



HAL
open science

Matériaux magnéto­réfrigé­rants à large zone de travail

Voraksmy Ban

► **To cite this version:**

Voraksmy Ban. Matériaux magnéto­réfrigé­rants à large zone de travail. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10005 . tel-01746398

HAL Id: tel-01746398

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746398v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

Présentée par

Voraksmy BAN

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré

Spécialité : **Chimie**

Matériaux magnétofrigorifères à large zone de travail

Soutenue publiquement le 18 janvier 2011

Membres du jury

Président	M. Bertrand KIERREN	Professeur, U.H.P., Nancy
Rapporteurs	Mme Valérie PAUL-BONCOUR M. Clemens RITTER	Directeur de Recherches, I.C.P.M.E., Thiais Chercheur, I.L.L., Grenoble
Examineurs	M. Christophe LEFEVRE M. Bernard MALAMAN M. Thomas MAZET	Chargé de Recherches, I.P.C.M.S., Strasbourg Professeur, U.H.P., Nancy Maître de Conférences, U.H.P., Nancy
Invités	M. Christophe RAPIN Mme Anne VERNIERE	Professeur, U.H.P., Nancy Maître de Conférences, U.H.P., Nancy



Institut Jean Lamour- UMR 7198 - CNRS - Nancy-Université - UPV-Metz
P2M – 103 Composés intermétalliques & matériaux hybrides
Campus Victor Grignard - BP 70239
54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

Société Cooltech Applications
67810 Holtzheim
ADEME
49100Angers

Direction de thèse : Bernard Malaman
Co-directions : Thomas Mazet, Anne Vernière

A la mémoire de ma grand-mère

A ma famille

A mon homme blanc

A mes frères et sœur

A mes parents

Ce travail a été préparé à l'Institut Jean Lamour sous la direction de M. Bernard Malaman, Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy I, à qui je témoigne toute ma gratitude pour m'avoir accueillie dans son équipe « Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides ».

Ces travaux de thèse ont été dirigés par M. Thomas Mazet et Mme Anne Vernière, Maitres de Conférences à l'Université Henri Poincaré - Nancy I, je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée, de leur patience et de leur soutien au cours de ce long périple.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. Bertrand Kierren, Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy I, de présider ce jury. Je me souviens également de mes premiers pas dans le monde de la recherche sous sa direction.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Mme Valérie Paul-Boncour, Directeur de Recherches au CNRS à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, et M. Clemens Ritter, Chercheur à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, pour l'intérêt et le temps qu'ils ont consacré à ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens à remercier M. Christophe Lefèvre, Chargé de Recherches au CNRS à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, pour avoir bien voulu faire partie de ce jury.

J'ai beaucoup apprécié la collaboration de M. Christophe Rapin, Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy I, du temps qu'il m'a consacrée (avec ou sans bottes) et de son aide précieuse pour la première étude en corrosion de mes composés. Je le remercie vivement d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie tous les membres de l'équipe I03 (qui a tout d'une grande) :

- Gérard Venturini, Directeur de Recherches au CNRS, qui m'a beaucoup appris sur le b.a.-ba du chercheur : l'art du chalumeau, la Guinier en passant par le contournement des sécurités...*
- Michel François, Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy I, pour son aide lors du traitement des données de diffraction et notamment pour la méthode du « Ghost Atom »*
- Cécile Diliberto, Maitre de Conférences à l'Université Henri Poincaré - Nancy I, officieusement de l'équipe, de m'avoir initiée aux joies du Génie Civil et de m'avoir épaulée au cours de mon monitorat.*
- les anciens et nouveaux thésards : Hilaire Ihou-Mouko dit Moukoyo pour ses talents de Jedi, Quentin Recour partenaire de première heure du PPMS et qui doit finir son survivor, Pierre Delcroix le plus jeune de tous qui m'a beaucoup aidé lors du laminage, Essia Belhadj dite collègue de bureau ou fausse intermétallique avec qui j'ai survécu à la thèse, Pierrick Lemoine ou Manchot Man (avec des bras) ou Pipi véritable tornade du labo et Romain Sibille, le petit dernier.*

Je n'oublie pas toutes les personnes qui ont participé à ce travail :

Lionel Aranda pour sa disponibilité sans faille et sa pédagogie, Alain Kohler pour son extrême gentillesse, Johan Ravaux pour sa bonne humeur et les magnifiques images prises à la microsonde de Castaing ainsi que son remplaçant par intérim Sullivan De Sousa, Stéphane Suire pour avoir géré ma dépendance malade à l'Hélium et Pascal Villéger pour ses diffracto X instantanés.

