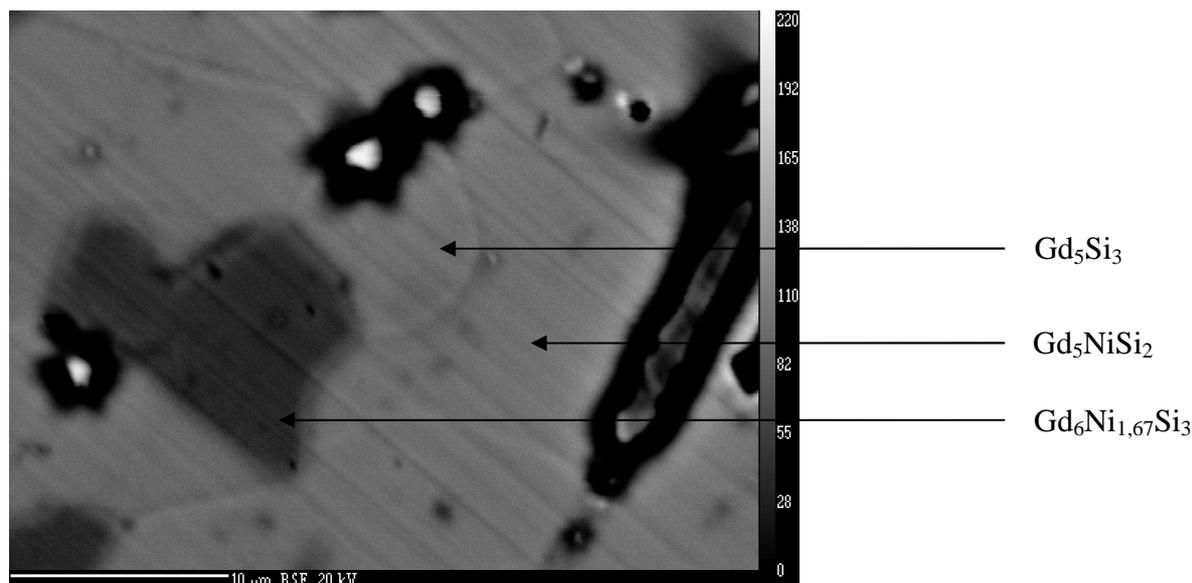


Figure 3.5 – Clichés de microsonde en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de composition globale Gd_5NiSi_2 après recuit à 1023 K. Les points blancs entourés de noir correspondent à des trous.

Ces résultats montrent que la cinétique d'obtention de la phase Gd_5NiSi_2 est plus lente que celle de Gd_5CoSi_2 . Il ne s'agit pas là d'un problème d'ordre stérique puisque le rayon métallique du nickel est inférieur à celui du cobalt, ce qui facilite son insertion dans le site sur lequel ces deux atomes sont situés. L'origine de cette instabilité de Gd_5NiSi_2 pourrait plutôt être d'ordre électronique, de manière similaire à ce qui a été observé pour $Gd_6Ni_{1,67}Si_3$.

3.2.3. Tb_5CoSi_2

Tb_5CoSi_2 est le composé de la famille de siliciures ternaires R_5CoSi_2 le plus difficile à synthétiser. On observe, par diffraction de rayons X que, quelque soit la température à laquelle l'échantillon est recuit, les phases Tb_5Si_3 [24], $Tb_6Co_{1,67}Si_3$ [10] et Tb_5CoSi_2 sont toujours présentes, dans des proportions différentes selon la température de recuit.

L'analyse par microsonde effectuée sur les échantillons obtenus après fusion et recuit à 1073 K est présentée à la Figure 3.6. Après fusion, trois phases (hormis les défauts de surface visibles sous la forme de points noirs) sont visibles sur l'image en électrons rétrodiffusés. Elles ont les compositions suivantes : $Tb_{4,90}Si_{3,10}$ (phase grise majoritaire), $Tb_{2,59}Co_{1,27}Si_{0,14}$ (seconde phase grise) et $Tb_{11,26}Co_{6,55}Si_{1,19}$ (trainées gris sombre) qui correspondent respectivement à Tb_5Si_3 , Tb_3Co et $Tb_{12}Co_7$.

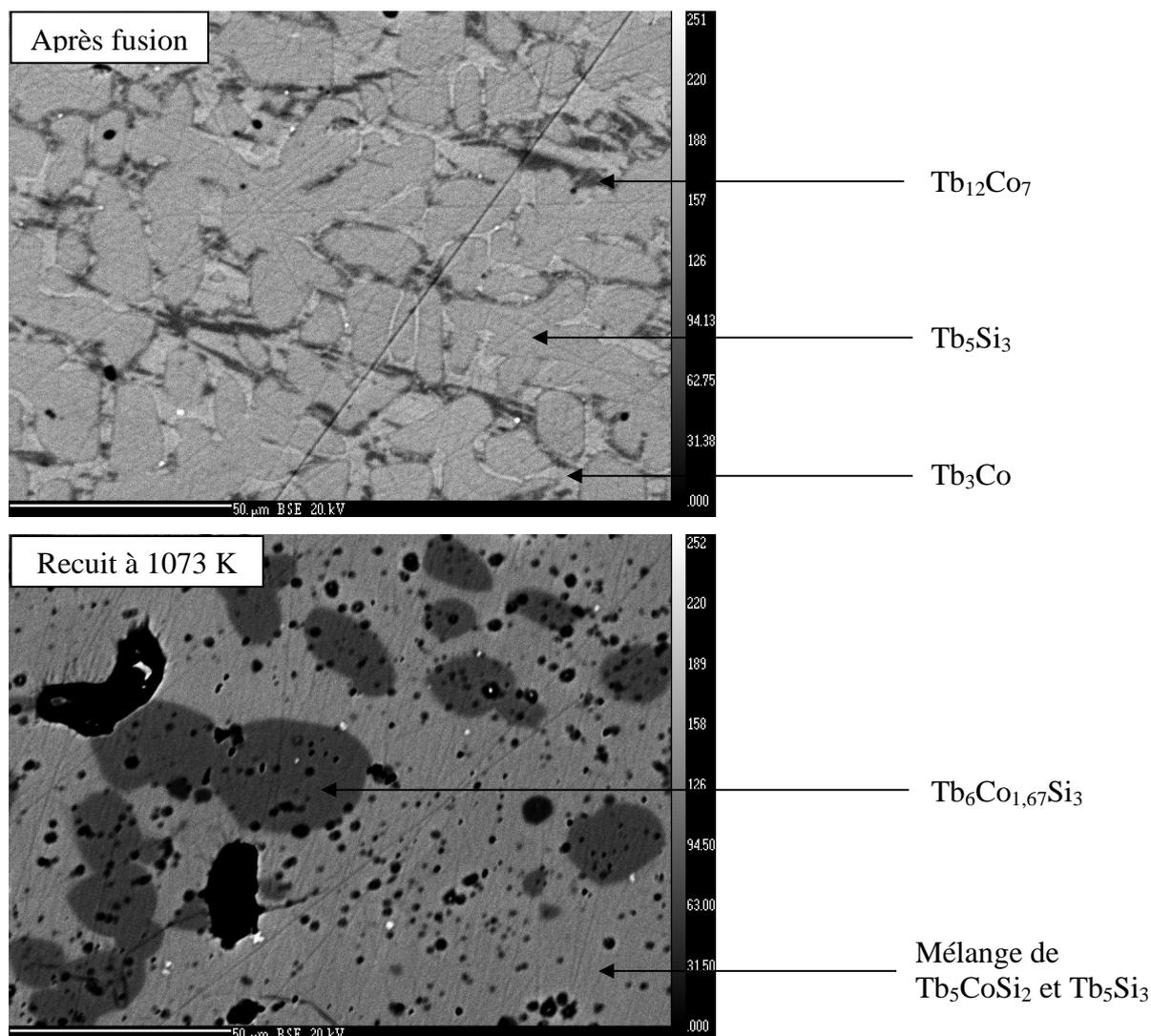


Figure 3.6 – Clichés de microsonde en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de formule globale Tb_5CoSi_2 après fusion et après un mois de recuit à 1073 K. Les points noirs (de toutes tailles) représentent des trous dans la surface observée.

Après un recuit d'un mois à 1073 K, seulement deux phases sont distinguables du point de vue du contraste en électrons rétrodiffusés. La cartographie des éléments pris individuellement, présentée à la Figure 3.7, révèle que cette phase majoritaire sans

inhomogénéité visible est constituée de deux phases, l'une contenant du Co et l'autre très pauvre en Co. Il s'agit des phases Tb_5Si_3 (dosé à $Tb_{4,97}Si_{3,03}$) et Tb_5CoSi_2 (dosé à $Tb_{5,11}Co_{0,91}Si_{1,98}$). La troisième phase plus sombre est mesurée à $Tb_{5,89}Co_{1,71}Si_{3,07}$ ce qui est très proche de $Tb_6Co_{1,67}Si_3$ et vient confirmer les résultats de la diffraction des rayons X.

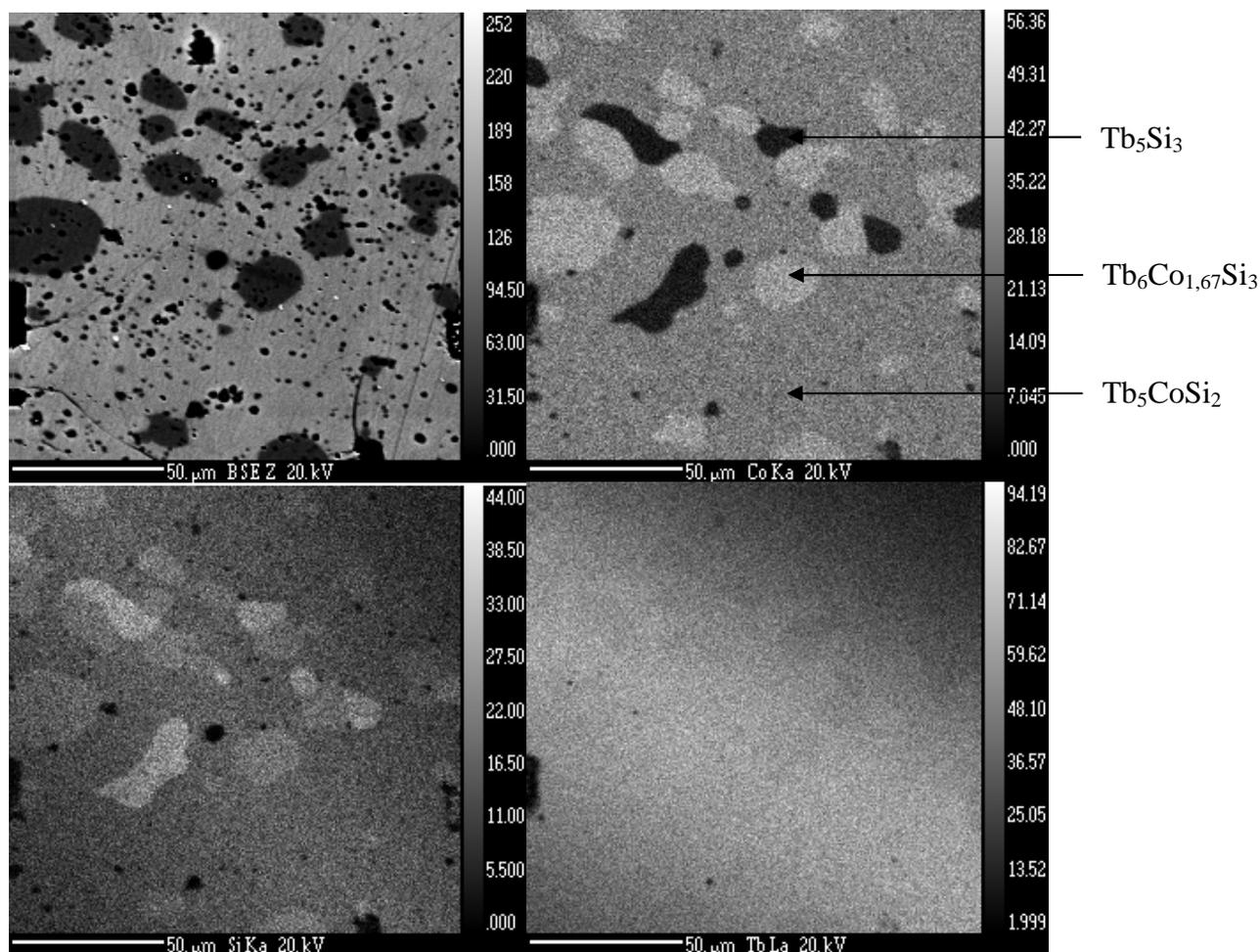


Figure 3.7 – Image en électrons rétrodiffusés de Tb_5CoSi_2 après recuit à 1073 K et cartographie des éléments Co, Si et Tb présents sur cette image.

Tout comme les siliciures Gd_5CoSi_2 , Gd_5NiSi_2 et Nd_5CoSi_2 , Tb_5CoSi_2 cristallise selon la structure de type Cr_5B_3 (groupe d'espace $I4/mcm$), avec les paramètres de maille $a = 7,5245(2)$ Å et $c = 13,3734(5)$ Å. La synthèse de Tb_5NiSi_2 n'a pas été testée.

3.2.4. Structure cristallographique des siliciures $R_5\text{CoSi}_2$ ($R = \text{Nd, Gd, Tb}$)

Les siliciures $R_5\text{CoSi}_2$ cristallisent dans une maille quadratique de type Cr_5B_3 avec le groupe d'espace $I4/mcm$. Dans cette structure, les atomes $R1$ et $R2$ occupent les positions $4c$ et $16l$. Elle permet, en outre, deux positions possibles dans la maille pour Co, il s'agit des sites $4a$ et $8h$.

Afin de lever l'indétermination sur la localisation de Co, les affinements des structures de Gd_5CoSi_2 (d'après des données issues de la diffraction des rayons X sur poudre) et Nd_5CoSi_2 (d'après des données issues de la diffraction neutronique sur poudre) ont été entrepris. Le modèle issu de ces calculs a été confirmé par l'affinement concordant de la structure de Tb_5CoSi_2 .

3.2.4.1. Localisation de Co et Si dans la structure

L'affinement réalisé sur le diffractogramme de Gd_5CoSi_2 (Figure 3.8) a pris en compte les deux phases secondaires Gd_5Si_3 et $\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ dans les proportions massiques respectives de 1,2 et 2,7 %.

Un premier modèle avec les sites $4a$ et $8h$ remplis uniquement par des atomes de silicium a induit les paramètres de déplacement atomique $B_{iso} = 3,0(1) \text{ \AA}^2$ pour le site $4a$ et $0,07(5) \text{ \AA}^2$ pour le site $8h$.

Le mélange entre Co et Si sur les deux sites a également été testé (avec les sommes des occupations de Co et Si maintenues en accord avec la composition globale Gd_5CoSi_2). Cela a mené, simultanément, à la diminution du facteur d'occupation du cobalt à 0 sur le site $4a$ et à sa stabilisation à 50 % sur le site $8h$.

Enfin, un dernier modèle imposant le remplissage total des sites $4a$ par les atomes de cobalt a induit un paramètre B_{iso} de Co supérieur à 15 \AA^2 . L'ensemble de ces tests prouve que les atomes de cobalt sont localisés sur les sites $8h$.

Sur cette dernière position, le ratio entre Co et Si a été fixé à 0,5, afin de respecter la composition globale du siliciure ternaire, et les paramètres de déplacement atomiques de Co et Si ont été maintenus constants pour éviter la divergence de l'affinement. L'affinement final est en assez bon accord avec l'expérience ($R_B = 10,47 \%$ pour la phase Gd_5CoSi_2).

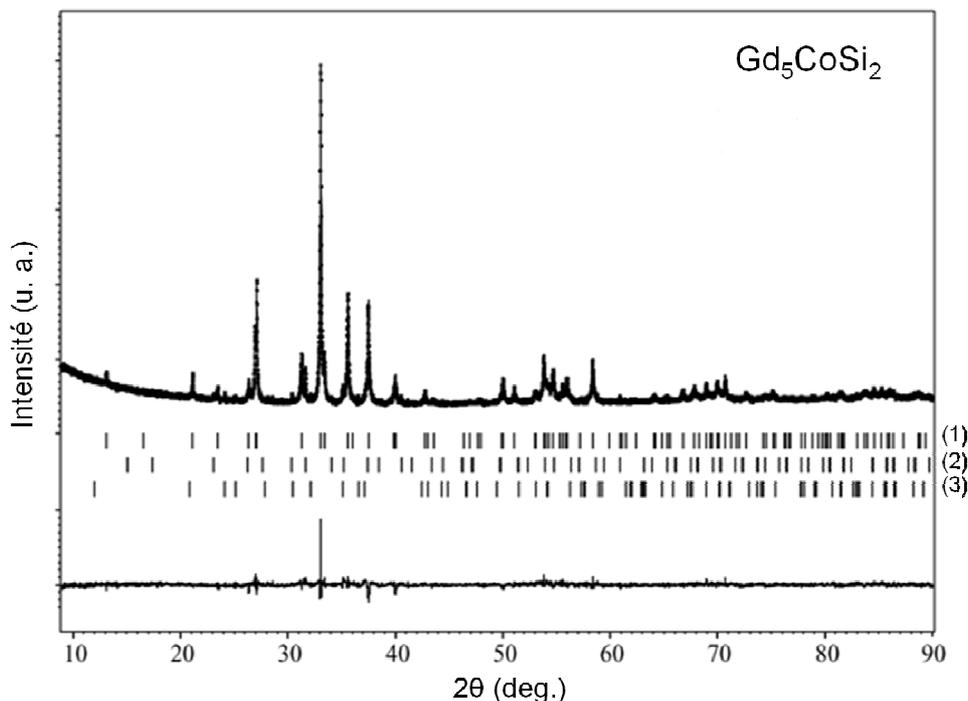


Figure 3.8 – Affinement par la méthode Rietveld du diffractogramme de rayons X ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) de Gd_5CoSi_2 mesuré à la température ambiante. Les profils expérimentaux, affinés ainsi que la fonction différence sont représentés respectivement par des croix, en trait plein et en bas de la figure. Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg des phases de Gd_5CoSi_2 (1), $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ (2) et Gd_5Si_3 (3).

Les paramètres de maille obtenus ainsi que les paramètres structuraux issus de cet affinement sont respectivement présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2.

Une mesure de diffraction des neutrons à température ambiante a également été effectuée sur le spectromètre 3T2 afin d'affiner les paramètres cristallins de Nd_5CoSi_2 et de confirmer la position de Co dans la maille (site $8h$).

L'affinement, prenant en compte les deux phases secondaires $Nd_6Co_{1,67}Si_3$ (9,18 % massique) et Nd_3Co (1,31 % massique) est reporté à la Figure 3.9. Pour ce siliciure, comme dans le cas de Gd_5CoSi_2 , l'affinement indique une stabilisation de Co dans le site $8h$. L'affinement final est en assez bon accord avec l'expérience ($R_B = 9,69 \%$ pour la phase Nd_5CoSi_2).

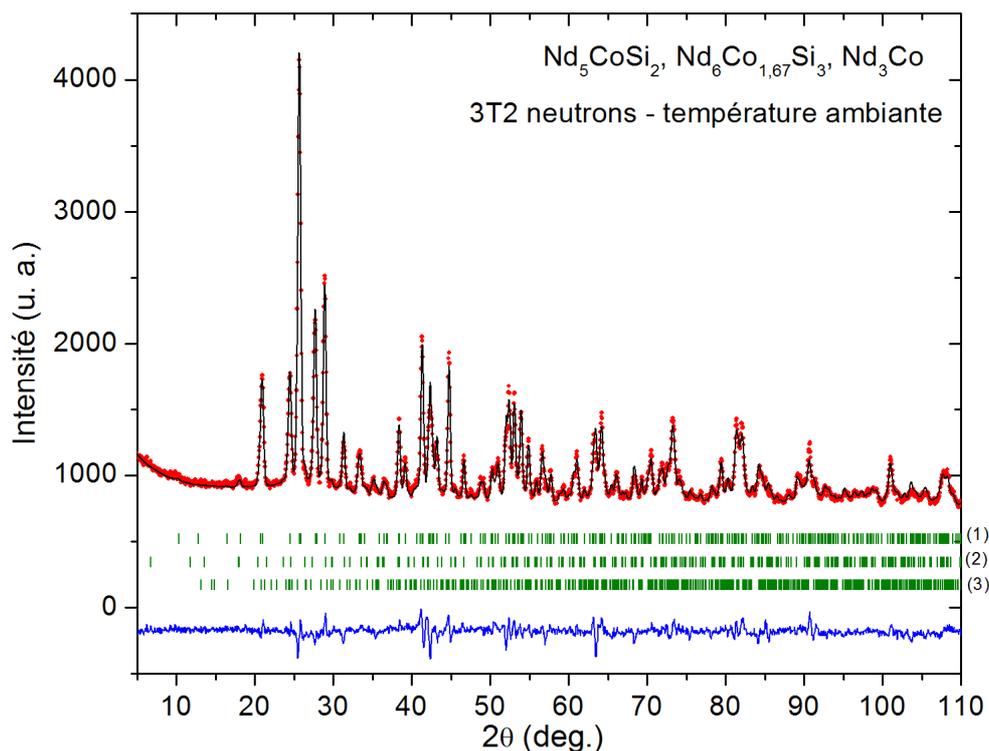


Figure 3.9 – Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de neutrons de l'échantillon de composition globale Nd_5CoSi_2 mesuré à la température ambiante ($\lambda = 1,2262 \text{ \AA}$). Les profils expérimentaux, affinés ainsi que la fonction différence sont représentés respectivement en rouge (ronds), en noir (trait plein) et en bleu (en bas). Les barres verticales vertes correspondent aux positions de Bragg des phases nucléaires de Nd_5CoSi_2 (1), $Nd_6Co_{1,67}Si_3$ (2) et Nd_3Co (3).

Les paramètres de maille obtenus ainsi que les résultats de cet affinement sont respectivement présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2. Il est à noter qu'en raison de sa très faible proportion, la prise en compte de la phase Nd_3Co dégrade le facteur d'accord. Celui-ci est de 4,36 % avec les mêmes paramètres cristallins lorsque le modèle ne la prend pas en compte.

La valeur de B_{iso} sur le site Nd1 obtenue par l'affinement des mesures de diffraction neutronique, reportée dans le tableau 3.2 est très élevée. Ces résultats montrent un fort désordre sur cette position.

L'affinement de la structure de Tb_5CoSi_2 a été entrepris sur la base du modèle structural décrit ci-dessus. Les résultats confirment que la structure de Tb_5CoSi_2 ($R_B = 6,68 \%$) est également de type Cr_5B_3 avec, en particulier, une occupation similaire des

sites $4a$ et $8h$ par les atomes Co et Si. Les paramètres de maille obtenus ainsi que les résultats de cet affinements sont respectivement présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2.

Tableau 3.1 – Paramètres de maille des phases Nd_5CoSi_2 , Gd_5CoSi_2 et Tb_5CoSi_2 .

phase	Nd_5CoSi_2	Gd_5CoSi_2	Tb_5CoSi_2
a (Å)	7,7472(2)	7,5799(4)	7,5245(2)
c (Å)	13,5981(5)	13,5091(12)	13,3734(5)

Tableau 3.2 – Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique à température ambiante pour Gd_5CoSi_2 (diffraction des rayons X sur poudre) et Nd_5CoSi_2 (diffraction neutronique sur poudre réalisée sur 3T2).

Atome	Site	x	Y	z	B_{iso} (Å ²)	Occ.
Nd_5CoSi_2						
Nd1	$4c$	0	0	0	2,2(1)	1
Nd2	$16l$	0,1697(2)	$x+1/2$	0,1445(2)	1,50(3)	1
Si1	$8h$	0,3830(5)	$x+1/2$	0	1,06(9)*	1/2
Co	$8h$	0,3830(5)	$x+1/2$	0	1,06(9)*	1/2
Si2	$4a$	0	0	1/4	0,91(17)	1
Gd_5CoSi_2						
Gd1	$4c$	0	0	0	1,10(5)	1
Gd2	$16l$	0,1683(5)	$x+1/2$	0,1438(4)	0,47(3)	1
Si1	$8h$	0,383(2)	$x+1/2$	0	0,78(6)*	1/2
Co	$8h$	0,383(2)	$x+1/2$	0	0,78(6)*	1/2
Si2	$4a$	0	0	1/4	0,78(6)*	1
Tb_5CoSi_2						
Tb1	$4c$	0	0	0	1,47(11)	1
Tb2	$16l$	0,1686(2)	$x+1/2$	0,1438(1)	1,25(5)	1
Si1	$8h$	0,3821(7)	$x+1/2$	0	0,9(2)*	1/2
Co	$8h$	0,3821(7)	$x+1/2$	0	0,9(2)*	1/2
Si2	$4a$	0	0	1/4	0,1(4)	1

*Paramètres maintenus égaux pour les trois affinements respectivement.

Ce type d'affinements n'a pas été effectué sur les échantillons moins purs Gd_5NiSi_2 et Nd_5NiSi_2 , qui cristallisent également dans la structure de type Cr_5B_3 avec des paramètres cristallins semblables.

3.2.4.2. Discussion

La structure de ces composés, présentée à la Figure 3.10, peut être décrite comme l'empilement de deux types de couches atomiques alternées le long de l'axe c . La première (R_3MSi), de type U_3Si_2 , est formée de prismes quadratiques $[R2_8]$ remplis avec les atomes $R1$ et de paires de prismes trigonaux partageant des faces $[R2_6]$ remplis avec le mélange $M/Si1$. La seconde (RSi), de type $CuAl_2$, est formée d'antiprismes quadratiques $[R2_8]$ remplis avec les atomes $Si1$ et des paires de tétraèdres $[R2_4]$ vides reliés par les sommets. Une structure similaire a déjà été décrite pour les composés $La_5Co_{0,3}Si_{2,7}$ et $Nd_5Co_{0,31}Si_{2,69}$ [25].

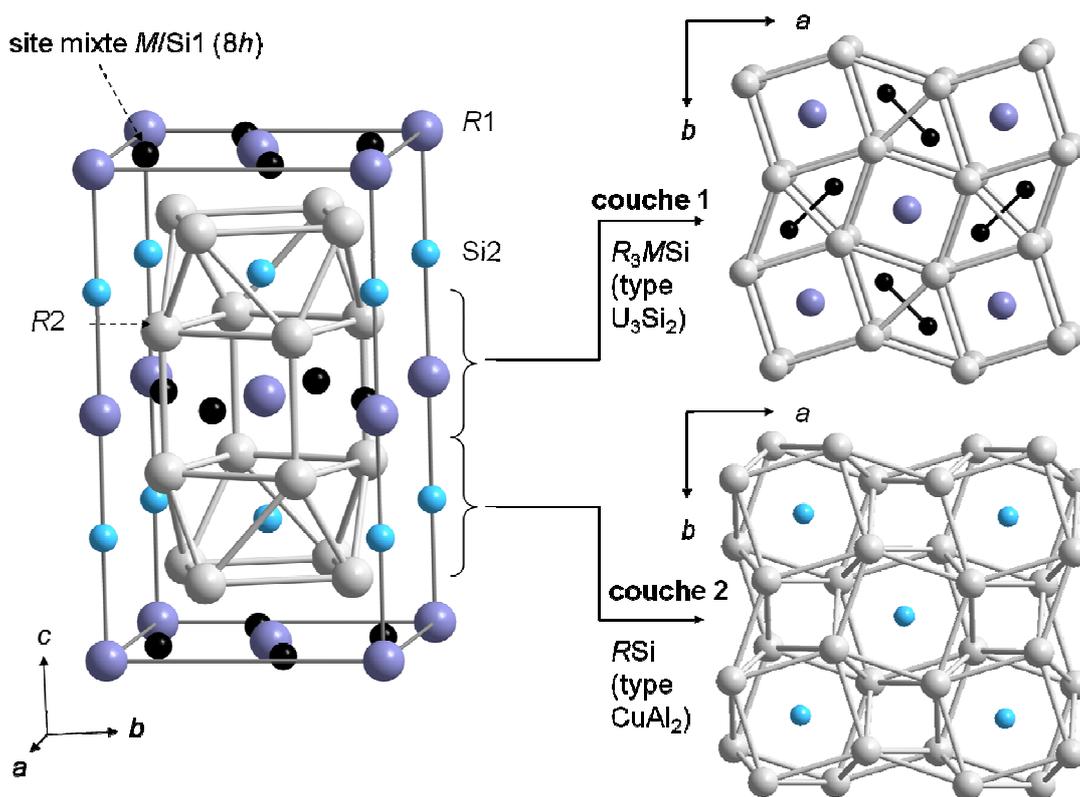


Figure 3.10 – Structure cristallographique des composés R_5MSi_2 de structure type Cr_5B_3 construite comme l'empilement de deux couches selon l'axe c . La couche 1 est de type U_3Si_2 et la couche 2 de type $CuAl_2$. Les atomes M remplissent la moitié des sites $8h$ localisés dans la couche 1 (ronds noirs).

Le changement de structure $R_5\text{Si}_3$ (type Mn_5Si_3) $\rightarrow R_5\text{MSi}_2$ (type Cr_5B_3) ($R = \text{Gd, Tb}$ et $M = \text{Co, Ni}$) permettant d'obtenir les siliciures ternaires a déjà été observé dans la littérature. La stabilisation des phases $\text{Gd}_5\text{Co}_{1,73}\text{Bi}$ [26], $\text{Gd}_5\text{Ni}_2\text{Bi}$, $\text{Gd}_5\text{Pd}_2\text{Bi}$ [27] et $\text{Gd}_5\text{Au}_2\text{Bi}$ [28], de structure type Cr_5B_3 peut être réalisée via la substitution de Bi par un élément de transition dans Gd_5Bi_3 qui cristallise dans la structure de type Mn_5Si_3 [29]. Dans tous ces composés, les atomes de plus faible rayon (Co, Ni, Pd, Au) occupent préférentiellement le site $8h$ tandis que les atomes plus gros sont en position $4a$.

Tableau 3.3 - Nombre de voisins et distances interatomiques dans $R_5\text{CoSi}_2$ ($R = \text{Nd, Gd, Tb}$).

	Nd_5CoSi_2	Gd_5CoSi_2	Tb_5CoSi_2
R1 :			
4Co/Si1	3,102(6)	3,036(15)	3,013(8)
2Si2	3,3995(2)	3,3773(6)	3,3433(7)
8R2	3,4838(19)	3,424(5)	3,394(4)
R2 :			
2Co/Si1	2,993(5)	2,933(13)	2,907(4)
1Co/Si1	3,053(2)	3,012(13)	2,984(8)
2Si2	3,214(7)	3,163(5)	3,138(7)
1R2	3,366(7)	3,362(9)	3,331(4)
2R1	3,484(2)	3,424(5)	3,394(4)
1R2	3,718(5)	3,608(5)	3,585(2)
2R2	3,892(3)	3,840(8)	3,809(7)
1R2	3,929(8)	3,885(10)	3,843(1)
4R2	4,068(5)	3,987(5)	3,957(3)
Co/Si1 :			
1Co/Si1	2,56(3)	2,51(2)	2,48(3)
4R2	2,993(5)	2,933(13)	2,907(4)
2R2	3,053(2)	3,012(13)	2,984(8)
2R1	3,102(5)	3,036(15)	3,013(8)
Si2 :			
8R2	3,214(7)	3,163(5)	3,138(7)
2R1	3,399(5)	3,3773(6)	3,3433(7)

Ce constat est en accord avec les phases R_5MSi_2 car on retrouve bien les atomes de plus faibles rayons (les rayons métalliques $r_{Ni} = 1,248$ et $r_{Co} = 1,252$ Å sont inférieurs à $r_{Si} = 1,319$ Å [30]) dans le site $8h$. Il est à noter que cette différence de structure n'existe pas lorsque $R = Nd$ car Nd_5Si_3 et Nd_5CoSi_2 cristallisent dans la même structure quadratique (de type Cr_5B_3).

Le tableau 3.3 recense les distances interatomiques entre les atomes des trois composés Nd_5CoSi_2 , Gd_5CoSi_2 et Tb_5CoSi_2 . Il est intéressant de constater que les distances $Co/Si1-R2$ (entre 2,907 et 3,05 Å) sont plus faibles que $Si2-R2$ (entre 3,138 et 3,214 Å), en accord avec le fait que l'atome Co, de plus faible rayon, occupe le plus petit site ($8h$). Les distances Gd-Gd varient entre 3,362 et 3,987 Å et la plupart d'entre elles sont inférieures à la somme des rayons atomiques (3,604 Å), ce qui suggère l'existence de fortes interactions magnétiques Gd-Gd dans le composé Gd_5CoSi_2 . Il en est de même pour Nd_5CoSi_2 et Tb_5CoSi_2 avec des valeurs comprises respectivement entre 3,484 et 4,068 Å ($2r_{Nd} = 3,70$ Å) et 3,331 et 3,957 Å ($2r_{Tb} = 3,50$ Å).

3.2.5. Gd_5Si_3

Le diagramme de phases du système Gd-Si [31] est présenté à la Figure 3.11. Bien qu'il soit à fusion congruente, il est en pratique très difficile d'obtenir le composé Gd_5Si_3 pur et d'éviter l'apparition de Gd_5Si_4 à cause de l'étroitesse de son domaine d'existence. Nous avons alors choisi de décaler la composition globale vers le domaine plus riche en Gd et de nous placer à $Gd_{70}Si_{30}$ afin de former le mélange Gd_5Si_3/Gd .

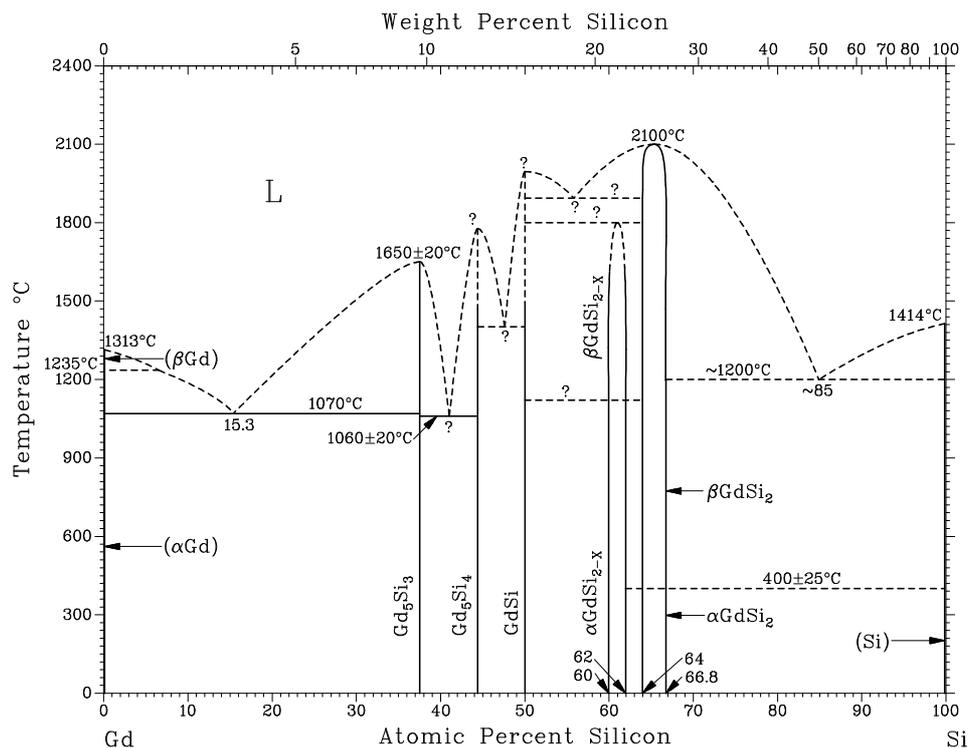


Figure 3.11 – Diagramme de phases du système binaire Gd-Si [31]

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon de composition $\text{Gd}_{70}\text{Si}_{30}$, recuit à 1273 K pendant 1 semaine révèle la présence des phases Gd_5Si_3 (structure hexagonale de type Mn_5Si_3) [19] et α -Gd [32], en accord avec le diagramme binaire Gd-Si [31].

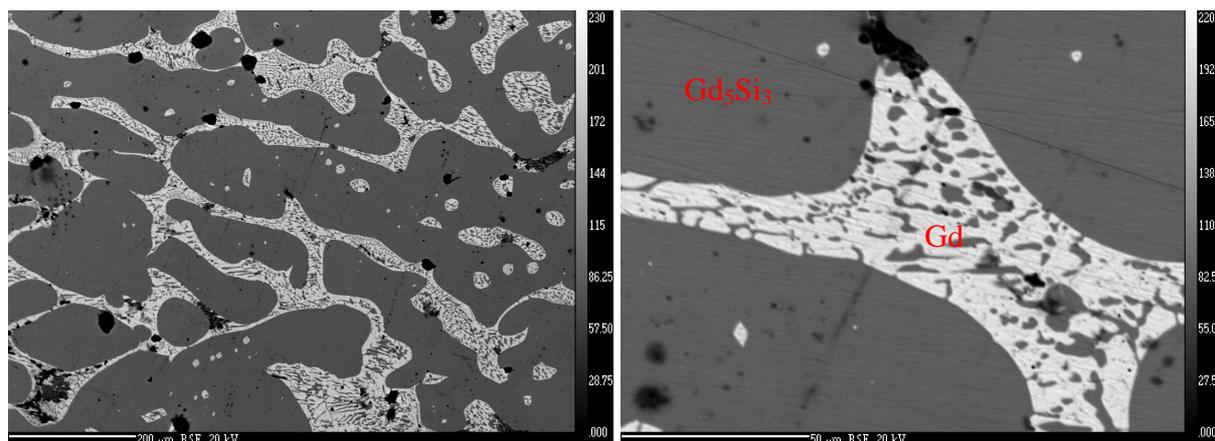


Figure 3.12 - Clichés de microsonde en électrons rétrodiffusés de $\text{Gd}_{70}\text{Si}_{30}$ après recuit à 1273 K. Les points noirs correspondent à des trous dans la surface de l'échantillon. L'image de droite est un simple zoom de celle de gauche.

L'analyse par microsonde (Figure 3.12) de l'échantillon recuit confirme les résultats de la diffraction des rayons X. Elle met en évidence deux phases de compositions $Gd_{4,87}Si_{3,13}$ (grise) majoritaire (proche de Gd_5Si_3) et $Gd_{99,9}Si_{0,01}$ (blanc) soit Gd selon une structure typique d'un eutectique.

La structure de Gd_5Si_3 a été affinée par la méthode Rietveld (Figure 3.13) afin de confirmer la différence de structure entre Gd_5Si_3 et Gd_5CoSi_2 . Les résultats de cet affinement sont présentés au tableau 3.4 et sont en très bon accord avec le modèle de type Mn_5Si_3 ($R_B = 3,97\%$) et la littérature [4]. Les paramètres de maille affinés sont $a = 8,5085(2)\text{ \AA}$ et $c = 6,4084\text{ \AA}$.

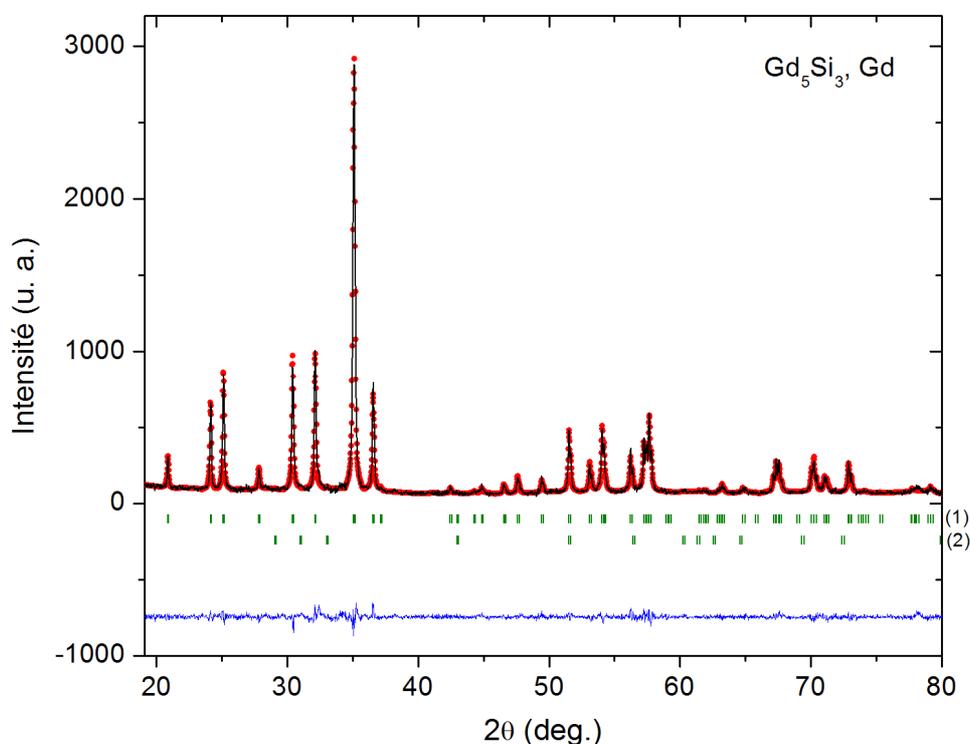


Figure 3.13 - Affinement par la méthode Rietveld du diffractogramme de rayons X ($\lambda = 1,54051\text{ \AA}$) de l'échantillon de composition $Gd_{70}Si_{30}$ mesuré à la température ambiante. Les profils expérimentaux, affinés ainsi que la fonction différence sont représentés respectivement en rouge (ronds), en noir (trait plein) et en bleu (en bas). Les barres verticales vertes correspondent aux positions de Bragg des phases nucléaires de Gd_5Si_3 (1) et α -Gd (2).

Tableau 3.4 - Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique à température ambiante pour Gd_5Si_3 .

Atome	Site	x	Y	z	B_{iso} (Å^2)	Occ.
Gd1	4d	1/3	2/3	0	0,4(1)	1
Gd2	6g	0,2422(6)	0	1/4	0,4(1)	1
Si	6g	0,599(2)	0	1/4	0,8(3)	1

La structure de ce composé est présentée à la Figure 3.14. Les atomes Gd1, à $z = 0$ et $z = 1/2$ sont entourés de 6 atomes de silicium dans des sphères de coordination complexes qui s'apparentent à des prismes trigonaux déformés $[\text{Si}_6]$. Ceux-ci partagent des faces entre eux dans la direction $[001]$. L'atome Gd2 forme des antiprismes trigonaux $[\text{Gd}_2\text{Si}_6]$ vides qui partagent également des faces selon la direction $[001]$.

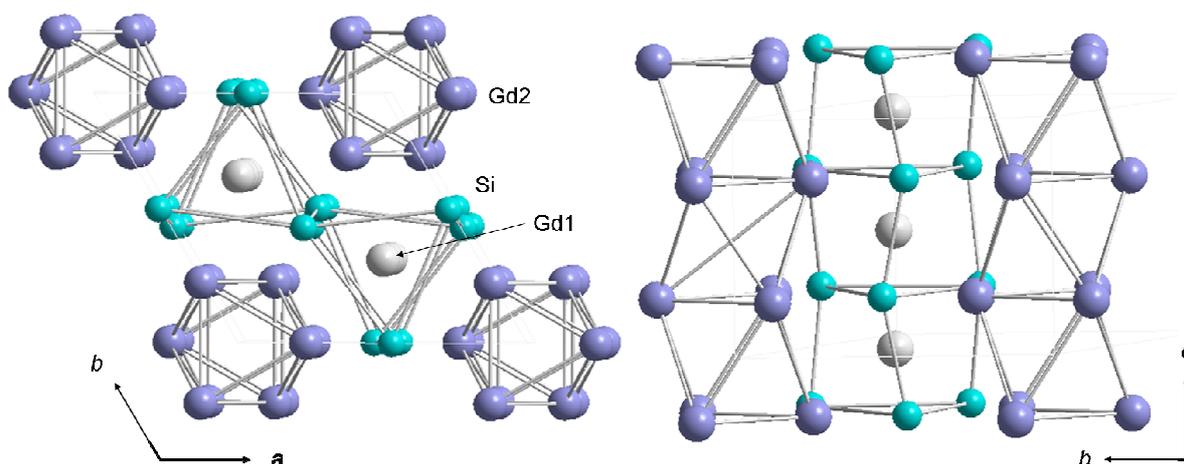


Figure 3.14 - Structure cristallographique du composé Gd_5Si_3 de structure type Mn_5Si_3 présentée dans les plans (a, b) (à gauche) et (b, c) (à droite). Elle fait apparaître les chaînes d'antiprismes trigonaux de Gd2 vides aux quatre coins de la maille unitaire (en blanc) et de prismes trigonaux de Si remplis de Gd1 à l'intérieur de celle-ci.

Les différentes distances Gd-Gd (tableau 3.5) existant dans cette structure sont comprises entre 3,568 et 3,809 Å. Celle-ci sont supérieures ou proches de la somme des rayons de Gd (3,604 Å) et sont supérieures à la majorité des distances Gd-Gd observées dans Gd_5CoSi_2 (tableau 3.3, page 118). Ainsi, le passage de la structure Mn_5Si_3 à celle de Cr_5B_3 a induit la diminution de la plupart des distances Gd-Gd dans la structure.

Tableau 3.5 – Nombre de plus proches voisins et distances interatomiques dans Gd_5Si_3 .

Gd1 :	2Gd1	3,205(2)
	6Gd2	3,663(3)
	6Si	3,051(5)
Gd2 :	4Gd1	3,663(3)
	2Gd2	3,568(5)
	4Gd2	3,8092(18)
	2Si	2,969(2)
	1Si	3,045(19)
	2Si	3,474(7)
Si :	2Si	3,628(12)

Il est à noter que Tb_5Si_3 cristallise également dans cette structure de type Mn_5Si_3 avec des paramètres de maille et des positions atomiques semblables à celles de Gd_5Si_3 [33].

3.2.6. Le composé à domaine d'existence $Gd_3Co_{2,5 \pm x}Si_{1,5 \pm y}$

Les investigations menées dans le système Gd-Co-Si ont également mené à la mise en évidence du nouveau composé à domaine d'existence $Gd_3Co_{2,5 \pm x}Si_{1,5 \pm y}$, avec $0 < x < 0,2$ et $0 < y < 0,1$. Une tentative de synthèse d'un siliciure à la composition $Gd_6Co_3Si_2$ (dont l'existence avait été reporté dans la littérature [34]) a aboutit, après un recuit d'un mois à 1073 K à un mélange de Gd et d'une nouvelle phase de composition $Gd_{44}Co_{34,7}Si_{21,3}$. La synthèse et l'identification de ce dernier composé ont alors été réalisées.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon de composition globale $Gd_{44}Co_{34,7}Si_{21,3}$ obtenu après fusion, présentée à la Figure 3.15, révèle la présence d'une phase majoritaire GdCoSi [35]. Les phases secondaires observées sont $Gd_6Co_{4,85}$ [6], $Gd_{12}Co_7$ [36] et la nouvelle phase $Gd_3Co_{2,5 \pm x}Si_{1,5 \pm y}$.