Je souhaite également remercier les autres membres de l'ex-LCSM : les permanents (Patrice, Stéphane, Delphine, Ghouti, Jean-François, Fabienne...), les moins permanents (Chems, Florence, Ludo...), les thésards, les anciens thésards (Thermomen 1st generation, Adel, Laurent, Caro...), les techniciens (Thierry, Aurélie...) qui ont fait de ce laboratoire un endroit accueillant et chaleureux. Je repense aux moments agréables entre jeunes avec les Thermomen 2nd generation : Zaza, Grégounet, Sissi, Jojo, Fares+Nabil et Guigui ; les filles : Flo, Essia, Nath, Orel et Popo ; et avec les bernardettes Pipi et Roro.

A celui qui partage mes peines, je le remercie de son soutien, ses encouragements et de m'avoir aidée à surmonter les moments difficiles.

Enfin, je remercie affectueusement ma famille – mes parents, mes frères et mon bébé... qui ont dû supporter jour après jour mes humeurs et mon dark side.

Table des matières

Introduction générale.....	11
Références bibliographiques	15
Chapitre I - L'effet magnétocalorique	17
I.1 Introduction.....	17
I.2 Principe de l'effet magnétocalorique	18
I.3 Relation thermodynamique	19
I.3.1 Variation d'entropie magnétique ΔS_M et aimantation M.....	20
I.3.2 Variations ΔS_M , ΔT_{ad} et chaleur spécifique C_p	21
I.4 De l'effet magnétocalorique à la réfrigération magnétique	23
I.4.1 Les cycles thermodynamiques	24
I.4.2 Les sources de champ	27
I.4.3 Les matériaux magnétocaloriques	28
I.4.4 Evaluation des matériaux magnétocaloriques	35
Références bibliographiques	39
Chapitre II - Méthodes expérimentales et traitements des données	43
II.1 Méthodes de synthèse	43
II.1.1 Synthèse par frittage.....	43
II.1.2 Fusion haute fréquence	44
II.2 Méthodes de caractérisation	45
II.2.1 Diffraction des rayons X	45
II.2.2 Analyse à la microsonde électronique.....	46
II.2.3 Analyse de surface au microscope électronique à balayage (MEB)	47
II.3 Mesures magnétiques.....	48

II.3.1 Magnéto-susceptomètre DSM8 (Manics)	48
II.3.2 PPMS-9 (Quantum Design)	49
II.3.3 Diffraction des neutrons	55
II.4 Méthodes électrochimiques	58
II.4.1 Enregistrement du potentiel à l'abandon (suivi de potentiel de corrosion E_{corr})...	59
II.4.2 Détermination de la résistance de polarisation (R_p) et du courant de corrosion (I_{corr})	60
Références bibliographiques	63

Chapitre III - Les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ 65

III.1 Introduction	65
III.2 Résultats expérimentaux.....	66
III.2.1 Analyse des Terres Rares	66
III.2.2 Elaboration des alliages.....	69
III.2.3 Mise en forme des alliages gadolinium-terbium.....	70
III.2.4 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$	72
III.2.5 Résistance à la corrosion.....	77
Références bibliographiques	93