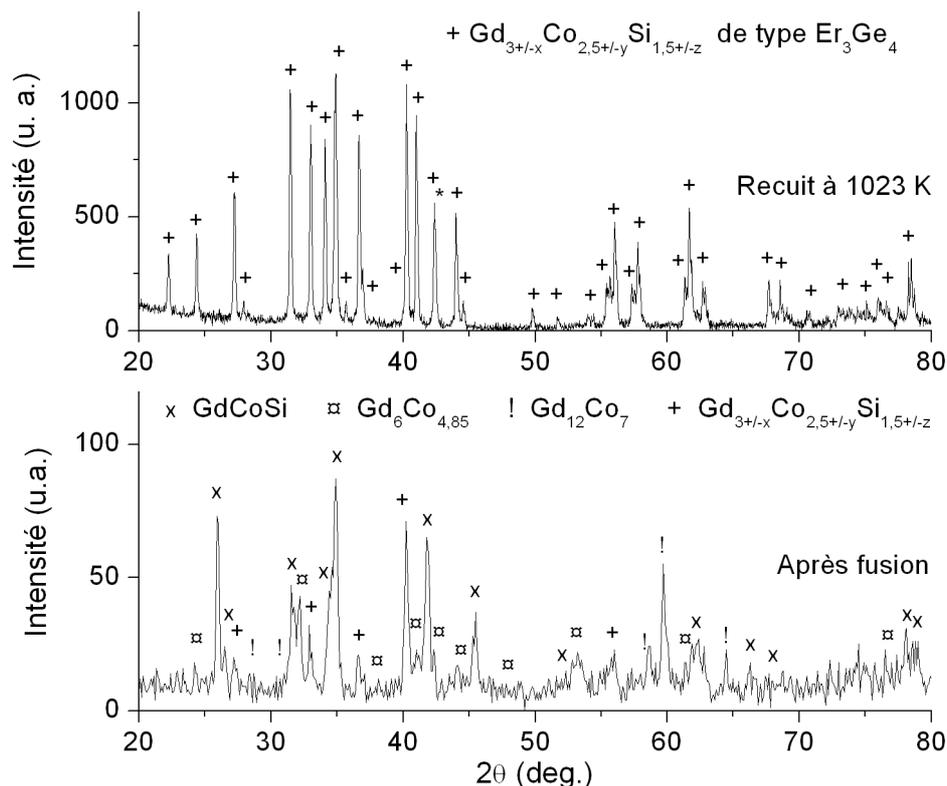


Figure 3.15 – Diffractogrammes de rayons X de $\text{Gd}_{44}\text{Co}_{34,7}\text{Si}_{21,3}$ après la fusion et après recuit à 1073 K.

Après un recuit d'un mois à la température de 1073 K, les phases GdCoSi , $\text{Gd}_6\text{Co}_{4,85}$ et $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$ ne sont plus décelées. La nouvelle phase $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,5 \pm x}\text{Si}_{1,5 \pm y}$ est alors présente en proportions majoritaires. Elle cristallise dans la structure de type Er_3Ge_4 (groupe d'espace $Cmcm$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 4,1178(5) \text{ \AA}$, $b = 10,2954(3) \text{ \AA}$ et $c = 12,8148(4) \text{ \AA}$.

L'analyse par microsonde (Figure 3.16) de l'échantillon obtenu après recuit confirme les résultats de diffraction des rayons X avec, notamment la mise en évidence de la phase de composition $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,48}\text{Si}_{1,52}$ (gris) majoritaire. Elle montre également la présence de petites zones blanches très riches en Gd qui correspondent vraisemblablement à Gd et d'une troisième phase (gris sombre) qui n'a pas été dosée. Ces deux phases secondaires sont en trop faibles quantités pour être détectées par la diffraction des rayons X.

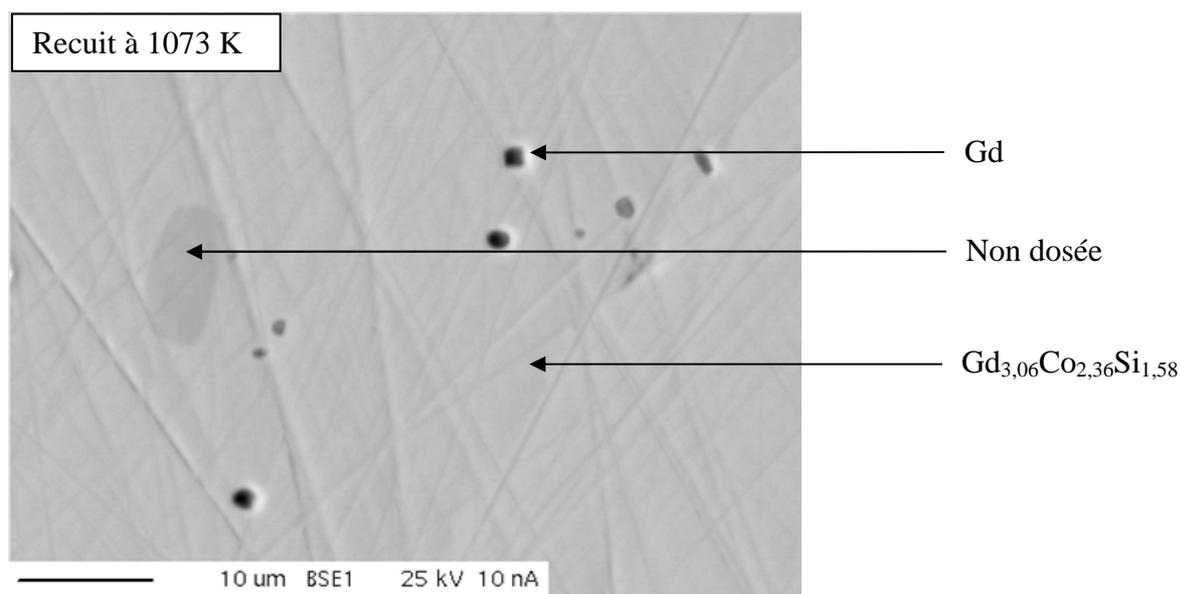


Figure 3.16 – Cliché de microsonde en électrons rétrodiffusés de $Gd_{44}Co_{34,7}Si_{21,3}$ après recuit à 1073 K.

L'affinement de la structure à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal (tableau 3.6) a permis la définition d'un modèle structural donnant les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique à température ambiante de la nouvelle phase de type Er_3Ge_4 (tableau 3.7).

Les occupations des sites Co3, Co/Si4 et Co/Si5 libérées dans l'affinement mènent à un remplissage complet du site 8*f* par Co3 et à une occupation mixte à 25 % de Co et 75 % de Si pour les deux sites 4*a* et 4*c*. De plus, la composition $Gd_3Co_{2,463}Si_{1,537}$ obtenue pour ce cristal est en assez bon accord avec celle dosée par microsonde ($Gd_3Co_{2,48}Si_{1,52}$).

L'affinement Rietveld (Figure 3.17) du diffractogramme de rayons X sur poudre confirme les positions atomiques déterminées par l'affinement sur monocristal ($R_B = 8,8\%$) et le remplissage de celles-ci (tableau 3.8). Les sites 4 (4*a*) et 5 (4*c*) sont également mixtes (Co et Si), avec un partage dans les proportions 20 % de Co et 80 % de Si pour ces deux sites.

Tableau 3.6 – Paramètres de l'affinement des données de diffraction de rayons X enregistrées à température ambiante sur un monocristal.

Données cristallines	
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$Cmcm$
Composition	$\text{Gd}_3\text{Co}_{2,463}\text{Si}_{1,537}$
Paramètres de maille	$a = 4,1200(2) \text{ \AA}$
	$b = 10,2926(7) \text{ \AA}$
	$c = 12,8176(3) \text{ \AA}$
$V (\text{\AA}^3)$	543,5369
Z	4
Température (K)	293
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius CCD
Radiation	$\text{Mo } K\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)
$\theta_{\text{max}} (^\circ)$	35
Coefficient d'absorption	$43,49 \text{ mm}^{-1}$
Correction absorption	Méthode gaussienne
Nombre de réflexions	5080
R_{int}	0,075
Nombre de réflexions indépendantes	686
Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	638
Affinement	
Facteur de reliabilité	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,025$
	$R_w(F^2) = 0,060$
Nombre de paramètres	29
g.o.f	$S = 1,19$
Schéma de pondération	$w = 1/(\sigma^2(I) + 0.0009I^2)$
Résidus de Fourier ($e \text{ \AA}^{-3}$)	$[-1,75 ; +1,87]$

Tableau 3.7 – Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique anisotropes à température ambiante obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal.

Atome	Site	x	Y	z	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)	Occ.
Gd1	8f	1	0,27650(2)	0,39681(2)	0,83(1)	0,84(1)	0,59(1)	0,038(6)	1
Gd2	4c	1	-0,01106(3)	1/4	0,74(1)	0,67(1)	0,74(1)	0	1
Co3	8f	1/2	0,06350(7)	0,41548(6)	0,71(3)	0,892(2)	0,60(2)	0,11(2)	1
Co4	4a	1	0	1/2	0,62(5)*	0,924(6)*	0,70(6)*	0,16(5)*	0,224
Si4	4a	1	0	1/2	0,62(5)*	0,924(6)*	0,70(6)*	0,16(5)*	0,776
Co5	4c	0	0,31365(17)	3/4	0,74(6)**	1,105(6)**	0,80(6)**	0**	0,239
Si5	4c	0	0,31365(17)	3/4	0,74(6)**	1,105(6)**	0,80(6)**	0**	0,761

***Les paramètres de déplacements atomiques des deux atomes dans chaque site mixte ont été maintenus égaux pour les deux atomes Co et Si.

Tableau 3.8 - Positions atomiques, paramètres de déplacement atomique et paramètres de maille à température ambiante pour Gd₃Co_{2,48}Si_{1,52} (dosé par microsonde) par diffraction des rayons X sur poudre.

Atome	Site	x	y	Z	B _{iso} (Å ²)	Occ.
Gd1	8f	1	0,2751(4)	0,3956(4)	0,34(9)	1
Gd2	4c	1	-0,0106(6)	¼	0,4(1)	1
Co3	8f	1/2	0,065(1)	0,4156(7)	0,6(2)	1
Co4	4a	1	0	½	1,4(8)*	0,20(2)
Si4	4a	1	0	½	1,4(8)*	0,80(2)
Co5	4c	0	0,317(3)	¾	1,5(10)**	0,204(16)
Si5	4c	0	0,317(3)	¾	1,5(10)**	0,796(16)

$$a = 4,1178(1) \text{ \AA}$$

$$b = 10,2954(3) \text{ \AA}$$

$$c = 12,8148(4) \text{ \AA}$$

***Les paramètres de déplacements atomiques des deux atomes dans chaque site mixte ont été maintenus égaux pour les deux atomes Co et Si.

Il est à noter que cet affinement a initialement été entrepris en prenant en compte la phase secondaire α -Gd. Toutefois, la diminution du facteur d'échelle à des valeurs inférieures à 10^{-10} lors de l'affinement nous a amené à supprimer cette phase pour la suite de l'affinement.

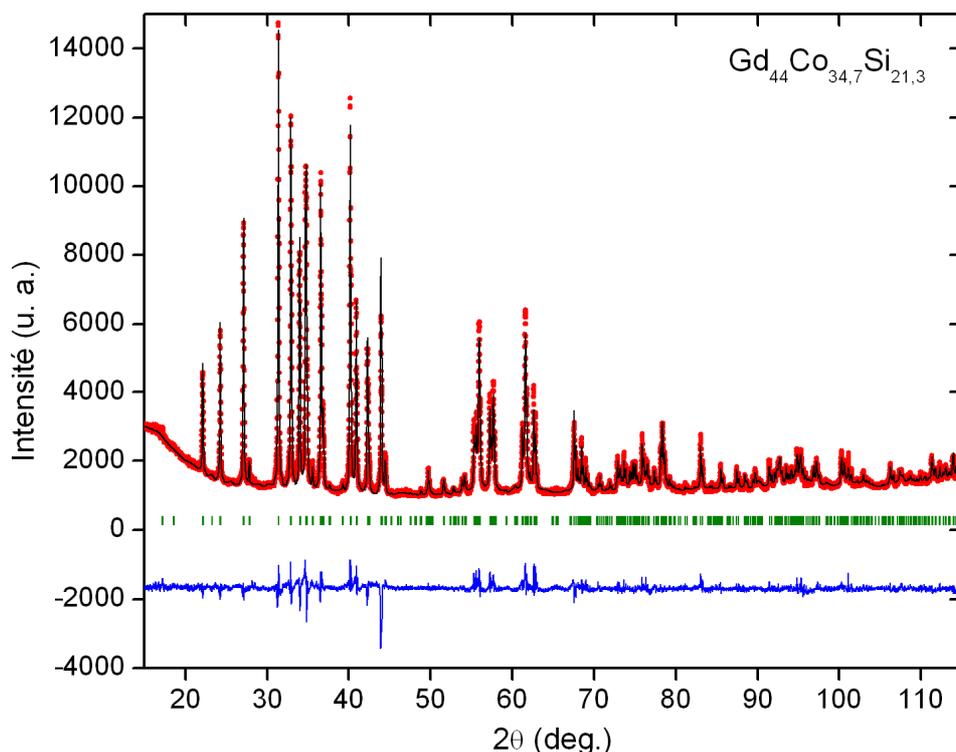


Figure 3.17 – Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) de l'échantillon de composition $\text{Gd}_{44}\text{Co}_{34,7}\text{Si}_{21,3}$ mesuré à température ambiante. Les profils expérimentaux, affinés ainsi que la fonction différence sont représentés respectivement en rouge (ronds), en noir (trait plein) et en bleu (en bas). Les barres verticales vertes correspondent aux positions de Bragg de la phase nucléaire du nouveau composé $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,48}\text{Si}_{1,52}$ (dosé par microsonde).

La structure du composé $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,5 \pm x}\text{Si}_{1,5 \pm y}$ est présentée à la Figure 3.18. Elle peut être décrite [37] comme un empilement suivant l'axe b de plans ondulés (en « zigzag ») de Co et Si (représenté par des liaisons noires) et parallèles entre eux, en alternance avec des atomes de Gd. Une description alternative est celle basée sur des prismes triangulaires de Gd légèrement déformés (en gris sur la Figure 3.18) et remplis par Co/Si5. Ceux-ci $[\text{Gd}_2\text{O}]$ partagent des faces triangulaires communes formant ainsi des canaux infinis suivant a .

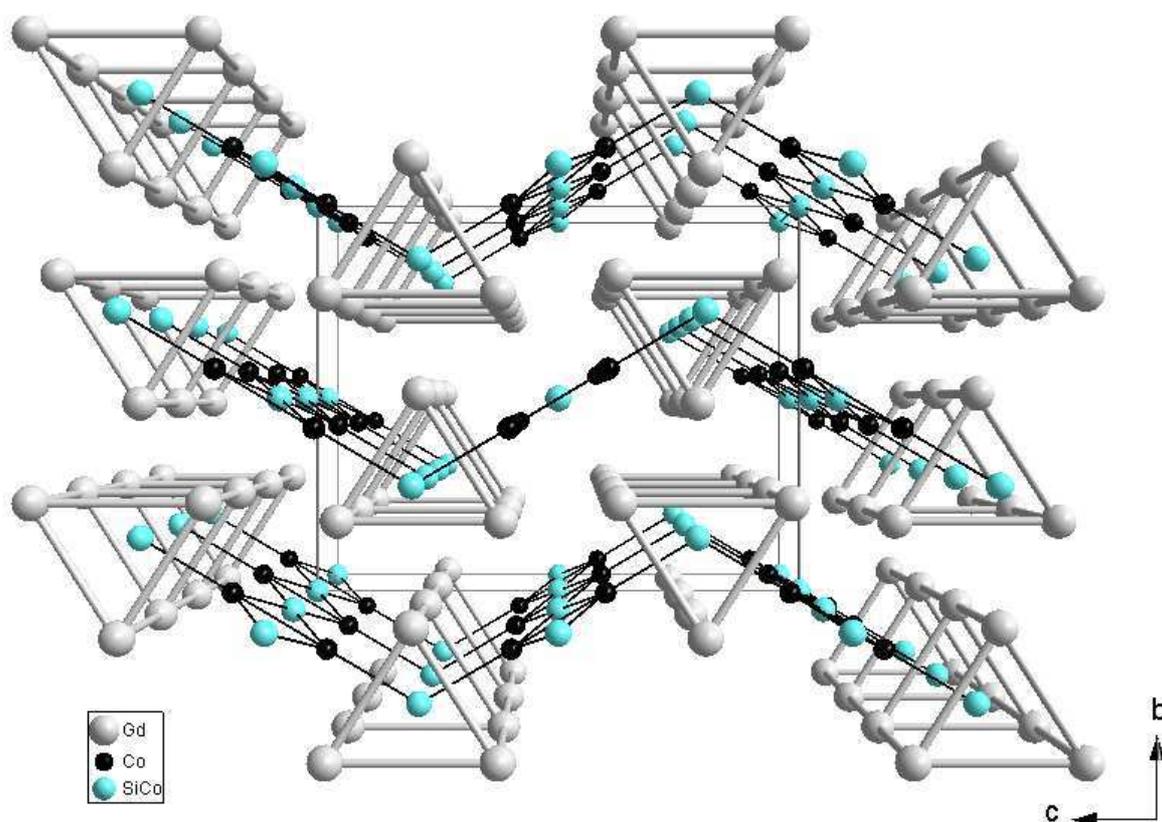


Figure 3.18 - Structure cristallographique du nouveau siliciure de composition $Gd_3Co_{2,463}Si_{1,537}$ de structure type Er_3Ge_4 obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal. Les traits noirs relient les atomes de Co et Si pour faire apparaître les plans ondulés et empilés selon l'axe b et les gris clair représentent les prismes triangulaires. La maille unitaire est représentée en gris sur la figure.

Il est à noter que les distances Co/Si5-Gd (entre 2,86 et 2,936 Å) sont plus faibles que Co/Si1-Gd2 (entre 2,933 et 3,012 Å) observable dans Gd_5CoSi_2 .

Les différentes distances Gd-Gd (tableau 3.9) existant dans cette structure sont comprises entre 3,416 et 4,118 Å. La plupart d'entre elles (contenues dans le plan (b, c)) sont inférieures à la somme des rayons de Gd (3,604 Å). Cela suppose de fortes interactions Gd-Gd dans ce matériau.

Tableau 3.9 – Nombre de plus proches voisins et distances interatomiques dans $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,48}\text{Si}_{1,52}$.

Gd1 :	2Gd1	3,416(6)
	Gd1	3,731(7)
	2Gd1	4,11783(2)
	1Gd2	3,483(7)
	1Gd2	3,548(5)
	1Co3	2,92(1)
	1Co3	2,993(7)
	1Co3	3,001(8)
	1Co/Si4	3,132(5)
	1Co/Si4	3,375(4)
	1Co/Si5	2,937(8)
	Gd2 :	2Gd2
2Co3		3,058(7)
2Co/Si4		3,2055(2)
1Co/Si5		2,86(2)
1Co3		2,55(1)
1Co/Si4		2,422(5)
Co3 :	1Co/Si5	2,44(2)
	2Co/Si4	4,1178(2)
	2Co/Si5	4,24(1)
Co/Si4 :	2Co/Si5	4,57(2)

3.2.7. Conclusion

L'existence de la nouvelle famille de siliciures R_5MSi_2 est confirmée par son obtention avec différentes terres rares $R = \text{Nd, Gd}$ et Tb et deux atomes de transition $M = \text{Co}$ et Ni . De plus, le nouveau siliciure à domaine d'existence $\text{Gd}_3\text{Co}_{2,5 \pm x}\text{Si}_{1,5 \pm y}$ a été mis en évidence.

Nous avons, à travers ces travaux, étoffé le diagramme ternaire des composés connus dans le système Gd-Co-Si représenté à la Figure 3.19. Il est à noter que ce diagramme ne

constitue en aucun cas une isotherme à une quelconque température donnée et ne présente aucun équilibre entre phases.

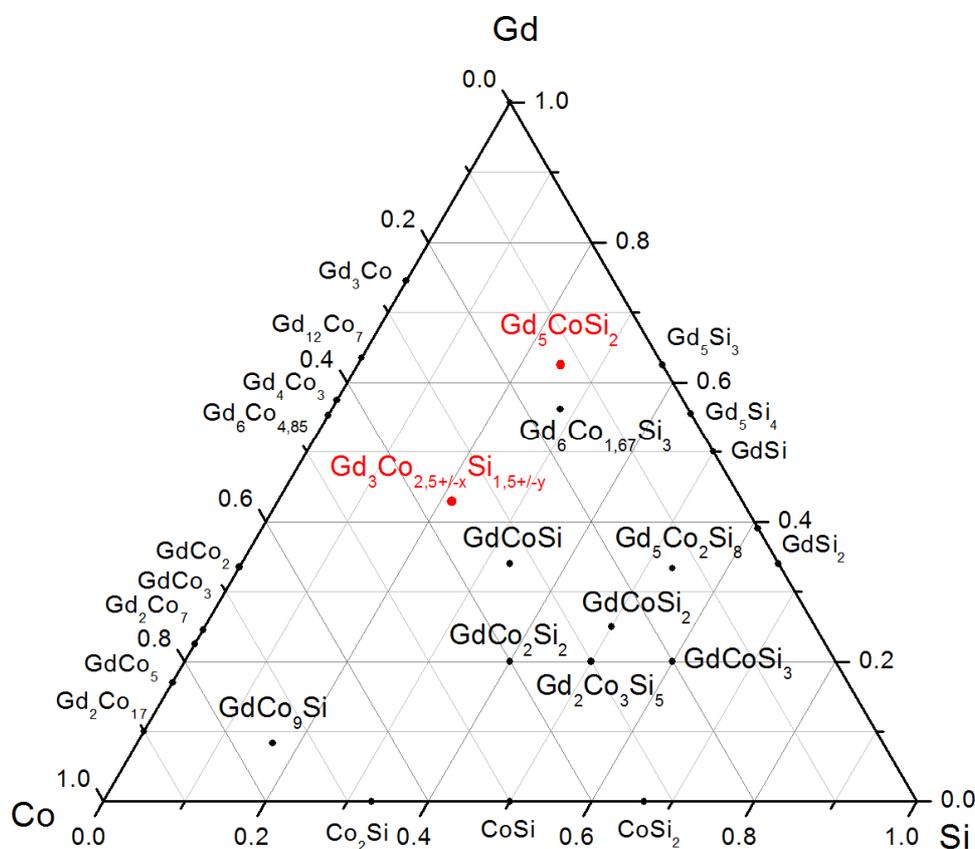


Figure 3.19 – Diagramme ternaire des phases existant dans le système Gd-Co-Si. Les nouveaux siliciures mis en évidence dans ces travaux sont indiqués en rouge.

Ces travaux montrent que l'obtention de nouveaux composés dans ces systèmes ternaires $R-M-Si$ est très difficile. Cela induit très souvent la présence de phases secondaires, parfois dans de grandes proportions, qui présentent des comportements magnétiques plus ou moins bien connus. L'interprétation de mesures magnétiques réalisées sur des échantillons massifs multiphasés présentant des impuretés induit alors une grande possibilité d'erreurs d'interprétation. C'est pour cela que, dans la suite de ce chapitre nous nous en tiendrons à la description des propriétés magnétiques des nouveaux composés que nous avons obtenus les plus purs et pour lesquels les impuretés sont très bien connues par ailleurs. Il s'agit de Gd_5CoSi_2 , Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 .

3.3. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques du nouveau siliciure Gd_5CoSi_2

Dans la partie précédente, nous avons détaillé les conditions de synthèse de plusieurs composés ternaires dans les systèmes R - M -Si ($R = \text{Nd, Gd, Tb}$ et $M = \text{Co, Ni}$) et décrit les structures cristallographiques des siliciures Gd_5Si_3 et $R_5\text{CoSi}_2$.

Suite à la mise en évidence d'une transition ferromagnétique à 294 K dans le siliciure ternaire $\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$, les travaux effectués dans les systèmes Gd - M -Si ont pour objectif la recherche d'autres matériaux magnétocaloriques avec des performances comparables. La nouvelle phase Gd_5CoSi_2 présente également une transition ferromagnétique, à de plus basses températures. Il semblait donc très intéressant d'étudier les propriétés magnétiques de ce composé afin de les comparer à celles des siliciures $\text{Gd}_6M_{1,67}\text{Si}_3$.

Cette troisième partie sera donc consacrée aux propriétés magnétiques du composé Gd_5CoSi_2 . La section efficace d'absorption des neutrons du gadolinium étant très élevée, la diffraction neutronique est inutilisable pour l'étude de ce composé. On ne pourra donc pas avoir accès à la structure magnétique de ce nouveau siliciure ternaire.

3.3.1. Comportement magnétique et thermique de Gd_5CoSi_2

3.3.1.1. Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation $M(T)$ en fonction de la température relatives à Gd_5CoSi_2 sont reportées à la Figure 3.20. On observe, à température décroissante, une forte augmentation de l'aimantation indiquant l'apparition d'un ordre ferromagnétique dans la phase majoritaire. La température de Curie, correspondant au maximum de la dérivée de $M(T)$, est égale à 169 K.

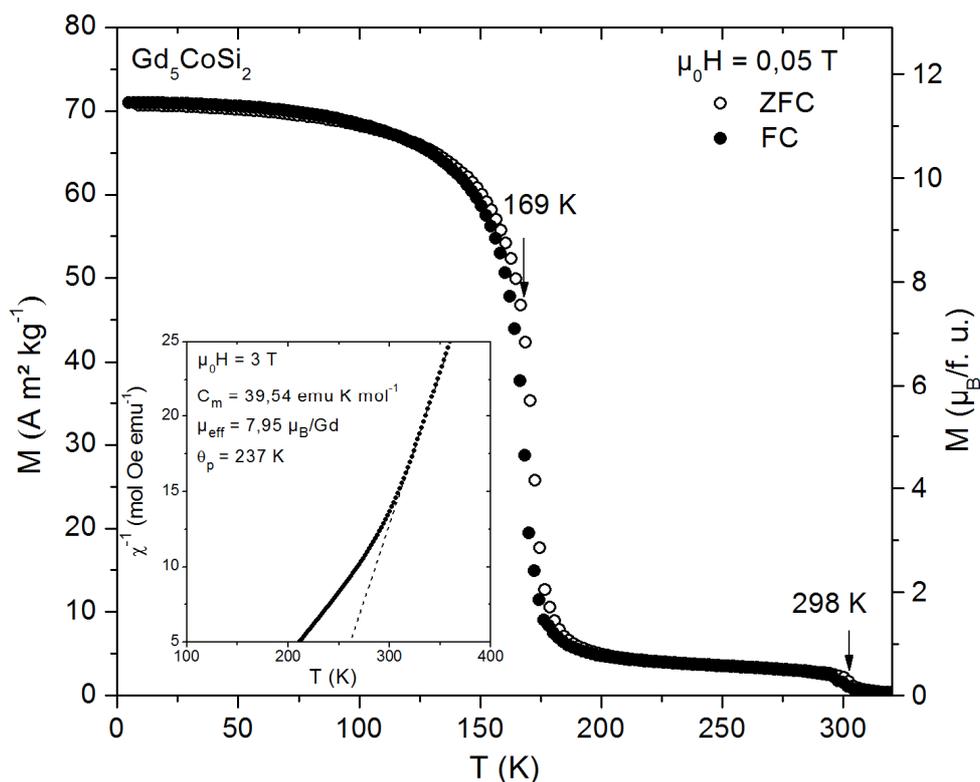


Figure 3.20 – Dépendance en température de l'aimantation de l'échantillon de composition globale Gd_5CoSi_2 à 0,05 T. L'encart montre la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique.

La transition supplémentaire observée à 298 K sur la courbe $M(T)$ traduit la mise en ordre ferromagnétique de l'impureté $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ [21]. Au-delà de 300 K, la susceptibilité magnétique inverse $\chi^{-1}(T)$ de Gd_5CoSi_2 mesurée dans un champ magnétique de 3 T, suit une loi de type Curie-Weiss (encart de la Figure 3.20). La valeur expérimentale du moment magnétique effectif déduite de l'ajustement linéaire est égale à $\mu_{eff} = 7,95 \mu_B/Gd$, ce qui est très proche de la valeur de l'ion libre Gd^{3+} de $7,94 \mu_B/Gd$. Ce résultat suggère que l'atome de cobalt ne porte pas de moment magnétique dans ce composé. Par ailleurs, la température de Curie paramagnétique θ_p est égale à 237 K, ce qui confirme la présence d'interactions ferromagnétiques au sein de Gd_5CoSi_2 .

Les courbes d'isothermes magnétiques de Gd_5CoSi_2 sont reportées à la Figure 3.21. En dessous de 300 K (près de la transition ferromagnétique de l'impureté $Gd_6Co_{1,67}Si_3$), les courbes sont caractéristiques d'un comportement ferromagnétique. La courbure de $M(H)$ au dessus de la température de Curie de Gd_5CoSi_2 s'explique alors par la présence de

$Gd_6Co_{1,67}Si_3$ dans l'échantillon. En accord avec le caractère isotrope de Gd^{3+} , aucune rémanence n'est observée sur ces courbes. L'isotherme mesurée à 10 K sature entre 4 et 4,6 T à un moment magnétique d'environ $6,8 \mu_B/Gd$. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur théorique de l'ion libre Gd^{3+} ($gJ\mu_B = 7,0 \mu_B$).

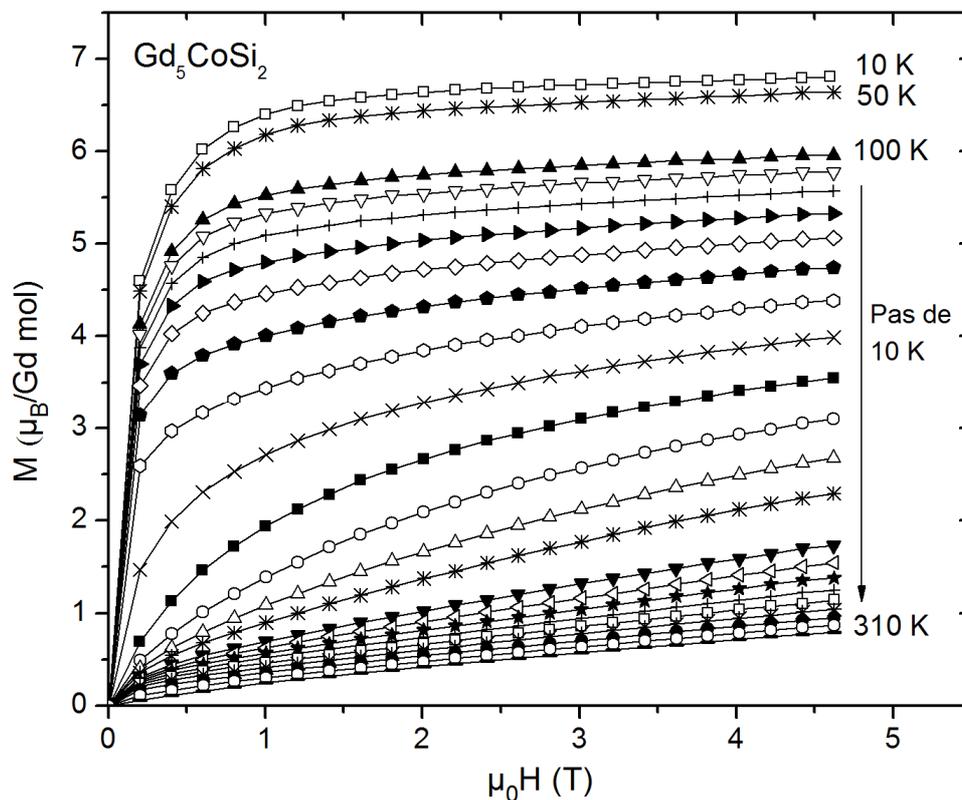


Figure 3.21 – Isothermes magnétiques $M(H)$ de Gd_5CoSi_2 mesurées entre 10 et 310 K avec un champ magnétique variant de 0 à 4,6 T.

3.3.1.2. Mesure de chaleur spécifique

La dépendance en température de la chaleur spécifique de Gd_5CoSi_2 a été mesurée entre 5 et 310 K, à champ magnétique nul (Figure 3.22). On observe deux pics de type λ traduisant la mise en ordre ferromagnétique de Gd_5CoSi_2 (à 165 K) et de $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ (à 295 K). Ces mesures sont en très bon accord avec les mesures d'aimantation.

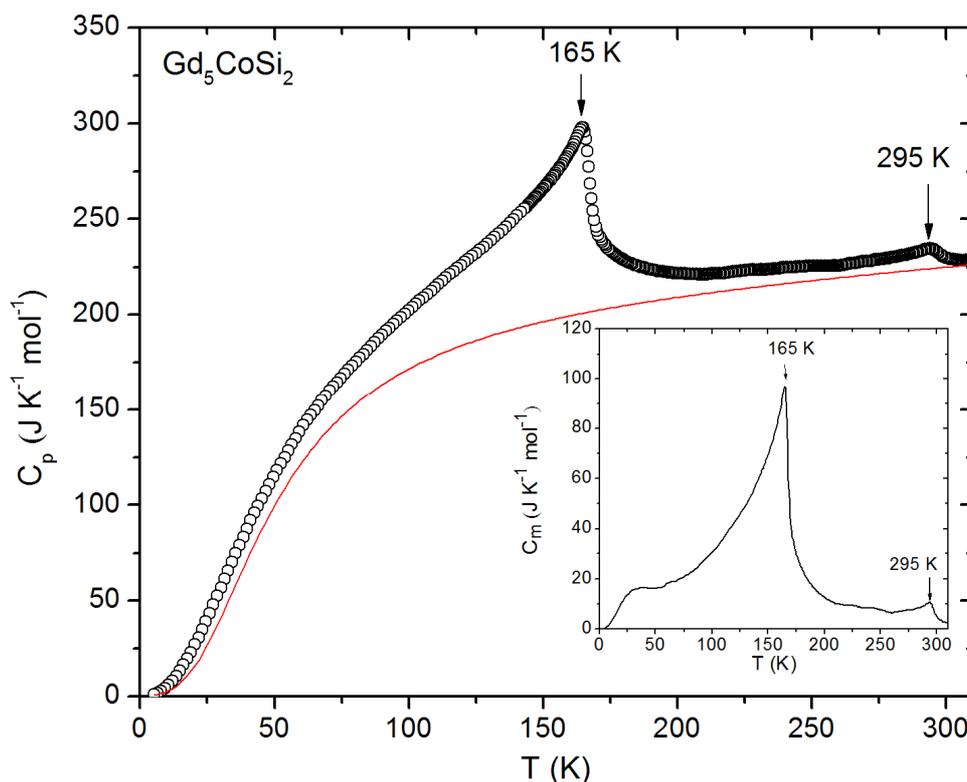


Figure 3.22 – Dépendance en température de la chaleur spécifique de Gd_5CoSi_2 à champ magnétique nul. La courbe en rouge représente la somme des contributions électronique et des phonons. L'encart montre la contribution magnétique obtenue.

Selon la loi de Dulong-Petit, la limite à haute température de la chaleur spécifique d'un composé à n atomes par maille doit être égale à $3nR$, R étant la constante des gaz parfaits. Cette limite théorique est égale à $199,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ce qui est inférieur de 13 % à la valeur mesurée de $229,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 312 K. Cette différence peut être attribuée à la contribution magnétique de l'impureté $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ dont la température de Curie se situe autour de 298 K. On peut donc considérer qu'à de telles températures, la C_p de la phase Gd_5CoSi_2 se réduit à la seule contribution des phonons.

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.4.2.1 du chapitre 2 (page 73), il est possible d'obtenir une estimation des contributions électronique ($C_{el} = \gamma T$, γ étant le coefficient de Sommerfeld) et phononique ($C_{ph}(T) = 9nR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx$ où θ_D est la température de Debye, n le nombre d'atomes dans l'échantillon et $x_D = \theta_D/T$).

La contribution magnétique $C_m(T)$ à la chaleur spécifique $C_p(T)$ a été calculée en utilisant ces deux expressions. La courbe $C_{el} + C_{ph}$ (en rouge à la Figure 3.22) a été ajustée à

la courbe expérimentale, à haute température (au-delà du pic magnétique de Gd_5CoSi_2) en faisant varier les paramètres γ et θ_D . Il est à noter que la bosse visible sur $C_m(T)$ en dessous de 50 K est un artefact lié au fait que l'ajustement ait été effectué à haute température. Les paramètres ajustés sont $\gamma = 100 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ et $\theta_D = 210 \text{ K}$, cette température de Debye est similaire à celles reportées pour d'autres composés à base de Gd tels que GdMg ($\theta_D = 228 \text{ K}$) [38] et $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ($\theta_D = 250 \text{ K}$) [39] par exemple. La valeur de C_m attribuée à la transition magnétique de Gd_5CoSi_2 est estimée à $C_m^{\text{pic}} \sim 97 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ au sommet du pic à 165 K. Ainsi, avec cinq ions Gd^{3+} par formule unitaire de Gd_5CoSi_2 , la valeur correspondant à chacun est $C_m(\text{Gd}^{3+}) \sim 19,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ce qui est en très bon accord avec la valeur de $20,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ prédite par Blanco *et al.* [40] pour une structure ferromagnétique simple à l'aide du modèle du champ moyen.

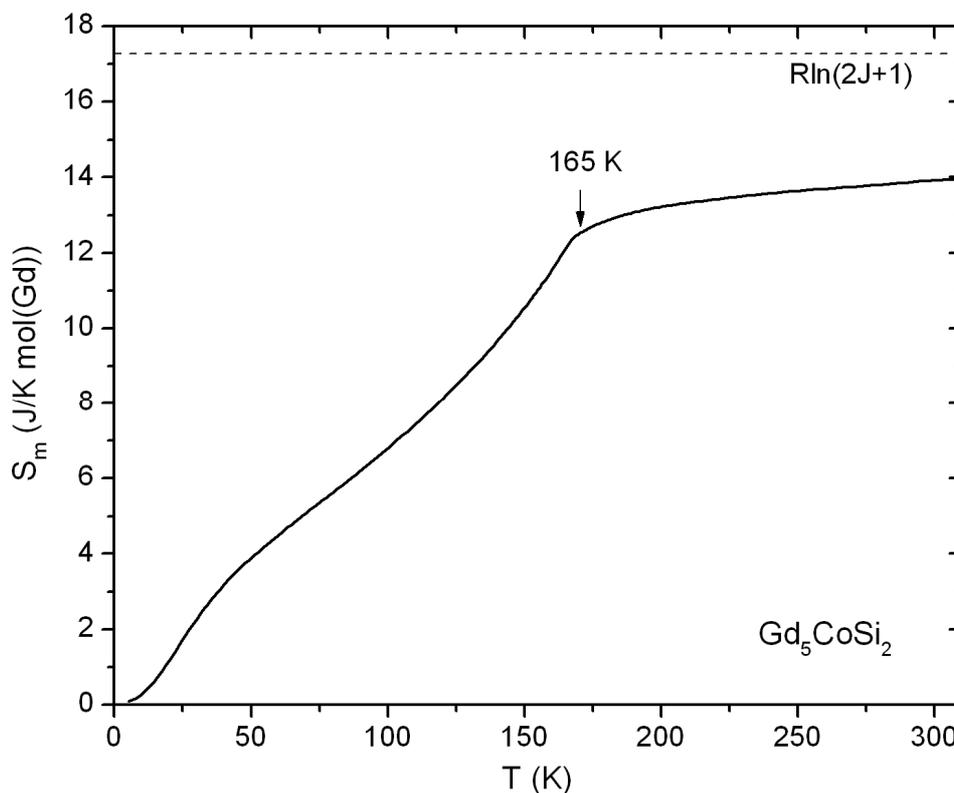


Figure 3.23 – Variation de l'entropie magnétique de Gd_5CoSi_2 en fonction de la température. Les traits en pointillés représentent la limite théorique $R \ln(2J + 1)$.

L'entropie magnétique S_m associée à la mise en ordre ferromagnétique de Gd_5CoSi_2 peut être calculée à l'aide de la relation $S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m(T')}{T'} dT'$ (Figure 3.23). Elle subit une très forte augmentation dans le domaine ferromagnétique et devient quasiment constante au-delà

de T_C . La valeur de S_m est de $12,2 \text{ J mol(Gd)}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à T_C et $13,9 \text{ J mol(Gd)}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 312 K, qui représentent respectivement 71 et 80 % de la limite théorique $R \ln(2J + 1) = 17,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour une mole de Gd^{3+} ($J = 7/2$). Cette évolution de S_m semble indiquer la persistance de corrélations magnétiques au dessus de T_C de la phase Gd_5CoSi_2 ce qui est en accord avec les mesures d'aimantation $M(H)$ et s'explique par la présence de l'impureté $Gd_6Co_{1,67}Si_3$.

3.3.2. Effet magnétocalorique de Gd_5CoSi_2

Du fait de sa transition ferromagnétique assez intense, il apparaît très intéressant de caractériser les propriétés magnétocaloriques du composé Gd_5CoSi_2 . La variation d'entropie magnétique ΔS_m a été calculée par la méthode de calcul indirect présentée dans le chapitre 1 en utilisant les courbes d'aimantation isotherme et la relation de Maxwell (1.6). Les résultats obtenus pour des variations de champs magnétiques de 2 et 4,6 T sont présentés à la Figure 3.24(a).

Comme au chapitre précédent, les calculs d'erreur sur la valeur de $\Delta S_m(T)$, $\sigma(\Delta S_m(T))$ ont été effectués avec la méthode proposée par Pecharsky et Gschneidner [41], en utilisant la relation (1.15). Les données ont été collectées avec un pas constant en champ magnétique $\mu_0 \delta H = 0,2 \text{ T}$ mais avec un pas de température δT qui a pu varier entre 10 et 20 K. Comme eux, nous avons estimé l'incertitude sur la mesure d'aimantation σM à 0,5 % et choisi $\sigma H = 0,001H$ comme incertitude sur la mesure du champ magnétique, et $\sigma T = 0,1 \text{ K} + 0,001T$ sur celle de la température. Les courbes en pointillées de la Figure 3.24 représentent l'erreur combinée due à toutes ces incertitudes. La fluctuation de la largeur de l'erreur dépend principalement de la valeur de δT qui n'est pas toujours constante, même pour un composé donné. Les valeurs maximales atteintes sont de $-4,71$ et $-8,74 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $\mu_0 \Delta H = 2$ et $4,6 \text{ T}$ respectivement. Celles-ci sont supérieures à celles reportées pour $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ [21] de $-2,85$ et $-5,66 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des variations de champ magnétiques respectives de 2 et 4,8 T. Enfin, ces variations d'entropie magnétique conduisent à des capacités de réfrigération de 183 et 451 J/kg à 2 et 4,6 T, respectivement.

Les valeurs de ΔS_m^{pic} de Gd_5CoSi_2 sont comparées à celles obtenues dans la littérature pour les composés magnétocaloriques du système Gd-Co dans le tableau 3.10. Il est à noter que le nouveau siliciure ternaire présente un ΔS_m^{pic} comparable à celui de $Gd_{12}Co_7$ (dont la $T_C = 163 \text{ K}$ est très proche de celle de Gd_5CoSi_2) qui était le composé présentant une transition paramagnétique/ferromagnétique la plus efficace dans ce système jusque là.

Toutefois, en raison de l'existence d'une transition métamagnétique dans Gd_3Co , ce composé garde des propriétés magnétocaloriques supérieures.

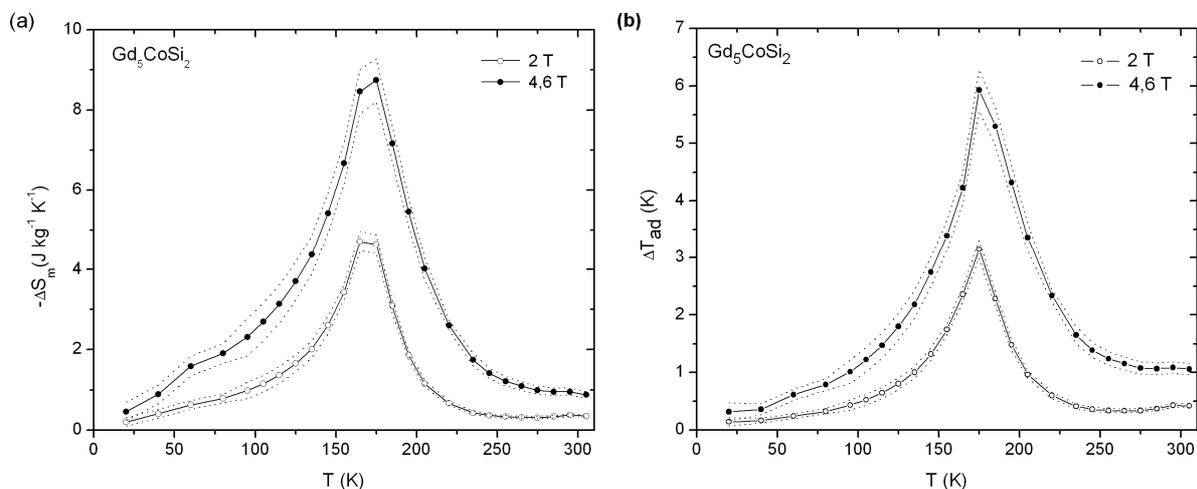


Figure 3.24 – Dépendance en température de la variation isotherme d'entropie magnétique de Gd_5CoSi_2 (a) et de la variation adiabatique de température (b) pour $\mu_0\Delta H = 2$ et $4,6$ T. Les courbes en pointillés représentent l'incertitude sur les valeurs de ΔS_m et ΔT_{ad} .

Tableau 3.10 – Températures de Curie (T_C) ou de Néel (T_N) et les maxima des pics de variation d'entropie magnétique ΔS_m^{pic} reportées dans la littérature pour les composés du système Gd - Co , $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ et Gd . $\Delta S_m^{pic}/Gd$ est le maximum du pic de variation d'entropie magnétique rapporté à la masse de Gd dans le composé.

		ΔS_m^{pic} ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)	$\Delta S_m^{pic}/Gd$ ($J\ kg^{-1}_{(Gd)}\ K^{-1}$)	ΔH (T)	Référence
Gd_5CoSi_2	$T_C = 169\ K$	-4,7	-5,4	2	Nos travaux
		-8,7	-10,0	4,6	
$Gd_6Co_{1,67}Si_3$	$T_C = 294\ K$	-2,9	-3,5	2	[8]
		-5,7	-6,8	4,8	
Gd	$T_C = 294\ K$	-5,5	-5,5	2	[42]
		-10,3	-10,3	5	
$Gd_{12}Co_7$	$T_C = 163\ K$	-4,6	-5,6	2	[43]
Gd_3Co	$T_N = 128\ K$	-11,0	-12,4	5	[44]
Gd_4Co_3	$T_C = 220\ K$	-2,7	-3,5	2	[45]
		-5,7	-7,3	5	
$Gd_6Co_{4,85}$	$T_C = 219\ K$	-2,4	-3,1	2	[6]
		-4,8	-6,3	4,5	

La variation adiabatique de température ΔT_{ad} a été déterminée en combinant les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique à champ nul (Figure 3.20) à l'aide de la relation (2.3) donnée au chapitre 2. L'évolution de $\Delta T_{ad}(T)$ est tracée à la Figure 3.24(b). Près de la température de transition, ΔT_{ad} atteint des valeurs de 3,1 et 5,9 K, pour des variations de champ magnétique respectives de 2 et 4,6 T. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues pour $\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ de 3,1 et 6,1 K à 2 et 4,8 T respectivement [21].

Des mesures directes de variation adiabatique de la température (dont la méthode est décrite au paragraphe 3.3 du chapitre 2) ont également été réalisées sur des blocs massifs de Gd_5CoSi_2 et sont présentées à la Figure 3.25. La valeur maximale de ΔT_{ad} mesurée directement avec un champ magnétique variant de 0 à 1,77 T (à 1 T/s) représente 74 % la valeur de ΔT_{ad} calculée en combinant les mesures de C_p et d'aimantation $M(H)$ effectuées avec une différence de champ magnétique de 1,81 T. Parmi les mesures de $M(H)$ effectuées, cette valeur de champ magnétique est la plus proche de celle de la mesure directe 1,77 T.