Chapitre IV - Mn_3GaC et ses dérivés 95

IV.1 Introduction	95
IV.2 $Mn_3Ga_{1-x}M_xC$ (M = Sn, Zn).....	97
IV.2.1 $Mn_3Ga_{1-x}Sn_xC$	97
IV.2.2 $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$	101
IV.3 $Mn_3M_{1-x}M'_xC$	106
IV.3.1 $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xC$	106
IV.3.2 $Mn_3In_{1-x}Al_xC$	110
IV.3.3 Autres substitutions	114
IV.4 Conclusion.....	119
Références bibliographiques	121

Chapitre V - Mn₃Sn₂ et ses dérivés	125
V.1 Introduction	125
V.2 Les solutions solides Mn _{3-x} Fe _x Sn _{2-y} X _y (X = Ga, Ge, In).....	131
V.2.1 Synthèse et diffraction des rayons X	131
V.2.2 Propriétés magnétiques	134
V.2.3 Propriétés magnétocaloriques	157
V.3 Les solutions solides Mn ₂ Fe _{1-x} Cr _x Sn ₂	162
V.3.1 Synthèse et diffraction des rayons X	162
V.3.2 Propriétés magnétiques	164
V.3.3 Propriétés magnétocaloriques	175
V.4 Etude préliminaire de corrosion du composé Mn ₃ Sn ₂	178
Références bibliographiques	183
Conclusion générale	187

Introduction générale

Ce travail de recherche, débuté en octobre 2007, s'inscrit dans le cadre d'une thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I. L'ensemble de ce mémoire concerne des travaux réalisés dans l'équipe 103 « Composés intermétalliques et matériaux hybrides » du département Physique de la Matière et des Matériaux (P2M) de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198), grâce au soutien financier de l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et de la société Cooltech Applications.

La question environnementale occupe une place centrale dans les débats internationaux. Le réchauffement climatique par son ampleur et sa complexité, pose plusieurs points d'interrogation sur l'avenir de notre planète. Un des moyens proposés pour ralentir ce processus est la réduction de la production des gaz à effet de serre ce qui passe par la modification de nos habitudes de vie et par l'avènement de technologies plus respectueuses de l'environnement. Alors que la demande est de plus en plus forte, les domaines de la réfrigération et de la climatisation essaient de se renouveler pour répondre aux nouvelles normes écologiques. En effet, le fonctionnement des réfrigérateurs actuels n'a pas évolué significativement depuis le début du XXe siècle et repose sur le principe bien connu de la compression puis de la dilatation répétée de gaz qui circulent autour d'un compartiment isolé. Depuis le protocole de Montréal les gaz CFC (chlorofluorocarbures), en partie responsables de la destruction de la couche d'ozone, ont été remplacés par les gaz HCFC (hydrochlorofluorocarbures) et HFC (hydrofluorocarbures). Cependant, ces derniers contribuent à l'effet de serre. La production traditionnelle du froid a atteint ses limites ; et aujourd'hui, la nécessité de trouver de nouveaux systèmes de réfrigération moins polluants devient donc capitale. La recherche dans ce domaine explore donc de nouvelles voies permettant de supprimer ces gaz néfastes à notre environnement. L'une des alternatives les plus prometteuses est la réfrigération dite "magnétique" reposant sur l'effet magnétocalorique.

L'effet magnétocalorique correspond à un changement de température ou d'entropie d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique variable.

Si on néglige l'entropie d'origine nucléaire, l'entropie d'un système de spins paramagnétique ou ferromagnétique peut être considérée comme la somme de deux contributions : l'entropie relative à l'ordre magnétique du système (entropie magnétique) et celle apparentée à la température du système (entropie de réseau, entropie électronique). L'application d'un champ magnétique aligne les moments magnétiques entraînant alors une diminution de la valeur de l'entropie magnétique. Si cette opération est réalisée de façon adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur, l'entropie de réseau et l'entropie électronique augmentent afin de maintenir l'entropie totale du système constante. Cette augmentation se traduit par un échauffement du système et donc par une élévation de la température. Si le processus est réversible, une désaimantation adiabatique provoquera une diminution de la température jusqu'à sa valeur initiale [1].