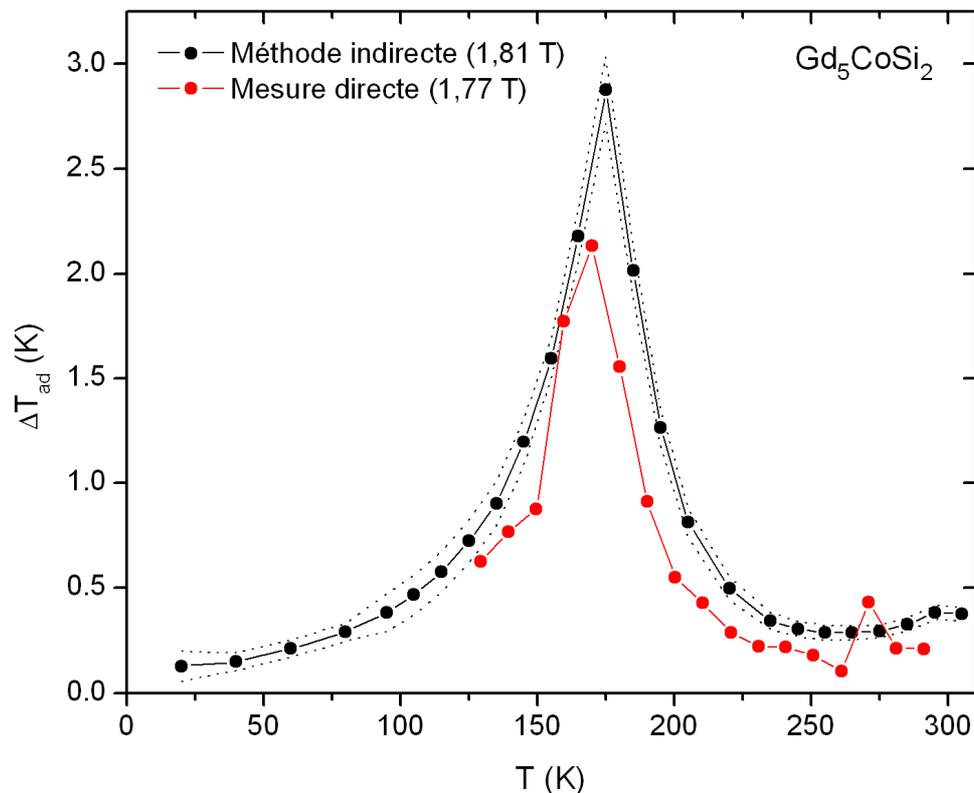


Figure 3.25 – Dépendance en température de ΔT_{ad} mesurée directement à 1,77 T (rouge) et déterminée indirectement via des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation $M(H)$ à 1,81 T (noir). Les courbes en pointillées représente les limites d'erreur effectuées sur le calcul de ΔT_{ad} à 1,81 T.

En considérant que les problèmes de contact thermique inhérents à la technique de mesure directe induisent une légère diminution de ΔT_{ad} , il reste probablement une part difficilement quantifiable, de surestimation de ΔT_{ad} issue du calcul par combinaison des mesures d'aimantation isotherme et de chaleur spécifique.

Enfin, en combinant les mesures de C_p et d'aimantation isothermes $M(H)$, il est possible de calculer la variation d'entropie totale $S(T,H)$ pour différents champs magnétiques appliqués. On obtient, dans un premier temps, $S(T, H = 0) = \int_0^T (C_p(T')/T')dT'$, puis pour une variation de champ magnétique donnée $\mu_0\Delta H$, il est aisé de calculer $S(T, \mu_0\Delta H) = S(T, H = 0) + \Delta S_m(T, \mu_0\Delta H)$. Les résultats de ce calcul pour des variations de champ magnétique de 2 et 4,6 T sont reportés à la Figure 3.26. Celle-ci montre combien la variation d'entropie liée à l'application d'un champ magnétique est un phénomène très faible comparée à la variation totale d'entropie.

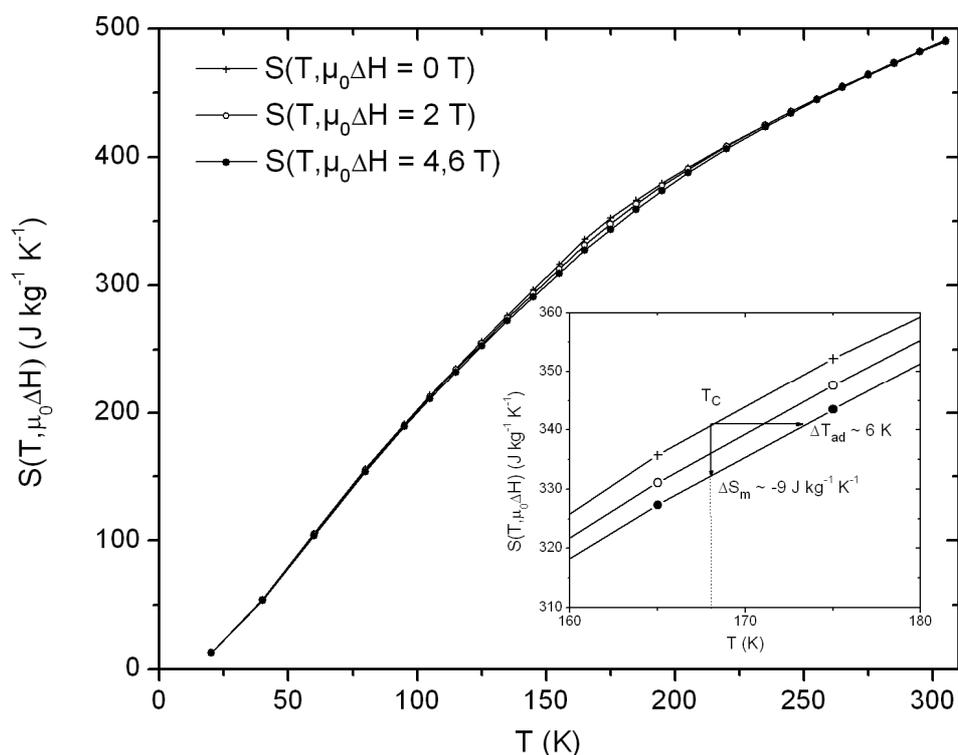


Figure 3.26 – Dépendance en température de l'entropie totale $S(T,H)$ de l'échantillon de composition Gd_5CoSi_2 à champ magnétique nul et pour des variations de champ magnétique de 2 et 4,6 T. L'encart montre un zoom entre 160 et 180 K permettant d'observer le comportement autour de la température de Curie (168 K).

3.3.3. Conclusion

Les investigations menées dans la partie riche en gadolinium du ternaire Gd-Co-Si, ont permis la mise en évidence du nouveau siliciure ternaire Gd_5CoSi_2 . Ce composé, obtenu après un recuit d'un mois à 1003 K, adopte une structure quadratique partiellement désordonnée dérivant de la structure quadratique de type Cr_5B_3 . Il présente un ordre ferromagnétique à $T_C = 168$ K associé à un effet magnétocalorique direct très intéressant de 2,13 K (obtenu par des mesures directes sous une variation de champ magnétique de 1,77 K) à la température de Curie.

Des travaux menés par l'équipe de V. Franco [46] sur l'amélioration de la capacité de réfrigération RC des matériaux par un effet composite, ont montré qu'il est possible d'obtenir une augmentation de RC allant jusqu'à 37 % par le mélange de deux rubans du système $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ ne présentant aucunes interactions entre eux.

Du fait, premièrement, de la valeur de l'écart entre les températures de Curie (126 K) et des propriétés magnétocaloriques remarquables de Gd_5CoSi_2 et $\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$; et deuxièmement, la possibilité d'obtenir un mélange massif polycristallin ces deux composés, il serait également intéressant d'essayer d'obtenir un matériau composite formé de ces deux phases et d'étudier l'amélioration de l'effet magnétocalorique dans ce nouveau matériau composite.

3.4. Propriétés magnétiques des siliciures Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2

L'objectif de cette quatrième partie est la détermination des propriétés magnétiques des composés Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 . Du fait de la relative pureté de l'échantillon Nd_5CoSi_2 , il nous a été possible d'effectuer des mesures de diffraction neutronique sur poudre pour ce siliciure et de pouvoir ainsi décrire sa structure magnétique.

3.4.1. Mesures magnétiques et thermiques sur Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2

L'aimantation en fonction de la température des échantillons de compositions Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 a été mesurée avec un champ magnétique de 0,05 T (Figure 3.27) On observe une forte différence entre les courbes ZFC et FC à basse température. Ceci est le

signe d'une irréversibilité de l'aimantation de ces échantillons qui apparaît au voisinage de 46 et 33 K pour Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 , respectivement.

La courbe ZFC de Nd_5CoSi_2 atteint son maximum vers 46 K puis décroît brusquement à $T_C = 55$ K (point d'inflexion de $M(T)$). En revanche, lors de la diminution de température, sur la courbe FC, deux sauts sont observés à T_C et $T' = 25$ K. Ces résultats suggèrent l'existence de deux transitions magnétiques pour cet échantillon. La phase parasites $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ détectée dans cet échantillon (voir paragraphe 3.2.3) présente une transition ferromagnétique à $T_C = 85$ K et un réarrangement à $T' = 40$ K [10] qui ne semblent pas apparaître sur la courbe d'aimantation présentée ici. La seconde impureté Nd_3Co présente une transition ferromagnétique à $T_C = 25$ K et des réorientations de spins à $T_{R1} = 8,5$ K et $T_{R2} = 14$ K [47]. Le saut d'aimantation à T' sur la courbe FC peut ainsi être dû à l'ordre ferromagnétique de Nd_3Co .

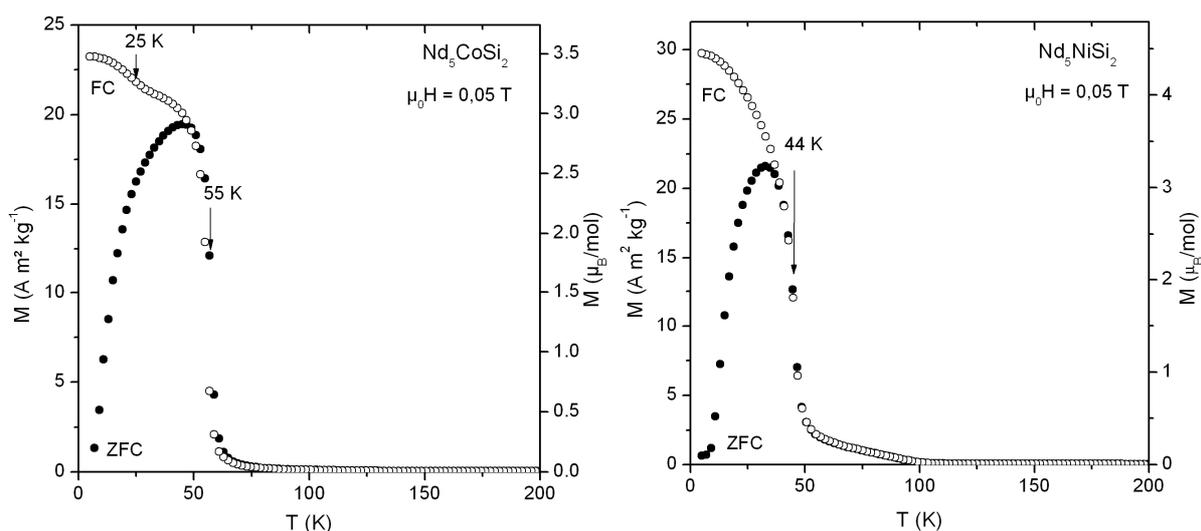


Figure 3.27 – Dépendance en température de l'aimantation de Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 sous un champ magnétique de 0,05 T.

Les courbes ZFC et FC de Nd_5NiSi_2 montrent une première transition très marquée à $T_C = 44$ K qui ne correspond à aucune des transitions reportées dans la littérature pour les phases parasites Nd_7Ni_3 ($T_R = 7,8$ K, $T_C = 11,5$ K et $T_N = 25$ K) [48] et $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$ ($T_C = 85$ K) [10]. Elle est vraisemblablement propre à Nd_5NiSi_2 . Une seconde transition, très faible, est visible aux alentours de 85 K et correspond probablement à l'ordre ferromagnétique de l'impureté $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$.

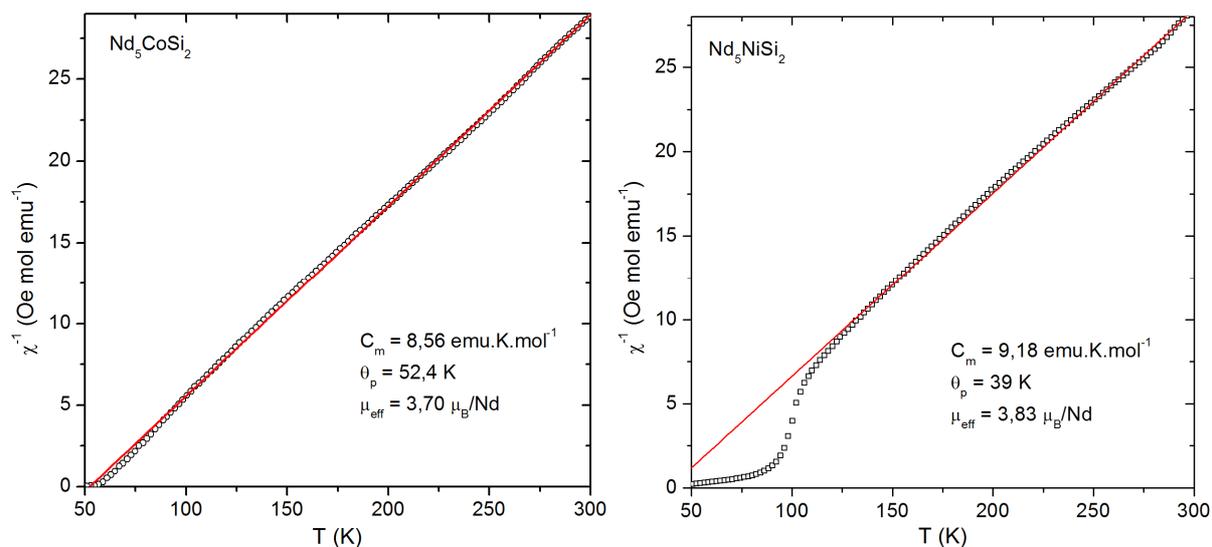


Figure 3.28 – Susceptibilité inverse de Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 mesurées dans un champ magnétique de 0,05 T. Le trait rouge en pointillés correspond à l'ajustement de ces données par une loi de Curie-Weiss.

La Figure 3.28 présente l'évolution en température de l'inverse de la susceptibilité $\chi^{-1}(T)$ pour les deux siliciures. Ces courbes suivent une loi de type Curie-Weiss $\chi^{-1}(T) = (T - \theta_p)/C_m$ au dessus de 80 et 120 K respectivement. Leurs ajustements sont effectués avec les paramètres suivants $\theta_p = 52,4$ K, $C_m = 8,56$ emu K mol⁻¹ et $\mu_{\text{eff}} = 3,70$ μ_B/Nd pour Nd_5CoSi_2 , et $\theta_p = 39$ K, $C_m = 9,18$ emu K mol⁻¹ et $\mu_{\text{eff}} = 3,83$ μ_B/Nd pour Nd_5NiSi_2 . Le signe positif des températures de Curie paramagnétiques confirme la prédominance d'interactions ferromagnétiques. Il est à noter que la courbure observée aux alentours de 100 K sur la courbe $\chi^{-1}(T)$ de Nd_5NiSi_2 est liée à la présence de l'impureté $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$ dans l'échantillon.

D'autre part, les valeurs des moments effectifs, bien qu'un peu plus élevées, sont très proches de la valeur théorique attendue pour l'ion Nd^{3+} (3,62 μ_B). Il est fortement probable que les atomes Co et Ni ne portent pas de moment magnétique dans ces composés.

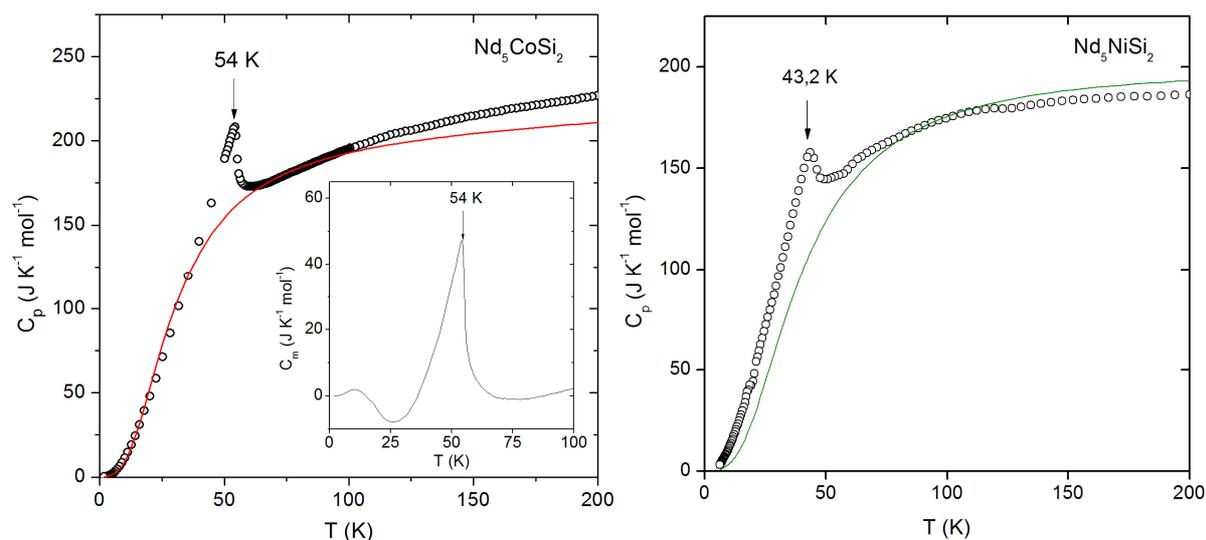


Figure 3.29 – Dépendance en température de la chaleur spécifique de Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 . La courbe rouge représente la somme des contributions électronique et des phonons à la C_p de Nd_5CoSi_2 et la courbe verte représente le meilleur fit obtenu de la contribution des phonons à la C_p de Nd_5NiSi_2 . L’encart présente l’évolution de la contribution magnétique C_m de Nd_5CoSi_2 .

Les courbes de chaleur spécifique $C_p(T)$ des deux siliciures ternaires (Figure 3.29) montrent clairement deux pics de type λ à 54 et 43 K, pour Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 respectivement, confirmant ainsi l’existence de transitions magnétiques à ces températures. Aucune autre anomalie supplémentaire n’apparaît clairement sur ces deux courbes.

Selon la loi de Dulong-Petit (voir paragraphe 3.3.1.3 de ce chapitre), la limite théorique à haute température de la chaleur spécifique de ces deux composés est égale à $199,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dans le cas de Nd_5NiSi_2 , la valeur de C_p mesurée à 280 K, de $181,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, est légèrement inférieure à la valeur théorique mais indique bien qu’à haute température la C_p de ce siliciure se réduit à la seule contribution des phonons. Toutefois, à haute température, la valeur de C_p de Nd_5CoSi_2 dépasse très largement la limite théorique, elle est de $227,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 200 K et $269,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K. On observe une augmentation de la chaleur spécifique mesurée vis-à-vis de la C_p simulée aux alentours de 100 K qui n’est expliquée par aucune des impuretés présentes dans l’échantillon. Il est à noter que cette anomalie est présente sur les deux mesures effectuées sur les échantillons après le premier recuit à 883 K et après le second à 923 K, il ne s’agit donc pas d’une erreur de mesure.

Pour le siliciure Nd_5CoSi_2 , il est possible de modéliser les contributions électronique et phononique à la chaleur spécifique. Les paramètres ajustés permettant de tracer la courbe rouge sur la Figure 3.29 sont $\gamma = 75 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ et $\theta_D = 122,5 \text{ K}$ et la bosse visible en dessous de 50 K sur la courbe de $C_m(T)$ issue de cet ajustement est un artefact lié au fait qu'il a été effectué à haute température. Dans le cas de Nd_5NiSi_2 , il est très difficile d'ajuster correctement les contributions électroniques et phononiques. Il semble notamment que la contribution électronique soit très faible (elle est nulle sur l'ajustement) et que le meilleur ajustement de la contribution des phonons obtenu (courbe verte) ne rende pas bien compte de l'évolution de C_p à haute température. Il est donc difficile d'estimer une valeur correcte de la contribution magnétique pour ce siliciure. De plus, le composé isotype au lanthane La_5NiSi_2 n'existant pas, il nous est impossible d'envisager une méthode alternative de déduction de la contribution magnétique $C_m(T)$.

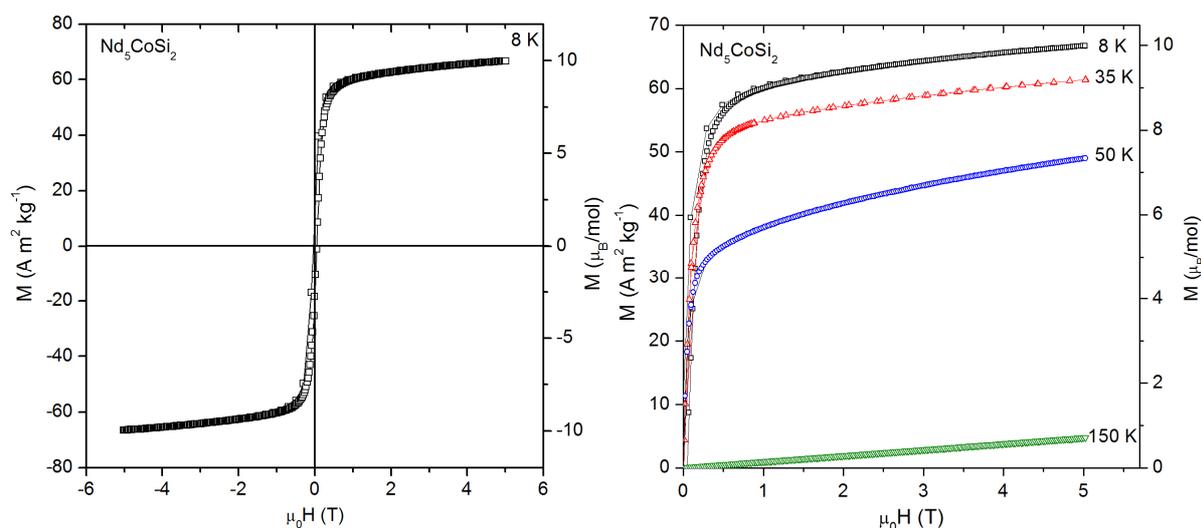


Figure 3.30 – Dépendance de l'aimantation de Nd_5CoSi_2 à 8, 35 et 50 K en fonction du champ magnétique.

L'évolution de l'aimantation en fonction du champ (Figure 3.30) de Nd_5CoSi_2 en dessous de 50 K traduit un comportement ferromagnétique. Juste en dessous de T_C , à 50 K, la courbe $M(H)$ ne parvient pas à saturation et l'aimantation mesurée à 5 T, de $1,50 \mu_B/\text{Nd}$ est très faible par rapport à celle de l'ion Nd^{3+} de $3,27 \mu_B$. A 8 K, une légère hystérèse apparaît et l'aimantation semble saturer plus rapidement qu'à 50 K, avec une valeur à 5 T de $2,0 \mu_B/\text{Nd}$ qui est également inférieure à la valeur théorique.

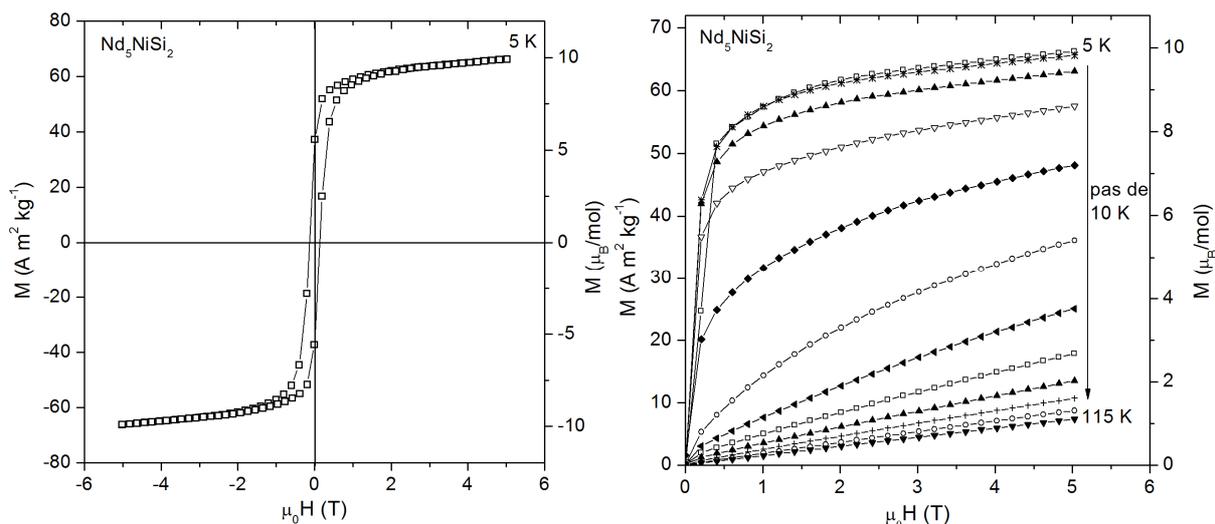


Figure 3.31 - Dépendance de l'aimantation de Nd_5NiSi_2 entre 5 et 115 K en fonction du champ magnétique.

A 5 K, le composé Nd_5NiSi_2 présente une hystérèse notable d'environ 0,2 T (Figure 3.31), bien supérieure à celle de Nd_5CoSi_2 . Il atteint une aimantation à saturation de $1,98 \mu_B/\text{Nd}$ ce qui est nettement inférieur à la valeur théorique de $3,27 \mu_B$. Ce résultat, similaire à celui de Nd_5CoSi_2 , suggère l'existence d'un comportement magnétique à basse température plus complexe qu'un simple ordre ferromagnétique pour les deux composés à base de néodyme.

En dessous de 45 K ($T_C = 44$ K) les courbes $M(H)$ de Nd_5NiSi_2 sont caractéristiques d'un comportement ferromagnétique (Figure 3.31). On observe néanmoins la persistance d'une courbure à bas champ magnétique au-delà de cette température, jusqu'à 95 K. Celle-ci, en accord avec les résultats des mesures d'aimantation en fonction de la température, provient de l'ordre ferromagnétique de l'impureté $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1,67}\text{Si}_3$ ($T_C = 84$ K). Enfin, à partir de 105 K, la linéarité des courbes $M(H)$ traduit un comportement paramagnétique.

De plus, on remarque qu'entre 0 et 0,4 T, l'aimantation mesurée à 5 K augmente plus lentement que pour toutes les autres mesures effectuées à plus haute température puis retrouve une évolution classique de saturation. Ce comportement peut faire penser à une transition de type métamagnétique qui serait induite par un champ magnétique critique d'environ 2,7 T. Il pourrait également expliquer l'irréversibilité observée à basse température sur les mesures $M(T)$.

3.4.2. Effet magnétocalorique de Nd₅NiSi₂

Du fait du comportement magnétique assez complexe de Nd₅CoSi₂ et Nd₅NiSi₂ à basse température, il est intéressant de voir l'évolution en température de l'effet magnétocalorique pour ces composés. Nous avons effectué ces calculs pour le composé Nd₅NiSi₂. La variation isotherme d'entropie magnétique $\Delta S_m(T)$ a été déterminée à l'aide des mesures d'aimantation en fonction du champ (Figure 3.31) et la variation adiabatique de température ΔT_{ad} a été obtenue en combinant ces mesures à celles de C_p (Figure 3.29). Les résultats obtenus sont reportés à la Figure 3.32 pour $\mu_0\Delta H = 2$ et 5 T. Les valeurs de $\Delta S_m(T)$ obtenues, de -3,4 et -7,5 J kg⁻¹ K⁻¹ à 2 et 5 T respectivement, sont relativement élevées pour un composé à base de néodyme. Par exemple, les valeurs de ΔS_m pour Nd₆Ni_{1,67}Si₃ à 2 et 5 T sont environ -2 et -4,5 J kg⁻¹ K⁻¹. Notons que le changement de signe de ΔS_m vers 10 - 15 K est lié à la courbure particulière de la courbe $M(H)$ à 10 K.

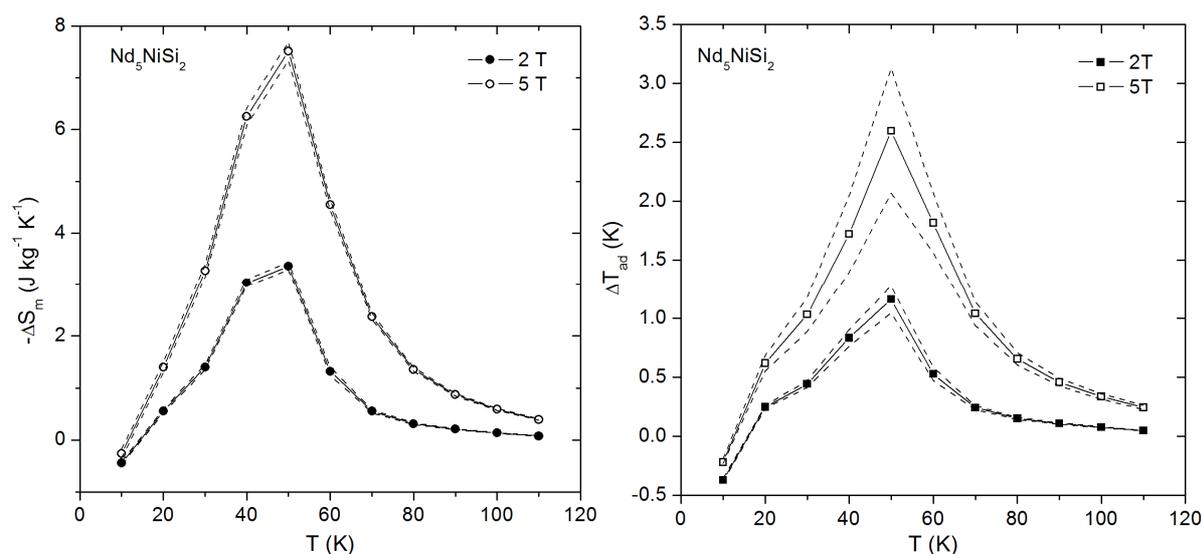


Figure 3.32 – Dépendance en température de la variation isotherme de l'entropie magnétique et de la variation adiabatique de température de Nd₅NiSi₂ pour $\mu_0\Delta H = 2$ et 5 T. Les courbes en pointillés représentent l'incertitude sur les valeurs de ΔS_m et ΔT_{ad} .

3.4.3. Structure magnétique de Nd₅CoSi₂

Afin de déterminer la structure magnétique de Nd₅CoSi₂ en fonction de la température, une série de diffractogrammes de neutrons sur poudre a été enregistrée sur le spectromètre G4.1 entre 70 et 1,8 K (Figure 3.33). L'objectif de cette démarche est d'observer l'apparition

des pics de Bragg magnétiques de ce siliciure et de les affiner selon un modèle compatible avec la théorie des groupes.

A 70 K comme à 60 K, on observe des contributions d'origine nucléaire pour les trois phases Nd_5CoSi_2 , $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ et Nd_3Co , s'indexant respectivement avec les groupes d'espace $I4/mcm$, $P6_3/m$ et $Pnma$, et d'autres, d'ordre magnétique, pour $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$.

Les pics nucléaires correspondants à l'impureté $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ (groupe d'espace $P6_3/m$) sont en assez bon accord ($R_B = 10,0\%$) avec les données de S. Tencé obtenues à 72 K [11]. L'élévation de R_B à 32,3 % pour l'affinement des pics magnétiques de ce siliciure ternaire peut s'expliquer par leur faible intensité à de telles températures. Il en est de même pour les pics nucléaires de l'impureté Nd_3Co , qui présentent un accord modeste avec les données à 50 K publiées par Adachi *et al.* [15] ($R_B = 24,5\%$).

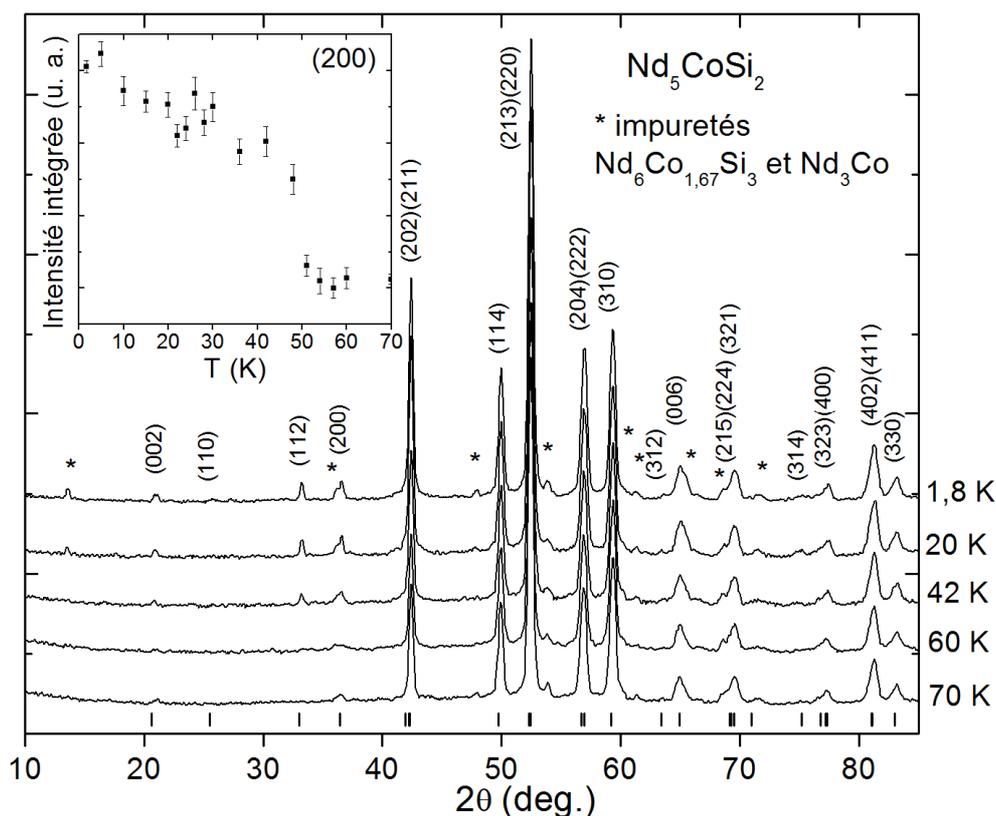


Figure 3.33 – Diagrammes de diffraction de neutrons de Nd_5CoSi_2 à 70, 60, 42, 20 et 1,8 K. Les indices de Miller sont précisés au-dessus des pics correspondants et les barres indiquent les positions de Bragg des pics nucléaires de Nd_5CoSi_2 . L'encart présente l'évolution de l'intensité intégrée du pic (213)(220) en fonction de la température.

L'affinement du nouveau siliciure Nd_5CoSi_2 est en très bon accord avec le modèle issu de la diffraction neutronique à température ambiante effectuées sur 3T2 ($R_B = 3,0\%$) décrit au paragraphe 3.2.5. Ces derniers paramètres seront utilisés pour la suite de l'étude. Les paramètres cristallins obtenus par cet affinement à 70 K, sont $a = 7,765(1) \text{ \AA}$ et $c = 13,554(3) \text{ \AA}$.

En dessous de 55 K, des contributions magnétiques de Nd_5CoSi_2 apparaissent sur certains pics nucléaires sans qu'aucun pic supplémentaire n'apparaisse (encart de la Figure 3.33). Cela indique une mise en ordre ferro- ou ferrimagnétique qui est en accord avec les mesures d'aimantation. Les réflexions d'origine magnétique s'indexent alors avec le vecteur de propagation $\vec{k} = (000)$ entre 1,8 K et T_C ce qui signifie que la maille magnétique est équivalente à la maille nucléaire. On observe toutefois, un comportement particulier dans l'évolution en température de l'intensité intégrée des pics magnétiques entre 20 et 30 K (Figure 3.33). Il se traduit par l'existence d'un palier ou d'un maximum de l'intensité selon le pic de Bragg magnétique observé. Ce résultat traduit l'établissement d'un ordre ferromagnétique dans Nd_3Co à $T_C = 25 \text{ K}$ [15] qui va perturber l'interprétation du comportement de Nd_5CoSi_2 . En effet, les positions en 2θ de certains pics magnétiques de ce composé binaire sont très proches de celles des pics magnétiques de Nd_5CoSi_2 et vont donc contribuer à la valeur de leur intensité intégrée.

Pour connaître la structure magnétique de Nd_5CoSi_2 , il faut déterminer les moments magnétiques portés par les 20 atomes magnétiques de la maille, puisque les atomes Nd occupent les sites $4c$ et $16l$. Rappelons que d'après les mesures d'aimantation, Co n'est pas magnétique dans cette structure. Du fait du grand nombre d'atomes magnétiques dans la maille, notamment en position Nd2, il s'avère utile d'effectuer une analyse de symétrie en utilisant la théorie des groupes [49]. Celle-ci fournit des relations entre les moments magnétiques des atomes de Nd pour chacun des sites. Celles-ci dépendent des éléments de symétrie du sous groupe d'espace qui laissent \vec{k} invariant.

Le programme BASIREPS fournit 3 représentations irréductibles (R. I.) associées au groupe d'espace $I4/mcm$ et au vecteur de propagation $\vec{k} = (000)$ pour chaque site Nd1 ($4c$). De plus, pour chacune d'entre elles, les composantes des moments des atomes M3 (0,5 0,5 0) et

M4 (0,5 0,5 0,5) sont identiques à celle de M1 (0 0 0) et M2 (0 0 0,5). Les vecteurs de base de ces représentations irréductibles pour M1 et M2 sont détaillés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 – Vecteurs de base des représentations irréductibles pour un atome de Nd en position 4c, associé au groupe d'espace $I4/mcm$ et au vecteur de propagation (0,0,0). Pour chaque R. I., les composantes des moments des atomes M1 (0 0 0) et M2 (0 0 0,5) sont présentées dans ce tableau.

R. I.	M1 (0 0 0)	M2 (0 0 0,5)
Γ_1	(0 0 u)	(0 0 -u)
Γ_7	(0 0 u)	(0 0 u)
$2 \Gamma_{10}$	(u+p v-w 0)	(-u+p v-w 0)

L'analyse des représentations irréductibles par le programme BASIREPS pour le site Nd2 (16l) fournit 10 représentations irréductibles (R. I.) associées au groupe d'espace $I4/mcm$ et au vecteur de propagation $\vec{k} = (000)$ pour chaque site. Les vecteurs de base de ces représentations irréductibles sont détaillés dans le tableau 3.12.

La structure magnétique du site Nd2 peut alors correspondre à l'une de ces R. I. ou à une combinaison linéaire de plusieurs d'entre elles. Pour chaque R.I., les composantes des moments des atomes M9 (-y+1 -x+1 -z+1/2), M10 (y x z+1/2), M11 (-x+1 y z+1/2) et M12 (x -y+1 z+1/2) sont identiques à celles des atomes M1 (x y z), M2 (-x+1 -y+1 z), M3 (-y+1 x z) et M4 (y -x+1 z) et celles des atomes M13 (-y+1 x -z+1), M14 (y -x+1 -z+1), M15 (x y -z+1) et M16 (-x+1 -y+1 -z+1) à celles des atomes M5 (-y+1 -x+1 -z+1/2), M6 (y x -z+1/2), M7 (x -y+1 -z+1/2) et M8 (-x+1 y -z+1/2). Ces équivalences viennent du fait que les moments de M1 à M8 d'une part et de M9 à M16, d'autre part sont portés par les atomes Nd2 formant les deux antiprismes quadratiques identiques existant dans la maille de Nd₅CoSi₂ (Figure 3.10).

Enfin, on peut encore réduire le nombre de composantes permettant de décrire les modèles en observant que les composantes M5, M6, M7 et M8 sont identiques ou opposées à celles de M1, M2, M3 et M4 respectivement, selon leurs positions dans l'antiprisme quadratique formé par ces atomes (de M1 à M8). C'est pourquoi la seule description des composantes M1, M2, M3 et M4 est présentée dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 – Vecteurs de base des représentations irréductibles pour un atome de Nd en position 16l, associé au groupe d'espace *I4/mcm* et au vecteur de propagation (0,0,0). Pour chaque R. I., les composantes des moments des atomes M1 (x y z), M2 (-x+1 -y+1 z), M3 (-y+1 x z) et M4 (y -x+1 z) sont présentées dans ce tableau.

R. I.	M1 (x y z)	M2 (-x+1 -y+1 z)	M3 (-y+1 x z)	M4 (y -x+1 z)
Γ_1	(u -u 0)	(-u u 0)	(u u 0)	(-u -u 0)
2 Γ_2	(u u v)	(-u -u v)	(-u u v)	(u -u v)
2 Γ_3	(u u v)	(-u -u v)	(u -u -v)	(-u u -v)
Γ_4	(u -u 0)	(-u u 0)	(-u -u 0)	(u u 0)
Γ_5	(u -u 0)	(-u u 0)	(-u -u 0)	(u u 0)
2 Γ_6	(u u v)	(-u -u v)	(u -u -v)	(-u u -v)
2 Γ_7	(u u v)	(-u -u v)	(-u u v)	(u -u v)
2 Γ_8	(u -u 0)	(-u u 0)	(u u 0)	(-u -u 0)
3 Γ_9	(u-q v-p w-r)	(u-q v-p -w+r)	(u+q -v-p -w-r)	(u+q -v-p w+r)
3 Γ_{10}	(u+q v+p w+r)	(u+q v+p -w-r)	(-u+q v-p w-r)	(-u+q v-p -w+r)

A 54 K, soit juste en dessous de la température de Curie de Nd₅CoSi₂ ($T_C = 55$ K), le meilleur affinement ($R_{B-mag} = 6,9\%$) est obtenu avec les représentations Γ_7 pour les deux sites. Cet affinement est représenté à la Figure 3.34. Il correspond à une structure ferromagnétique avec les moments des atomes Nd1 parallèles à l'axe *c* et des atomes Nd2 qui présentent un léger angle de canting d'environ 8° avec Nd1, dans des directions différentes selon leur position dans l'antiprisme quadratique.

Les valeurs des moments portés par Nd1 (site 4c) et Nd2 (site 16l) sont $\mu_1 = 0,6(1) \mu_B$ et $\mu_2 = 1,1(1) \mu_B$ respectivement. Il est à noter que, pour les deux sites, les affinements effectués avec les autres R. I. ont induit la présence de pics magnétiques supplémentaires sur le diffractogramme calculé ou même, à la divergence de l'affinement. L'existence d'une composante du moment magnétique selon *c*, orientée dans le même sens, sur tous les atomes Nd2 distingue Γ_7 des autres représentations irréductibles possibles pour cette position.

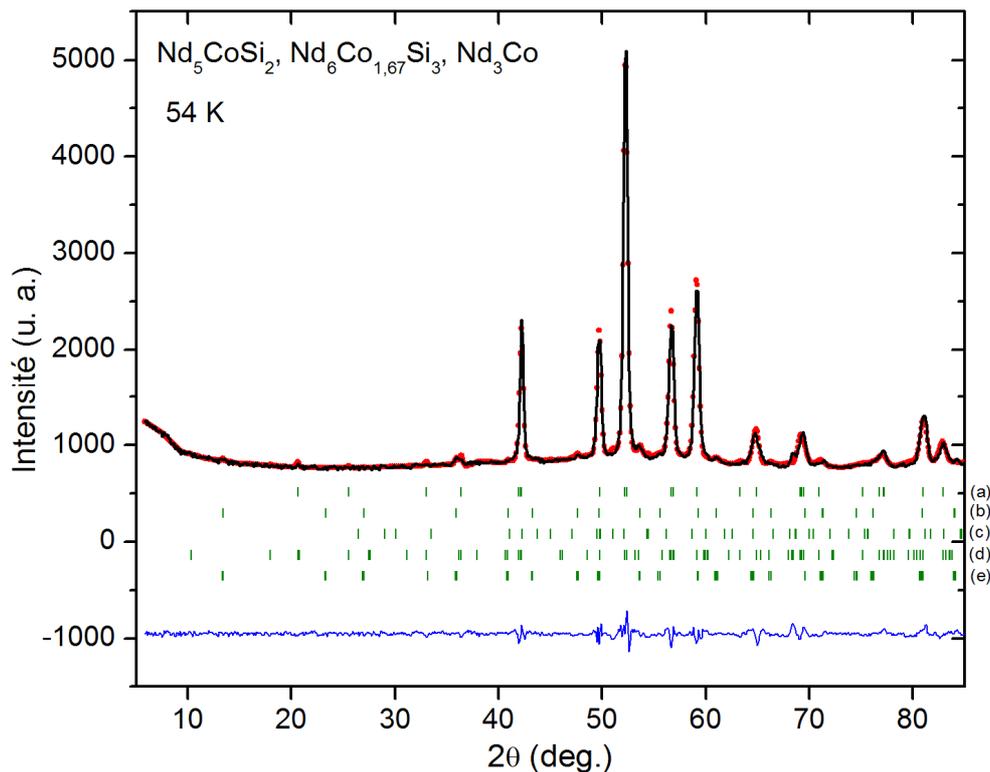


Figure 3.34 – Affinement du diagramme de diffraction neutronique à 54 K avec les phases nucléaires Nd_5CoSi_2 (a), $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ (b) et Nd_3Co (c) et les phases magnétiques Nd_5CoSi_2 (d) et $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ (e).

A 1,8 K, soit nettement en dessous de T_C , le meilleur affinement magnétique (Figure 3.35) est également obtenu avec les représentations Γ_7 pour les deux sites ($R_{B\text{-mag}} = 5,2\%$). Notons que le facteur d'accord obtenu à cette température est meilleur que celui déterminé à 54 K.

L'introduction d'une composante dans le plan (a, b) pour les moments des atomes Nd1 (combinaison linéaire $\Gamma_7 + \Gamma_{10}$) a été testée et n'améliore pas l'affinement (une chute de cette composante est observée au cours de l'affinement).