Ce n'est que récemment, grâce aux avancées en sciences des matériaux et dans la conception des systèmes, que l'effet magnétocalorique est envisagé pour des applications à température ambiante. Le gadolinium est le seul élément à posséder un fort effet magnétocalorique au voisinage de la température ambiante. Toutefois son prix élevé et sa mauvaise résistance à la corrosion aqueuse ne permettent pas de concurrencer les systèmes de réfrigération classiques. De ce fait, les recherches actuelles se sont tournées principalement vers deux grandes familles : les composés à base de gadolinium tel que $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ et ceux à base de manganèse comme $MnFeP_{1-x}As_x$ [2].

Le sujet de ma thèse porte sur la recherche de nouveaux matériaux magnéto­réfrigérants à large zone de travail. Il s'inscrit donc directement dans cet enjeu environnemental et économique qui vise à remplacer les systèmes de réfrigération classiques dans un futur proche. L'objectif du présent travail est d'identifier des matériaux possédant un effet magnétocalorique conséquent, i.e. une forte variation de température et d'entropie lors de l'aimantation - désaimantation et ce sur un domaine de température étendu. De plus ces matériaux doivent répondre à certaines exigences de mise en forme, d'innocuité (non-toxicité) et de résistance à la corrosion afin de pouvoir être intégrés aux futurs appareils de réfrigération.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres et s'articule de la façon suivante.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à la description de l'effet magnétocalorique et des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Le premier chapitre présente la thermodynamique de l'effet magnétocalorique et aborde son application à la réfrigération magnétique. Les avancées des recherches dans ce domaine (prototypes, sources de champ, matériaux magnéto-refrigérants) sont également évoquées. Les techniques de caractérisation de l'effet magnétocalorique et les autres techniques expérimentales mises en œuvre : techniques de synthèse et de caractérisation structurale, mesures magnétiques, diffraction des neutrons sur poudre et les mesures électrochimiques sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le chapitre trois traite de l'élaboration (en grande quantité) et la mise en forme de plusieurs nuances d'alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ en vue de leur utilisation dans les démonstrateurs de la société Cooltech Applications. Les propriétés magnétocaloriques de chaque nuance ont été déterminées et leur comportement vis-à-vis de la corrosion a été étudié dans différents fluides caloporteurs. Ces résultats constituent une base de données importante pour la société Cooltech Applications, notamment pour les simulations numériques qu'elle effectue.

Les chapitres quatre et cinq concernent de nouveaux matériaux magnétocaloriques. Dans le chapitre quatre, nous déterminerons les propriétés magnétocaloriques de composés dérivant de Mn_3GaC . Enfin, le chapitre cinq s'inscrit dans la continuité des travaux menés au sein de l'équipe sur Mn_3Sn_2 et ses dérivés depuis 2006 (thèse de H. Ihou-Mouko 2006 et thèse de Q. Recour 2011) [3]. Différentes compositions dérivant de Mn_3Sn_2 par substitutions sur les sous-réseaux de manganèse et d'étain ont été réalisées afin de tenter d'améliorer la réponse magnétocalorique. Nous avons également suivi l'évolution des structures magnétiques de ces nouveaux composés par diffraction neutronique.

Nous concluons enfin par une synthèse des résultats, où nous discuterons du potentiel de ces nouveaux matériaux magnéto-refrigérants à large zone de travail et évoquerons quelques-unes des perspectives qui en découlent.

Références bibliographiques

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect And Its Applications, Institute of Physics Publishing, 2003.
- [2] O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Nature 415 (2002) 150-152.
- [3] H. Ihou-Mouko, Effets de valence dans les composés base manganèse isotypes de HfFe_6Ge_6 ou ses variantes. Matériaux magnéto­réfrigérants, Thèse Nancy Université, 2006.