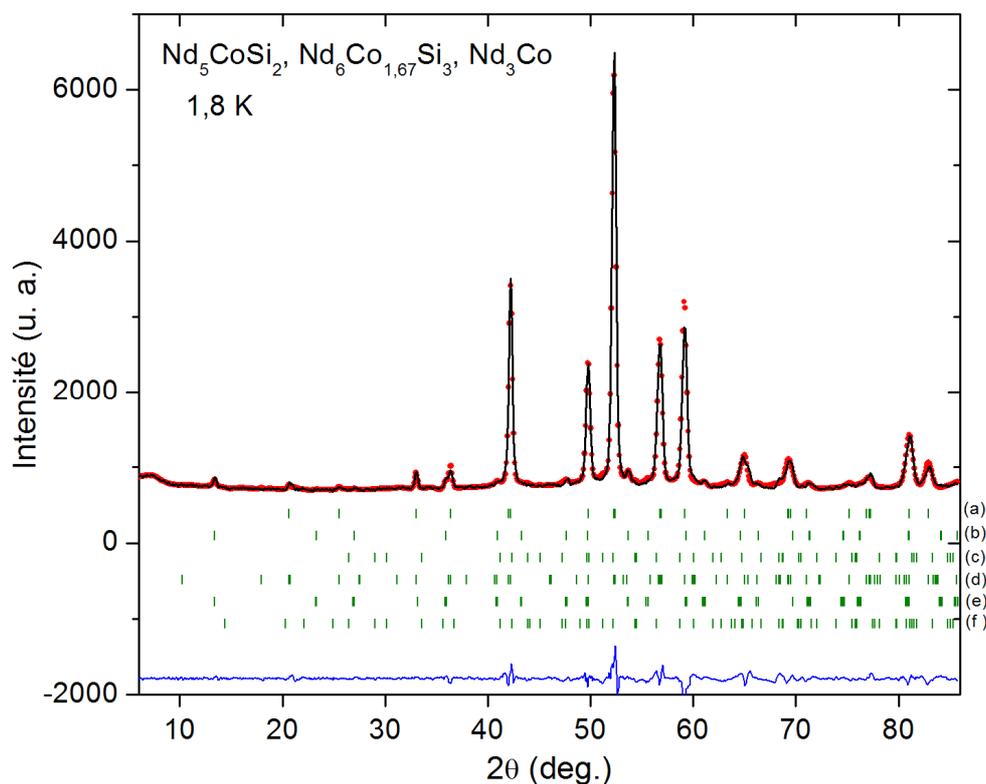


Figure 3.35 – Affinement des diagrammes de diffraction neutronique à 24 K (gauche) et 1,8 K (droite) avec les phases nucléaires Nd_5CoSi_2 (a), $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ (b) et Nd_3Co (c) et les phases magnétiques Nd_5CoSi_2 (d) et $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ (e) et Nd_3Co (f).

Les Figures 3.36 et 3.37 montrent l'existence d'une légère perturbation des moments magnétiques et de l'angle de canting entre 20 et 30 K. Cette étape transitoire autour de 25 K s'explique par l'établissement de l'ordre ferromagnétique de Nd_3Co dont les pics de Bragg magnétiques viennent perturber l'affinement de Nd_5CoSi_2 et ce malgré l'introduction de la phase magnétique de Nd_3Co dans l'affinement (avec les valeurs de Adachi *et al.* [15]). En effet, la très grande proximité en 2θ de certains pics magnétiques de ces deux composés fait qu'il est difficile de bien différencier les contributions de chacun.

A 1,8 K, les valeurs des moments des atomes de néodyme sont égaux à $\mu_1 = 1,68(7) \mu_B$ et $\mu_2 = 2,37(7) \mu_B$ et l'angle de canting entre Nd1 (parallèle à l'axe c) et Nd2 vaut $\theta = 4,3(6)^\circ$. Les composantes dans le plan (a, b) des atomes M1 et M2, et M3 et M4 sont respectivement orientées selon des directions opposés. De la même façon, les composantes planaires des moments M5 et M6, et M7 et M8 sont opposées. La même organisation des moments s'observe dans l'antiprisme quadratique formé par les atomes porteurs des moments M9 à M16. Cette structure est représentée à la Figure 3.38.

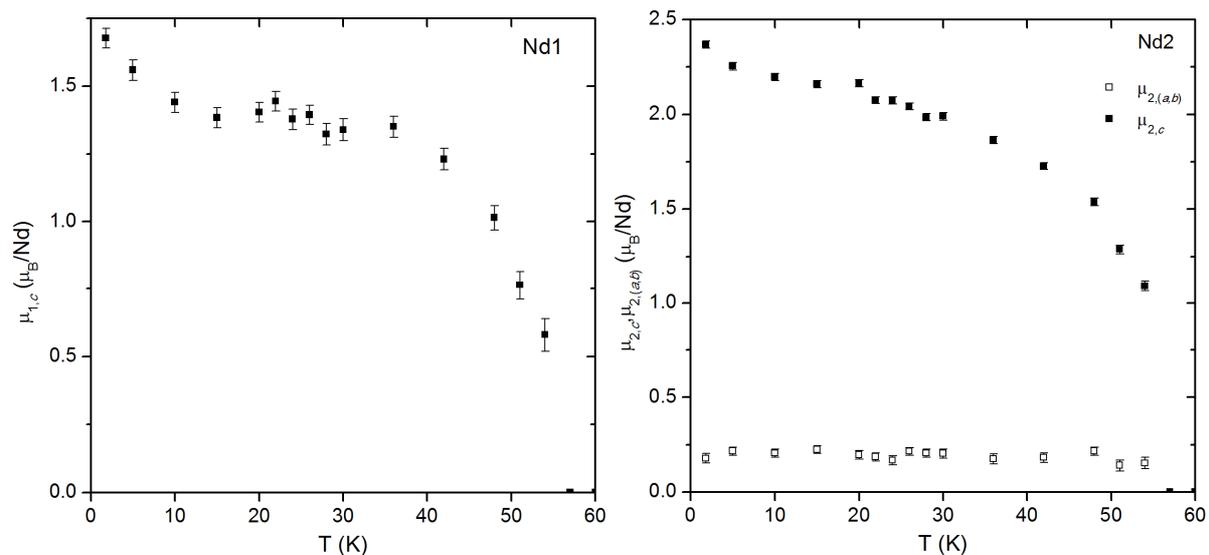


Figure 3.36 – Evolution des composantes de Nd_1 (gauche) et Nd_2 (droite) suivant l'axe c et dans le plan (a, b) .

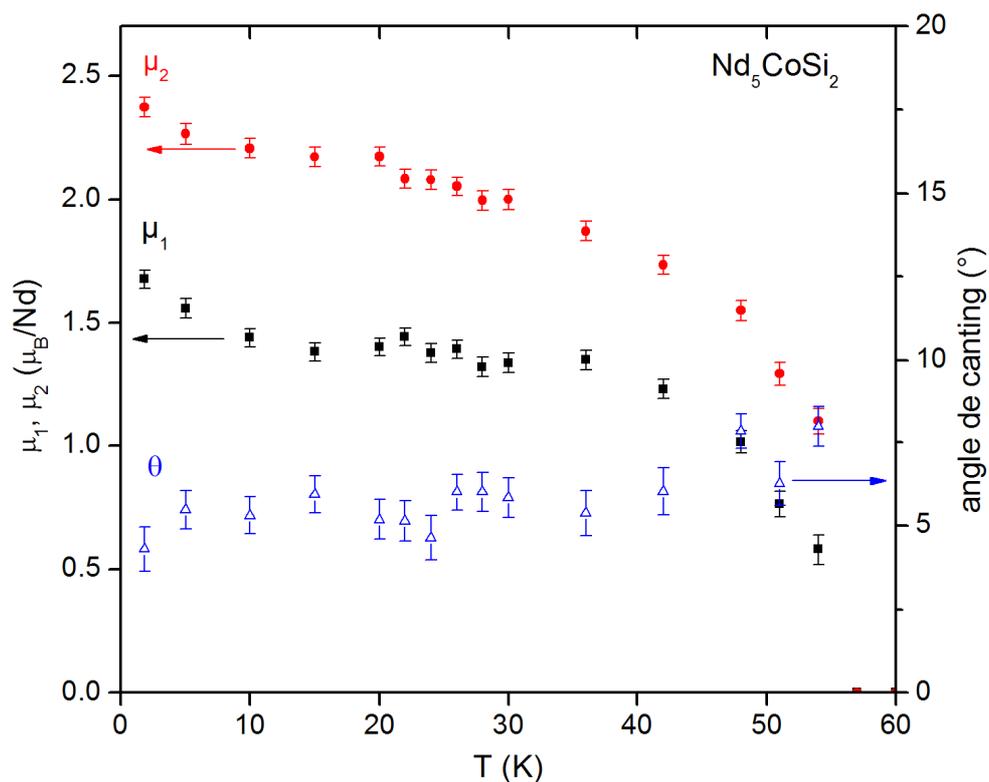


Figure 3.37 – Dépendance en température de la valeur des moments μ_1 et μ_2 des atomes Nd_1 et Nd_2 et de l'angle de canting θ .

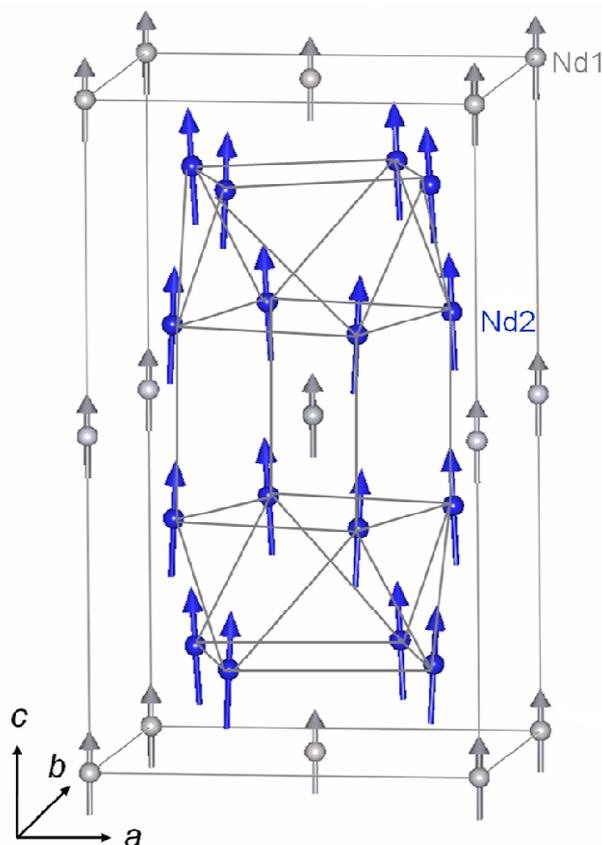


Figure 3.38 – Structure magnétique de Nd_5CoSi_2 à 1,8 K.

Il est à noter que les deux atomes de néodyme possèdent des moments magnétiques μ_1 et μ_2 assez faibles vis-à-vis de la valeur attendue pour l'ion Nd^{3+} ($3,27 \mu_B$), notamment pour la position Nd1. Ceci peut être dû aux effets du champ cristallin sur ces atomes. La forte agitation thermique des atomes Nd1 (voir paragraphe 3.2.5.2) dans la structure constitue un facteur supplémentaire qui peut induire une anisotropie magnétique et expliquer la faible valeur du moment μ_1 . Ce phénomène est également observé pour le siliciure ternaire $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ dont les moments ($\mu(\text{Nd1}) = 2,06 \mu_B$ et $\mu(\text{Nd2}) = 3,14 \mu_B$ [11]) tous deux inférieurs à celui de l'ion libre. Une forte délocalisation dans la colonne de Co existant dans ce composé, à proximité de la position Nd1 est probablement à l'origine de sa faible valeur du moment magnétique.

En abaissant la température, on observe également que l'angle de canting entre les moments magnétiques porté par Nd1 (colinéaire à l'axe c) et Nd2 diminue parallèlement à l'augmentation de leurs valeurs.

De façon similaire à $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ [11], à très basse température le nouveau siliciure Nd_5CoSi_2 présente une structure ferromagnétique cantée et principalement orientée selon l'axe c . C'est toutefois la seule similitude observable entre ces deux siliciures. En effet, pour $\text{Nd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$, on observe d'abord l'apparition d'une structure ferromagnétique colinéaire selon l'axe c vers $T_C = 84$ K. Celle-ci est suivie, à $T' = 40$ K par l'établissement d'un canting entre les atomes Nd1 et Nd2. L'angle de canting entre Nd1 et Nd2 dans la structure de Nd_5CoSi_2 existe dès l'apparition de l'ordre magnétique et ce siliciure ne présente pas de réarrangement lorsque la température est abaissée.

3.4.5. Conclusion

Les composés Nd_5MSi_2 ($M = \text{Co, Ni}$) présentent un ordre ferromagnétique, de la même façon que Gd_5CoSi_2 . L'effet magnétocalorique associé à la mise en ordre de Nd_5NiSi_2 est très élevé, en termes de ΔS_m , mais devient nettement plus faible en termes de ΔT_{ad} . Cela est lié à la faible valeur de la température de Curie ($T_C = 44$ K) à laquelle cette transition a lieu. Il est à noter que des mesures permettant d'obtenir les propriétés magnétocaloriques seront réalisables dès que l'échantillon ayant subi les mesures de diffraction neutronique se sera désactivé.

Les mesures de diffraction neutronique sur poudre réalisées sur Nd_5CoSi_2 montrent que la transition magnétique à $T_C = 55$ K correspond à une mise en ordre ferromagnétique cantée avec les moments Nd1 parallèles à l'axe c et les moments Nd2 légèrement cantés vis-à-vis de cet axe. On observe, de plus, une forte influence du champ cristallin qui diminue la valeur des moments magnétiques. La forte agitation thermique du site Nd1 accroît d'autant plus l'écart entre μ_1 et la valeur de l'ion Nd^{3+} .

3.5. Conclusion générale et perspectives

La mise en évidence et la détermination des propriétés magnétiques et magnétocalorique des composés Gd_5CoSi_2 , Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 constituent les plus importants résultats de ce chapitre. Nous avons montré que des conditions de synthèse relativement précises mènent à leur obtention en proportions majoritaires. Leur structure a été identifiée et, grâce à des mesures de diffraction des rayons X sur des monocristaux de

Gd₅CoSi₂ et de neutrons sur Nd₅CoSi₂, nous avons pu lever l'indétermination existant sur la localisation de l'atome *M* dans la structure Cr₅B₃ (site 8*h*).

Ces composés présentent tous un comportement de type ferromagnétique dont la température de Curie varie très fortement avec la terre rare utilisée et de façon moins marquée avec l'élément de transition. Cet ordre ferromagnétique leur confère des propriétés magnétocaloriques significatives autour de leurs températures de Curie, comme nous l'avons montré pour Gd₅CoSi₂ et Nd₅NiSi₂. De plus, comme pour le gadolinium pur, l'effet magnétocalorique de Gd₅CoSi₂ ne présente aucune irréversibilité au cours des cycles d'aimantation-désaimantation. Enfin, la similitude des effets magnétocaloriques de Gd₅CoSi₂ et Gd₆Co_{1,67}Si₃ et l'écart assez conséquent entre leurs températures de Curie (126 K), ajoutée au fait qu'il semble relativement facile d'obtenir un mélange intime de ces deux composés par un recuit à une température appropriée, ouvre la voie à l'étude d'un matériaux composite Gd₅CoSi₂/Gd₆Co_{1,67}Si₃ qui offrirait une transition magnétique très élargie et une capacité de réfrigération potentiellement supérieure à celles des deux matériaux.

L'étude des propriétés magnétiques de Gd_{3±x}Co_{2,5±y}Si_{1,5±z} s'avère assez délicate car les phases secondaires présentes dans les échantillons synthétisés au cours de ces travaux perturbent les mesures de manière significative ce qui peut mener à de fausses interprétations.

3.6. Bibliographie

- [1] T. M. Seixas, J. M. Machado da Silva, and J. M. B. Oliveira, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 829.
- [2] Masayuki Itoh, Tadahiro Shibata, Hirotaka Tanaka, Katuhiko Kouji, and Tsuneaki Goto, *J. Magn. Magn. Mater.* 190 (1998) 210–220.
- [3] Guang Tian, Honglin Du, Yan Zhang, Yuanhua Xia, Changsheng Wang, Jingzhi Han, Shunquan Liu, and Yang Jinbo, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 09A917.
- [4] J. Roger, M. B. Yahia, V. Babizhetskyy, J. Bauer, S. Cordier, R. Guerin, K. Hiebl, X. Rocquefelte, J. Y. Saillard, and J. F. Halet, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2310–2328.
- [5] J. Roger, V. Babizhetskyy, K. Hiebl, J. F. Halet, and R. Guerin, *J. Alloys Compd.* 407 (2006) 25–35.
- [6] S. Tencé, E. Gaudin, and B. Chevalier, *Intermetallics* 18 (2010) 1216–1221.
- [7] B. Chevalier, E. Gaudin, and F. Weill, *J. Alloys Compd.* 442 (2007) 149–151.

- [8] E. Gaudin, S. Tencé, F. Weill, J. R. Fernandez, and B. Chevalier, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2972–2979.
- [9] E. Gaudin, S. Tencé, and B. Chevalier, *Solid State Sci.* 10 (2008) 481–485
- [10] S. Tencé, E. Gaudin, G. André, and B. Chevalier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 165003.
- [11] S. Tencé, *Propriétés et structures magnétiques d'hydrures et de composés magnétocaloriques à base de terres rares*, Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2009.
- [12] H. M. Rietveld, *J. App. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [13] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55.
- [14] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, *Proceedings of the 7th European powder diffraction conference* (2000) 118.
- [15] Y. Adachi, Y. Lu, I. Umehara, K. Sato, M. Ohashi, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4750–4752.
- [16] J. Roger, V. Babizhetskyy, R. Jardin, J. F. Halet, and R. Guérin, *J. Alloys Compd.* 415 (2006) 73–84.
- [17] T. Tsutuoka, Y. Andoh, S. Kawano, G. Nakamoto, Anh Do Thi Kim, M. Kurisu, and T. Tokunaga, *J. Alloys Compd.* 408 (2006) 181–183.
- [18] A. E. Dwight, R. A. Conner Jr., and J. W. Downey, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 973–976.
- [19] V. Babizhetskyy, J. Roger, S. Députier, R. Jardin, J. Bauer, and R. Guérin, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 415–424.
- [20] O. A. W. Strydom and L. Albert, *J. Less-Common Met.* 22 (1970) 511–515.
- [21] E. Gaudin, F. Weill, and B. Chevalier, *Z. Naturforsch.* 61 (2006) 825.
- [22] R. Lemaire and D. Paccard, *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie* 90 (1967) 311–315.
- [23] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, R. C. Sherwood, J. H. Wernick, and H. J. Williams, *J. Phys. Chem. Solids* 25 (1964) 1069–1080.
- [24] A. V. Morozkin, O. Isnard, R. Nirmala, and S. K. Malik, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 20–23.
- [25] D. Gout, E. Benbow, and Gordon J. Miller, *J. Alloys Compd.* 338 (2002) 153–164.
- [26] A. V. Tkachuk, H. Bie, and A. Mar, *Intermetallics* 16 (2008) 1185–1189.
- [27] Y. Mozharivskyy and Hugo F. Franzen, *J. Solid State Chem.* 152 (2000) 478–485.
- [28] Y. Verbovytsky and K. Latka, *J. Alloys Compd.* 438 (2007) L4–L6.
- [29] D. Hohnke and E. Parthe, *J. Less-Common Met.* 17 (1969) 291–296.

- [30] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York (1972).
- [31] T. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, *Binary alloy phase diagrams - Second edition*, ASM International (1990).
- [32] F. H. Spedding, J. J. Hanak, and A. H. Daane, *J. Less-Common Met.* 3 (1961) 110-124.
- [33] E. I. Gladyshevskii, *J. Less-Common Met.* 37 (1974) 171–173.
- [34] A. V. Morozkin, S. N. Klyamkin, and I. A. Siridov, *J. Alloys Compd.* 316 (2001) 236-238.
- [35] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, and B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 210 (1994) 279–286.
- [36] W. Adams, J. M. Moreau, E. Parthe, and J. Schweizer, *Acta Cryst. B* 32 (1976) 2697-2699.
- [37] P. H. Tobash, G. DiFilippo, S. Bobev, N. Hur, J. D. Thompson, and J. L. Sarrao, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8690–8697.
- [38] U. Kobler, R. M. Mueller, W. Schnelle, and K. Fischer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 188 (1998) 333–345.
- [39] O. Svitelskiy, A. Suslov, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, K. A. Gschneidner Jr., and V. K. Pecharsky, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 184105.
- [40] J. A. Blanco, D. Gignoux, and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* 43 (1990) 13145–13151.
- [41] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565–575.
- [42] S. Yu, A. M. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* 57 (1998) 3478–3490.
- [43] X. Chen and Y. H. Zhuang, *Solid State Commun.* 148 (2008) 322–325.
- [44] S. K. Tripathy, K. G. Suresh, and A. K. Nigam, *J. Magn. Magn. Mater.* 305 (2006) 24–29.
- [45] Q. Zhang, B. Li, X. G. Zhao, and Z. D. Zhang, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 053902.
- [46] R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knipling, and M. A. Willard, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 102505.
- [47] Izuru Umehara, Qingfeng Lu, Masato Endo, Yoshiya Adachi, and Kiyoo Sato, *J. Phys. Soc. Jap.* 67 (1998) 4213–4217.
- [48] Takanori Tsutaoka, Yoshikazu Andoh, Shinji Kawano, Go Nakamoto, Do Thi Kim Anh, Makio Kurisu, and Toshihiko Tokunaga, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 181–183.
- [49] E. F. Bertaut, *Acta Cryst. A* 24 (1968) 217.

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des travaux exposés dans ce mémoire a porté sur deux stratégies différentes visant à obtenir des matériaux magnétocaloriques performants. La première consiste en l'élargissement de la transition magnétique par l'instauration d'un désordre structural dans le matériau et au contrôle des propriétés magnétocaloriques par sa composition. Cela nous a mené à étudier les verres métalliques $Gd_{60}M_{30}X_{10}$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$ et $X = Al, Ga, In$). La seconde consiste en la mise en évidence et la caractérisation de nouvelles phases dans un système ternaire à fort potentiel magnétocalorique. Nous avons ainsi obtenu et caractérisé de nouveaux siliciures ternaires dans les systèmes $R-M-Si$ ($R = Nd, Gd, Tb$ et $M = Co, Ni$). Ces deux approches sont également intéressantes car elles permettent d'obtenir des matériaux qui présentent chacun différents avantages et inconvénients.

Propriétés et magnétiques et magnétocaloriques des verres métalliques $Gd_{60}M_{30}X_{10}$, $M = Mn, Co, Ni, Cu$ et $X = Al, Ga, In$

La première partie de ce travail avait pour objectif l'étude des verres métalliques à base de gadolinium de type $Gd_{60}M_{30}X_{10}$, avec $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ou Cu et $X = Al, Ga$ ou In . Un premier objectif était de déterminer l'influence de l'élément X sur la structure des matériaux de la série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ et les conséquences observables au niveau magnétique et le second était d'établir une relation entre l'élément de transition M et les propriétés magnétiques et magnétocaloriques dans la série de verres métalliques $Gd_{60}M_{30}In_{10}$.

L'élément p (X) des matériaux amorphes de type $Gd-M-X$ ($M =$ élément de transition 3d et $X = Al, Ga, In$) n'a qu'une influence très limitée sur leurs propriétés magnétiques. En effet, nous avons montré que la substitution de l'élément p , dans la série $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ induit de très faibles différences du point de vue structural, qui ont des conséquences visibles mais faibles sur les propriétés magnétiques. Deux cas se distinguent ($X = Al$ ou Ga et $X = In$) dans lesquels des cristallites de natures différentes apparaissent dans la matrice amorphe.

Les propriétés magnétocaloriques de ces trois verres sont similaires et l'aspect le plus intéressant de cette série est la variation de température de Curie de la phase amorphe, qui augmente entre 171 et 180 K selon l'ordre Al, In et Ga .

Afin d'étudier la relation entre l'élément de transition M et les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des verres métalliques, sans que la transition magnétique des cristallites n'interfère, le système $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ a été sélectionné.

L'élément de transition (M) de la série de rubans amorphes $Gd_{60}M_{30}In_{10}$, $M = Mn, Co, Ni$ ou Cu , qu'il soit magnétique ($M = Mn$) ou non ($M = Co, Ni$ et Cu), a une très forte influence sur les propriétés magnétiques de ces matériaux. Il induit notamment une variation de la température de Curie sur une gamme de près de 100 K, entre 86 K avec $M = Ni$, et 180 K avec $M = Mn$. Les interactions de type RKKY qui gouvernent cette propriété dépendent localement des distances interatomiques Gd-Gd et du nombre d'électrons de conduction, deux paramètres variant avec la nature de l'élément de transition 3d, M . L'élargissement de la transition magnétique globale est dû à l'existence de clusters entre lesquels existent de légères variations de compositions et de taille selon M . On observe ainsi une largeur à mi-hauteur du pic de variation d'entropie magnétique, δT allant de 77, pour $M = Co$ à 199 K pour $M = Mn$, sous une variation de champ magnétique de 4,6 T.

Les matériaux de cette étude présentent de manière générale une hystérèse magnétique nulle ou très faible (avec, au maximum, une rémanence de $56 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ et une coercivité de 0,039 T pour $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$) et un effet magnétocalorique ΔS_m^{pic} très variable selon l'élément de transition, qui se situe entre -3,1 pour $M = Mn$ et -8,2 J/kg K pour $M = Ni$.

Malgré de modestes valeurs de ΔS_m^{pic} , les verres métalliques présentent des RC (comprises entre 406 et 602 J/kg) comparables et même supérieures à celle du Gd pur (503 J/kg), considéré comme référence pour des matériaux présentant une transition magnétique du second ordre. Ceci est dû au très fort élargissement de leur transition magnétique (δT élevé). Enfin, il est à noter que, pour les verres métalliques à base de Gd, les deux grandeurs $-\Delta S_m^{pic}$ et δT varient inversement l'une de l'autre en fonction de T_C ce qui amènera naturellement une limite en terme de RC atteignable.

De manière générale, pour divers matériaux amorphes à base de Gd du type $Gd_{45 \leq w \leq 65}(R_x)M_{20 \leq y \leq 30}X_{35 \leq z \leq 10}$ ($R =$ une terre rare, $M =$ un élément de transition et $X = Al, In$), une relative unité de comportement en terme de ΔS_m^{pic} et δT en fonction de T_C est observée selon l'élément de transition M qu'ils contiennent.

La dépendance en champ magnétique de $-\Delta S_m^{pic}$ et δT dans la série $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ peut s'exprimer selon des lois de puissance du type $-\Delta S_m^{pic} \propto (\mu_0 H)^n$ et $\delta T \propto (\mu_0 H)^m$ avec $0,80 \leq n \leq 0,91$ et $0,16 \leq m \leq 0,30$. Les exposants n et m ajustés pour le gadolinium pur sont respectivement 0,74 et 0,47. Les verres métalliques à base de gadolinium et le gadolinium pur n'appartiennent donc pas à la même classe universelle de matériaux et se comportent différemment du point de vue de la transition magnétique. On note également que δT dépend nettement moins du champ magnétique appliqué au matériau que $-\Delta S_m^{pic}$. Il constitue ainsi un

critère à optimiser si l'on veut rendre un verre métallique de ce type plus performant (en termes de RC) dans des gammes de variations de champ magnétique plus faibles, tournées vers l'application.

Lorsque M est porteur d'un moment magnétique, c'est le cas de Mn, le comportement magnétique se complexifie avec dans ce cas l'apparition dans les rubans $Gd_{60}Mn_{30}In_{10}$ d'un comportement cluster glass à la température de blocage $T_{RSG} = 35$ K qui coexiste avec la transition ferromagnétique, à $T_C = 180$ K. Celle-ci n'existe pas dans les autres matériaux de cette série. Ce caractère cluster glass consiste en un parcellement de la (ou les) phase(s) ferromagnétique(s) en différents clusters de tailles et orientations diverses qui se figent dans des directions différentes. Il s'explique par l'existence d'un couplage antiparallèle entre les atomes de manganèse.

L'étude de l'ordre topologique et de la composition des clusters dans les verres métalliques $Gd_{60}M_{30}In_{10}$ ($M = Mn, Co, Ni$ ou Cu) pourrait permettre, en perspective de ces travaux, une meilleure compréhension de la forte influence de l'élément de transition sur l'ensemble de leurs propriétés magnétiques.

Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de siliciures ternaires issus des systèmes $R-M-Si$ ($R = Nd, Gd, Tb$ et $M = Co, Ni$)

La deuxième partie de ce travail était consacrée à l'étude des nouveaux siliciures ternaires R_5MSi_2 ($R = Nd, Gd$ et Tb et $M = Co$ et Ni) et $Gd_{3 \pm x}Co_{2,5 \pm y}Si_{1,5 \pm z}$ ($0 < x, y < 0,2$ et $0 < z < 0,1$) ; et du composé binaire Gd_5Si_3 .

L'étude des composés R_5MSi_2 a été motivée par la mise en évidence de la phase Nd_5CoSi_2 (premier composé de cette famille synthétisé), en tant qu'impureté dans le siliciure $Nd_6Co_{1,67}Si_3$ au cours des précédents travaux de thèse de Sophie Tencé. Les propriétés magnétocaloriques de Gd_5CoSi_2 , Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 ont été caractérisées, à proximité de la température de Curie de ces phases ferromagnétiques, et se révèlent très intéressantes.

L'étude du composé à domaine d'existence $Gd_{3 \pm x}Co_{2,5 \pm y}Si_{1,5 \pm z}$ a, quant à elle, été initiée par la découverte d'un mélange, après recuit, des phases Gd et d'un nouveau siliciure ternaire de composition $Gd_{44}Co_{34,7}Si_{21,3}$, lors de la tentative de synthèse d'une phase de composition $Gd_6Co_3Si_2$ dont l'existence avait été signalée dans la littérature.

L'obtention de ces nouvelles phases R_5MSi_2 s'avère très délicate, en particulier lorsque la terre rare utilisée est le terbium car les sites de Co et Si dans Tb_5CoSi_2 sont alors plus petits. Il est également difficile de stabiliser les phases contenant Ni et ce malgré des recuits aux températures les plus élevées permises par les mélanges obtenus après fusion. Il est probable que des problèmes d'ordre électronique (déjà évoqués pour les matériaux $R_6Ni_{1,67}Si_3$) en soient à l'origine. Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des phases obtenues les plus pures, vraisemblablement les plus stables, Gd_5CoSi_2 , Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 ont pu être caractérisées. Ces mêmes caractérisations n'ont pas été reportées dans ce mémoire dans le cas des autres composés car de trop importantes phases secondaires induisent un doute élevé quant au caractère intrinsèque des phénomènes physiques observés.

Les composés de type $Gd_{3 \pm x}Co_{2,5 \pm y}Si_{1,5 \pm z}$ sont également assez difficiles à obtenir purs, malgré des recuits d'un mois à 1073 K. Ces nouveaux siliciures cristallisent dans la structure orthorhombique de type Er_3Ge_4 avec les atomes de gadolinium en positions $8f$ et $4c$ et des atomes de cobalt remplissant entièrement un second site $8f$. C'est l'occupation mixte des sites $4a$ et $4c$ par Co et Si qui donne à ces composés une relative latitude de composition.

Les composés R_5CoSi_2 ($R = Nd, Gd, Tb$) sont de symétrie quadratique (de type Cr_5B_3) et sont issus des phases R_5Si_3 , systématiquement présentes dans le mélange obtenu après fusion. Dans le cas de Nd_5CoSi_2 , le binaire Nd_5Si_3 cristallise dans une structure de type Cr_5B_3 et l'obtention du ternaire se fait par le simple remplacement d'un atome de Si par Co par formule élémentaire, soit 4 atomes par maille, sur le site $8h$ (qui est alors mixte dans le ternaire). Toutefois, les composés Gd_5Si_3 et Tb_5Si_3 cristallisent dans une structure hexagonale de type Mn_5Si_3 et l'obtention de Gd_5CoSi_2 et Tb_5CoSi_2 à partir de ces phases s'accompagne d'un changement de structure.

Les composés Gd_5CoSi_2 , Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 ont tous un comportement de type ferromagnétique et seule la terre rare est porteuse d'un moment magnétique. Le siliciure Gd_5CoSi_2 s'ordonne à 168 K (ce qui est nettement inférieur au composé $Gd_6Co_{1,67}Si_3$ et au gadolinium pur dont la température de Curie est de 294 K). Toutefois, comme pour ces deux matériaux, l'effet magnétocalorique de Gd_5CoSi_2 est réversible au cours des cycles aimantation-désaimantation du fait du caractère isotrope de l'ion Gd^{3+} et ce dernier permet d'atteindre des valeurs de variation adiabatique de la température ΔT_{ad} (calculées) très intéressantes de 3,1 et 5,9 K, pour des variations de champ magnétique respectives de 2 et 4,6 T (une valeur de 2,2 K pour une variation de champ magnétique de 1,71 T a également été

mesurée directement). Ces résultats, combinés aux données existantes pour $\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ et aux travaux de Franco *et al.* sur le sujet laissent à penser qu'une amélioration de la capacité de réfrigération de ces matériaux par effet composite dans un mélange $\text{Gd}_5\text{CoSi}_2/\text{Gd}_6\text{Co}_{1,67}\text{Si}_3$ est possible.

Les composés Nd_5CoSi_2 et Nd_5NiSi_2 s'ordonnent ferromagnétiquement à 55 et 44 K, respectivement. Contrairement à Gd_5CoSi_2 , ces deux composés présentent une hystérèse à faible température. L'effet magnétocalorique associé à la mise en ordre de Nd_5NiSi_2 est très élevé en termes de ΔS_m (3,4 et 7,5 $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$ à 2 et 5 T respectivement), mais est nettement plus faible en termes de ΔT_{ad} (1,2 et 2,6 K à 2 et 5 T respectivement).

Les mesures de diffraction neutronique sur poudre réalisées sur Nd_5CoSi_2 montrent que la transition magnétique à $T_C = 55$ K correspond à une mise en ordre ferromagnétique non colinéaire avec les moments Nd1 parallèles à l'axe c et les moments Nd2 cantés vis-à-vis de cet axe d'un angle variant entre 8° (à 55 K) et 4° (à 1,8 K). On observe, de plus, une forte influence du champ cristallin qui diminue la valeur des moments magnétiques μ_1 et μ_2 . La forte agitation thermique du site Nd1 accroît d'autant plus l'écart entre μ_1 et la valeur de l'ion Nd^{3+} .

Les propriétés magnétiques des composés de type R_5MSi_2 dépendent très fortement de la terre rare R utilisée et, dans une moindre mesure, de l'élément de transition M . En perspective de ces travaux, il serait intéressant d'obtenir des composés au Tb et au Ni plus purs, ce qui permettrait de mieux caractériser cette famille tant sur le plan structural que magnétique, afin de confirmer les tendances observées dans cette étude.

Ces travaux montrent l'importance de la définition d'un critère de comparaison des matériaux magnétocaloriques lié à l'application et ayant plus de sens que la capacité de réfrigération RC . Il semble très clair que l'augmentation mathématique de RC par l'obtention de transitions très étalées en température, avec des valeurs de δT atteignant parfois les 200 K pour des valeurs de ΔS_m^{pic} très modestes, ne va pas forcément mener à un matériau performant dans un cycle d'aimantation-désaimantation. Il serait alors intéressant de définir en amont un gap de température idéal autour de la température d'application visée, en fonction du cycle de réfrigération envisagé, afin de d'élaborer le matériau le plus performant dans cette fenêtre de fonctionnement. Ceci permettrait de guider les recherches dans ce

domaine et d'aller vers des matériaux plus proches de l'application de réfrigération magnétique.

Annexes

Annexe 1 – Critères de sélection pour la vitrification des alliages à base de terres rares [1]

Les compositions amorphisables présentées au chapitre 2 ont été déterminées en combinant un critère de compacité du verre basé sur le modèle ECP (Efficient Cluster Packing) [2] et un critère de stabilité de la phase liquide basé sur l'étude des diagrammes de phase.

Le modèle topologique ECP (Efficient Cluster Packing) développé par Miracle [2] décrit de façon simple, l'ordre topologique dans un verre, comme l'empilement compact de clusters constitués d'une monocouche d'atomes de solvant centrée sur un atome de soluté.

L'hypothèse de compacité de la phase liquide implique de respecter des valeurs particulières de rapport entre les rayons du soluté et du solvant et des proportions entre ces deux types d'atomes.

Ainsi, pour un solvant donné, le choix des éléments d'addition (solutés) satisfait les conditions suivantes :

- **Règle 1 : la formation de clusters compacts (un atome de soluté entouré de N atomes jointifs de solvant) nécessite un rapport des rayons atomiques soluté/solvant ($R = r_d/r_\Omega$) proche d'une des valeurs spécifiques R_N^* établies par Miracle et al. [3].**

Tableau A1.1 – Exemples de rapports spécifiques pour diverses valeurs de coordinence.

N	8	9	10	11	12	15
R_N^*	0,617	0,710	0,799	0,884	0,902	1,16

Le tableau A1.1 donne les valeurs de R_N^* en fonction de la coordinence N . L'empilement doit être le plus compact possible afin d'augmenter la viscosité du liquide et de diminuer le volume libre. Ceci va stabiliser la phase liquide et ralentir les cinétiques de cristallisation. Pour tout type d'empilement considéré, l'augmentation de la compacité passe par le remplissage du plus grand nombre de sites interstitiels formés. Ceux-ci peuvent être occupés par des atomes de natures diverses à condition que le rapport de rayons atomiques soluté/solvant satisfasse à l'une des valeurs de R_N^* prédites par le modèle.

Ce modèle, purement topologique, ne prend pas en compte la nature chimique des atomes mais seulement de leur taille. La configuration spatiale du verre est alors exprimée comme une combinaison de clusters de coordinences N_1 , N_2 et N_3 autour des sites α , β ou γ (trois possibilités permises par l'empilement *cf*) respectivement. La « structure » du verre est alors notée $\langle N_1, N_2, N_3 \rangle$.

- ***Règle 2 : les concentrations des éléments d'addition (solutés) varient selon la valeur de R_N^* la plus proche de R.***

Cette dernière condition impose des fractions spécifiques de chaque soluté afin de respecter le modèle ECP. La plupart des verres métalliques dont le solvant est une terre rare n'ont que deux types de solutés topologiquement distincts et sont alors définis comme des verres $\langle 10, 9 \rangle$ où le premier soluté possède une coordinence 10 par rapport à la terre rare et le second, une coordinence 9. Les verres à base de gadolinium font partie de ce type de verres [4]. Selon le taux de remplissage des sites 10 et 9, il existe un domaine dans lequel le modèle ECP prévoit une bonne aptitude à la vitrification.

Ce modèle ECP ne prenant pas en compte les interactions entre solvant et soluté, et celles-ci devant être attractives afin de stabiliser le liquide, un troisième critère est nécessaire pour sélectionner les éléments d'addition. Il repose sur l'existence d'un eutectique profond dans le diagramme solvant-soluté.

- ***Règle 3 : la formation de clusters est favorisée par le développement d'interactions chimiques entre le solvant et le soluté.***

La formation de ces clusters au sein de la phase liquide implique l'existence d'un ordre à courte distance, favorable à la formation des verres métalliques [5], dans le liquide. La formation de phases cristallisées et stables, présentant de fortes forces motrices de cristallisation, au sein du liquide est bien sur très défavorable à la stabilisation de ce dernier. A l'aide des diagrammes de phases binaires des systèmes solvant-soluté, il est possible d'estimer les interactions favorables à la formation des clusters. Seuls les solutés formant un eutectique profond avec le solvant sont retenus.

Il en résulte les concentrations atomiques suivantes évoquées en introduction du chapitre 2 :

- Entre ~50 et 70 % pour le solvant : Gd.
- Entre ~10 et 20 % pour le soluté de rayon le plus élevé (de coordinence 10) : In.
- Entre ~15 et 40 % pour le second soluté (de coordinence 9) : M ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$).

Bibliographie

- [1] Glenn Orveillon-Dubajic, *Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport*, Université Bordeaux 1, 2008.
- [2] D. Miracle, *Nat. Mater.* 3 (2004) 697–702.
- [3] D. B. Miracle, W. S. Sanders, and O. N. Senkov, *Phil. Mag. A* 83 (2003) 2409–2428.
- [4] Jing Guo, Xiufang Bian, Qingge Meng, Yan Zhao, Shenghai Wang, Caidong Wang, and Taibao Li, *Script. Mater.* 55 (2006) 1027–1030.
- [5] S. Gorsse, G. Orveillon, O. N. Senkov, and D. B. Miracle, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 224202.

Annexe 2 – Présentation de la méthode Rietveld [1]

La méthode Rietveld a été utilisée à de nombreuses reprises dans ce travail dans le traitement des données issues de la diffraction de rayon X et de la diffraction neutronique sur poudre.

La méthode de Rietveld classique [2] consiste en l'affinement d'une structure cristalline (et/ou magnétique) en minimisant le carré de l'écart pondéré entre les diffractogrammes observé $\{y_i\}_{i=1,\dots,n}$ et calculé $\{y_{c,i}(\alpha)\}_{i=1,\dots,n}$ avec $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$, la série des paramètres du modèle à affiner. La fonction à minimiser χ^2 est alors définie ainsi :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i [y_i - y_{c,i}(\alpha)]^2 \quad (\text{A2.1})$$

avec w_i , l'inverse de la variance σ_i^2 associée à l'observation y_i . Dans des cas plus complexes prenant en compte divers diffractogramme ou certaines contraintes chimiques, l'expression de χ^2 est plus complexe.

Dans le cas d'un diffractogramme sur poudre, les comptages $y_{c,i}$ en chaque point i sont calculés via l'expression :

$$y_{c,i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\vec{H}} I_{\phi,\vec{H}} \Omega(T_i - T_{\phi,\vec{H}}) + b_i \quad (\text{A2.2})$$

Où T désigne la variable de diffusion (angle de diffusion 2θ , temps de vol t ou module du vecteur de diffusion Q), S_{ϕ} est le facteur d'échelle de la phase ϕ considérée, \vec{H} correspond aux pics de Bragg qui contribuent à l'observation discrète i , $I_{\phi,\vec{H}}$ est l'intensité intégrée de la réflexion \vec{H} et $\Omega(T_i - T_{\phi,\vec{H}})$ est la valeur de la fonction de profil normalisée à la position T_i , de la réflexion de Bragg à la position $T_{\phi,\vec{H}}$. Enfin, b_i est la contribution du bruit de fond au comptage, provenant de diverses sources (diffusion diffuse, incohérente, inélastique...).

L'intensité intégrée pour une réflexion de Bragg est donnée par la relation :

$$I_{\phi,\vec{H}} = [LAPCF^2]_{\phi,\vec{H}}$$

Afin de simplifier les écritures, l'indice ϕ faisant référence à la phase considérée sera omis par la suite. Les différents termes apparaissant dans l'expression de $I_{\vec{H}}$ sont les suivants :

- $L_{\vec{H}}$ comprend le facteur de Lorentz, et les facteurs de polarisation et de multiplicité,

- $F_{\bar{h}}$ est le facteur de structure,
- $A_{\bar{h}}$ est la correction d'absorption,
- $P_{\bar{h}}$ est la fonction d'orientation préférentielle
- $C_{\bar{h}}$ représente les corrections additionnelles telles que la non linéarité, des corrections d'absorption ou d'extinctions...

La procédure utilisée pour minimiser l'expression (A2.1) est itérative car le problème à résoudre est un système d'équations non linéaires. Si la condition optimale des paramètres variables est α_{opt} , la condition de minimisation de χ^2 par rapport aux paramètres α implique que le gradient de χ^2 soit nul ($(\partial\chi^2/\partial\alpha)_{\alpha=\alpha_{opt}} = 0$). Une expansion en série de Taylor de $y_{c,i}(\alpha)$ autour de paramètres initiaux α_0 permet l'application d'un processus itératif. Les variations appliquées aux paramètres à chaque cycle pour diminuer la valeur de χ^2 sont obtenus par la résolution d'un système linéaire d'équations (dites équations normales) : $A\delta_{\alpha_0} = b$ où la matrice symétrique A de dimension $p \times p$ et le vecteur b ont pour composantes :

$$A_{kl} = \sum_i w_i \left(\frac{\partial y_{c,i}(\alpha_0)}{\partial \alpha_k} \right) \left(\frac{\partial y_{c,i}(\alpha_0)}{\partial \alpha_l} \right) \quad (A2.3)$$

$$b_k = \sum_i w_i (y_i - y_{c,i}(\alpha_0)) \left(\frac{\partial y_{c,i}(\alpha_0)}{\partial \alpha_k} \right) \quad (A2.4)$$

Les variations δ_{α_0} des paramètres, obtenues en résolvant ces équations, sont ajoutées aux valeurs initiales. On obtient alors les nouveaux paramètres $\alpha_1 = \alpha_0 + \delta_{\alpha_0}$ qui se rapprochent des paramètres optimaux. Un nouveau cycle d'affinement est alors entamé avec α_1 et ainsi de suite, de façon itérative, jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait. Les variations appliquées aux paramètres peuvent être multipliées par un facteur déterminé par l'utilisateur sur chaque paramètre, de façon individuelle (via le fichier code de *FullProf*) ou par un facteur de relaxation dépendant d'un grand nombre de paramètres. Les déviations standard des paramètres ajustés sont calculées suivant l'expression :

$$\sigma(\alpha_k) = |a_k| \sqrt{(A^{-1})_{kk} \chi_v^2} \quad (A2.5)$$

avec $\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{n-p}$, appelé χ^2 réduit.

Le terme a_k est le coefficient du code de calcul assigné au paramètre α_k . Les grandeurs n et p sont respectivement, le nombre de mesures et de paramètres affinés.

La qualité de l'accord entre les profils observé et calculé est quantifiée par une série de facteurs que l'on retrouve communément dans la littérature et dont certains sont repris dans ce mémoire. Dans *FullProf*, deux séries d'indices sont calculées selon le sens du terme n . Dans la première, n est le nombre total de points utilisés dans l'affinement (n = nombre de points total dans le diagramme moins le nombre de points exclus). Dans la seconde série, seuls les points auxquels les pics de Bragg apparaissent sont pris en compte. Les indices de qualité sont ainsi définis :

- Le facteur de profil :

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (\text{A2.6})$$

- Le facteur de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{A2.7})$$

- Le facteur de profil pondéré attendu :

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[\frac{n - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{A2.8})$$

- Le « Goodness of fit » (g.o.f) : $S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (\text{A2.9})$

- Le facteur de Bragg :

$$R_B = 100 \frac{\sum_{\bar{H}} |I_{\text{obs},\bar{H}} - I_{\text{cal},\bar{H}}|}{\sum_{\bar{H}} |I_{\text{obs},\bar{H}}|} \quad (\text{A2.10})$$

- Le facteur cristallographique :

$$R_F = 100 \frac{\sum_{\bar{H}} |F_{\text{obs},\bar{H}} - F_{\text{cal},\bar{H}}|}{\sum_{\bar{H}} |F_{\text{obs},\bar{H}}|} \quad (\text{A2.11})$$

Où $n-p$ est le nombre de degrés de liberté. L'intensité intégrée « observée » ' $I_{obs,\vec{H}}$ ' est calculée par la formule de Rietveld :

$$'I_{obs,\vec{H}}' = I_{calc,\vec{H}} \sum_i \left[\frac{\Omega(T_i - T_{\vec{H}})(y_i - b_i)}{(y_{c,i} - b_i)} \right] \quad (A2.12)$$

Cette expression est équivalente à un partage proportionnel de l'intensité intégrée d'un cluster entre ses composants selon le modèle pris en compte. Ainsi, si le modèle contient une intensité intégrée strictement nulle pour la réflexion \vec{H} ($I_{calc,\vec{H}} = 0$), l'intensité intégrée observée est également nulle même si elle n'est pas égale à zéro sur le diffractogramme. En conséquence, les réflexions avec $I_{calc,\vec{H}} = 0$ ne contribuent pas au facteur de Bragg.

Enfin, le facteur de structure « observé », apparaissant dans l'équation (A2.11), dérive de (A2.12) après correction de la multiplicité, de la polarisation et du facteur de Lorentz et s'exprime ainsi :

$$'F_{obs,\vec{H}}' = \sqrt{\frac{I_{obs,\vec{H}}'}{L_{\vec{H}}}} \quad (A2.13)$$

Bibliographie

- [1] J. Rodriguez-Carvajal, *An introduction to the program FullProf 2000 (Version July 2001)*, 2001.
- [2] H. M. Rietveld, *J. App. Cryst.* 2 (1969) 65.