Chapitre I - L'effet magnétocalorique

I.1 Introduction

L'effet magnétocalorique (EMC) est la variation de température ou d'entropie d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique variable. Ce phénomène fut découvert en 1881 par Warburg [1]. En plaçant du fer dans un champ magnétique, il observa une élévation de la température et une chute de température en le retirant. Ce n'est qu'en 1926 que Debye puis Giauque [2, 3] purent expliquer thermodynamiquement ce phénomène et suggèrent son utilisation dans des procédés permettant d'atteindre de basses températures par un processus appelé la désaimantation adiabatique. Peu après cette découverte, un premier prototype réalisé par Giauque et McDougall vérifia expérimentalement ce mécanisme. En utilisant le sel paramagnétique de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, cet appareil sous un champ de 0,8 Tesla permit d'atteindre une température de 0,25 K en partant d'une température initiale de 1,5 K.

Depuis, l'application de la réfrigération magnétique est très répandue dans le domaine des très basses températures. Il faut attendre les années soixante-dix pour voir cette technique fonctionner à la température ambiante. Ainsi en 1976, Brown a pu obtenir une différence de température de 47 K entre l'échangeur chaud (à 319 K) et l'échangeur froid (à 272 K) avec du gadolinium grâce à un champ de 7 Tesla [4].

En 2001, *Astronautics Corporation of America* fit fonctionner le premier prototype de réfrigérateur magnétique utilisant des aimants permanents ($Nd_2Fe_{14}B$) comme source de champ [5].

I.2 Principe de l'effet magnétocalorique

Pour décrire l'effet magnétocalorique, considérons un système de spins paramagnétique ou ferromagnétique proche de sa température de transition. L'entropie de ce système peut être décrite comme la somme de deux contributions, l'entropie relative à l'ordre magnétique du système (entropie magnétique) et celle apparentée à la température du système (entropie de réseau, entropie électronique).

L'application d'un champ magnétique aligne les moments magnétiques à l'origine désordonnés par l'agitation thermique. Dans la plupart des cas, l'entropie électronique et de réseau sont indépendantes du champ magnétique. Par conséquent, la valeur de l'entropie magnétique diminue. Si cette opération est réalisée de façon isotherme, l'entropie magnétique varie de ΔS_M , alors que si cette opération s'effectue sans échange de chaleur avec l'extérieur (adiabaticquement), l'entropie de réseau et l'entropie électronique augmentent afin de maintenir l'entropie totale du système constante. L'augmentation de cette entropie entraîne un échauffement du système et donc à une élévation de la température ΔT_{ad} . Si le processus est réversible, une désaimantation adiabatique provoquera une diminution de la température jusqu'à sa valeur initiale [6]. Pour un système antiferromagnétique l'application du champ magnétique déstabilise l'arrangement antiparallèle des moments et donc le désordre augmente.

L'effet magnétocalorique est, au sens large, défini comme la variation adiabatique de température (ΔT_{ad}) ou la variation isotherme d'entropie magnétique (ΔS_M) d'un solide placé dans un champ magnétique variable [6]. Il passe, en général, par des extrema (minima ou maxima) aux températures de transition. Il requiert des moments magnétiques importants pour avoir une ampleur significative, en effet l'entropie magnétique molaire théorique maximale vaut : $S_M = R \ln(2J + 1)$ où J est le moment cinétique total de l'atome et R la constante des gaz parfaits [6].

I.3 Relation thermodynamique

L'entropie d'un matériau magnétique à pression constante dépend du champ magnétique H et de la température T . Elle peut s'écrire comme la somme des contributions magnétique (ΔS_M), de réseau (ΔS_R) et électronique (ΔS_E) [6] :

$$S(T, H) = S_M(T, H)_P + S_R(T)_P + S_E(T)_P \quad (I.1)$$

Lorsqu'on effectue une variation du champ de H_0 à H_1 ($H_1 > H_0$) de manière adiabatique et réversible (c'est-à-dire quand l'entropie totale du système reste constante), le système subit une élévation de la température et une diminution de l'entropie magnétique ΔS_M . Cette élévation ΔT_{ad} peut être évaluée comme la différence isentropique des courbes $S(T)$ à H_0 et H_1 représentées sur la figure ci-dessous (Figure I.1). La différence entre les courbes entropiques à H_0 et H_1 à une température donnée correspond à la variation de l'entropie magnétique ΔS_M .

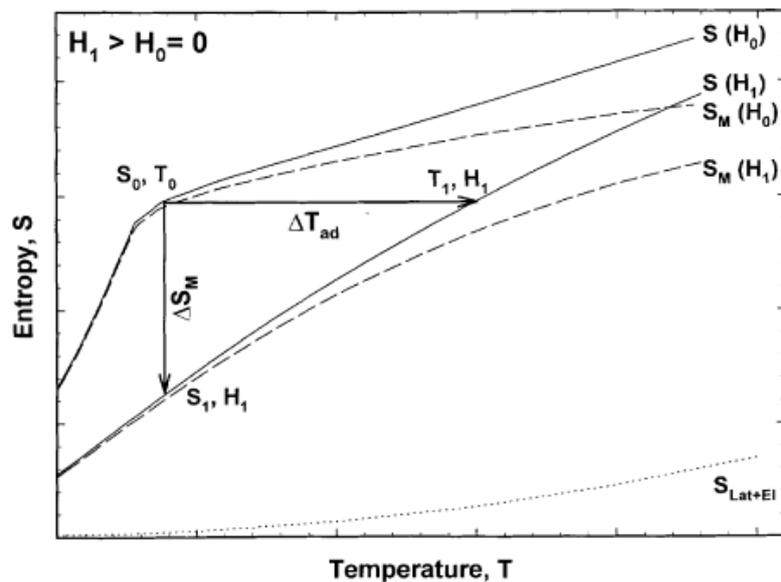


Figure I.1 - Exemple de courbes d'entropie en fonction de la température d'après [7]

La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et la variation de l'entropie magnétique ΔS_M représentent ainsi les deux grandeurs physiques permettant de quantifier l'effet magnétocalorique.

La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et la variation de l'entropie magnétique ΔS_M sont déterminées à partir de mesures physiques : mesures d'aimantation et/ou mesures de chaleur spécifique. Les relations thermodynamiques qui les lient entre elles sont décrites dans les paragraphes suivants.

I.3.1 Variation d'entropie magnétique ΔS_M et aimantation M

Les propriétés thermodynamiques d'un système, où T et P sont imposées, sont décrites par l'énergie libre de Gibbs G. Pour un système magnétique, elle est définie à pression constante par une fonction de la température T, de la pression P et du champ H [6] :

$$G = U - TS + PV - MH \quad (I.2)$$

U est l'énergie interne du système, S l'entropie et M l'aimantation. Sa dérivée totale s'écrit :

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (I.3)$$

Les paramètres internes de l'énergie libre de Gibbs que sont l'entropie S, l'aimantation M et le volume V conjugués aux variables extérieures T, P et H sont exprimés dans les équations suivantes :

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (I.4)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (I.5)$$

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

Si l'aimantation M est choisie à la place du champ magnétique H comme variable externe alors :

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

On obtient alors l'une des relations de Maxwell [6] qui relie la variation d'entropie magnétique ΔS_M à l'aimantation M , au champ magnétique H et à la température T :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (I.8)$$

Pour une transformation adiabatique, cette relation devient par intégration entre deux valeurs de champs (H_1 et H_2) :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (I.9)$$

L'équation (I.9) montre que la variation de l'entropie magnétique $\Delta S_M(T, \Delta H)$ est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et à la variation du champ magnétique. Si le champ magnétique varie entre 0 et H , alors l'équation (I.9) s'écrit :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (I.10)$$

La variation d'entropie magnétique peut ainsi être déterminée expérimentalement après intégration des isothermes d'aimantation.

I.3.2 Variations ΔS_M , ΔT_{ad} et chaleur spécifique C_p

La chaleur spécifique d'un matériau est définie comme la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever sa température d'un degré. A pression constante on peut écrire :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (I.11)$$

D'après le second principe de la thermodynamique, pour toute transformation réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{I.12})$$

On peut donc écrire :

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT + S_0 \quad (\text{I.13})$$

Après avoir effectué des mesures de chaleur spécifique sous deux champs H_0 et H_1 (avec $H_0 < H_1$) et à l'aide des courbes d'entropie en fonction de la température obtenues on détermine ΔS_M à l'aide la formule suivante [8] :

$$\Delta S_M = \int_0^T \left(\frac{C_p(T, H_1) - C_p(T, H_0)}{T} \right) dT \quad (\text{I.14})$$

Ou encore :

$$\Delta S (\Delta H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T) \quad (\text{I.15})$$

ΔT_{ad} , quant à lui, est obtenu à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta T_{ad} (\Delta H, T) = T(H_1, S) - T(H_0, S) \quad (\text{I.16})$$

Les mesures de chaleur spécifique sont plus longues et plus difficiles à mettre en œuvre que les mesures d'aimantation en fonction du champ. Pour ces raisons, les mesures de ΔT_{ad} sont moins fréquentes dans la littérature et sont en général effectuées après que la détermination de $\Delta S_M(T)$ par mesures magnétiques ait révélé des propriétés magnétocaloriques intéressantes.

I.4 De l'effet magnétocalorique à la réfrigération magnétique

Basée sur l'effet magnétocalorique, la réfrigération magnétique est une technologie moins polluante que la réfrigération classique (absence des gaz nocifs, meilleur rendement énergétique). Elle est toutefois comparable au système classique dans son fonctionnement. En effet, le cycle « compression/décompression » du fluide frigorigène dans un réfrigérateur traditionnel, est remplacé dans ce nouveau système par un cycle « aimantation/désaimantation » du matériau magnétofrigorifère (Figure I.2).

Le principe de la réfrigération magnétique se décompose en quatre étapes :

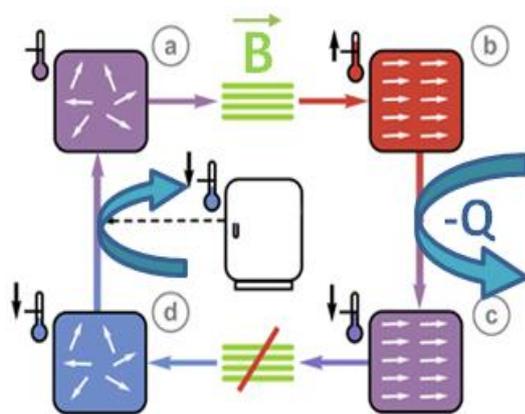


Figure I.2 – Principe de la réfrigération magnétique d'après [9]

a- le matériau magnétofrigorifère est dans un état désordonné à une température initiale T_i ,

b- l'application d'un champ magnétique entraîne sa mise en ordre accompagnée par l'élévation de sa température,

c- cet excédent de température est évacué par un fluide frigorigère,

d- l'annulation du champ : désordonne le matériau et provoque la chute de sa température.

Le froid généré est ensuite récupéré par le réfrigérateur pour refroidir et le matériau magnétofrigorifère retourne à son état initial à la température T_i .

L'optimisation d'un tel système de réfrigération passe donc par l'étude de trois problématiques :

- Le cycle thermodynamique
- La source de champ magnétique
- Le matériau magnétofrigorifère

I.4.1 Les cycles thermodynamiques

Ils existent différents cycles thermodynamiques envisagés pour la réfrigération magnétique : le cycle d'Ericsson, le cycle de Brayton et récemment le cycle AMR.

a. Cycle d'Ericsson

Le cycle d'Ericsson (Figure I.3) est constitué de deux isothermes et deux isochamps [10] et nécessite un régénérateur thermique pour son fonctionnement (accumulant la chaleur du fluide chaud et réchauffant le fluide froid).

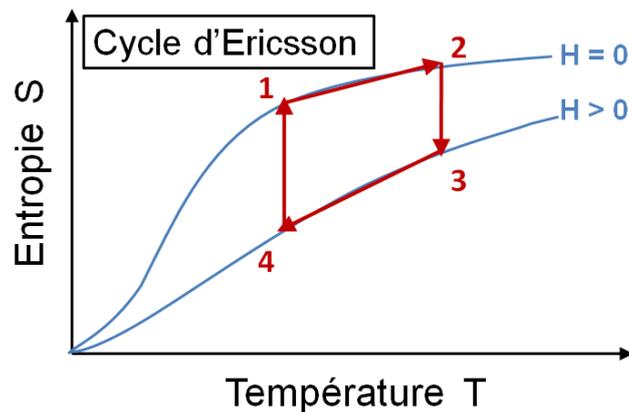


Figure I.3 – Cycle d'Ericsson

Lors du processus isochamp (1-2), le matériau absorbe la chaleur stockée dans le régénérateur lors du processus isochamp (3-4). Pendant le processus isotherme (2-3), le matériau est aimanté et transfère sa chaleur au régénérateur. Lors du deuxième processus isochamp (3-4), le matériau perd de la chaleur au profit de (1-2). Au cours de sa désaimantation (4-1), le matériau va réabsorber la chaleur du régénérateur pour garder le processus isotherme.

b. Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton est l'un des cycles les plus basiques de la réfrigération.

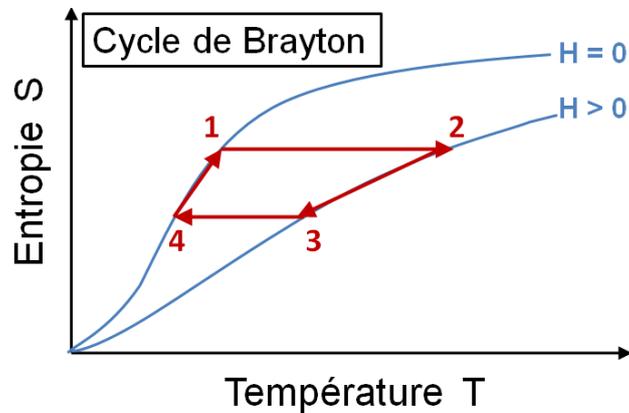


Figure I.4 – Cycle de Brayton

Le mécanisme du cycle, représenté sur la Figure I.4, repose sur deux isochoamps et deux courbes isentropiques [10]. Lorsque le matériau réfrigérant est soumis adiabatiquement à un champ magnétique (1-2) ; son entropie totale reste constante pendant que sa température augmente. La chaleur du matériau est ensuite évacuée (2-3). Par désaimantation adiabatique, le matériau refroidit (3-4). Dans la dernière étape (4-1), la chaleur peut être absorbée par la source chaude conduisant à un refroidissement supplémentaire du système.

c. Cycle AMR

Le cycle AMR (Active Magnetic Regenerator ou Régénérateur Magnétique Actif en français), est le cycle le plus prometteur pour les applications au voisinage de l'ambiante et celui utilisé dans les démonstrateurs actuels. Dans les cycles décrits précédemment, le rôle de régénérateur est assuré par un fluide circulant de la source chaude à la source froide et ayant un gradient de température stable pour assurer l'effet de régénération. Ici, le matériau en plus d'être réfrigérant assure le rôle de régénérateur du fluide caloporteur.

Le cycle AMR se décompose en quatre étapes (Figure I.5), deux adiabatiques (aimantation/désaimantation) et deux isochoamps (écoulement du fluide caloporteur assurant les échanges de chaleur entre la zone froide et la zone chaude) :

- l'aimantation du réfrigérant, lors d'un processus adiabatique, conduit à une élévation de température du matériau de ΔT_{ad} ;

- le fluide caloporteur s'écoulant de la zone froide vers la zone chaude, pénètre dans le matériau réfrigérant à « Tcold » et se réchauffe au contact du matériau tandis que la température du réfrigérant redescend à sa température initiale ;
- la désaimantation adiabatique du réfrigérant conduit à l'abaissement de sa température de ΔT_{ad} ;
- le fluide s'écoule de la zone chaude vers la zone froide. Au contact du matériau régénérateur, le fluide lui cède une quantité de chaleur et en ressort refroidit.

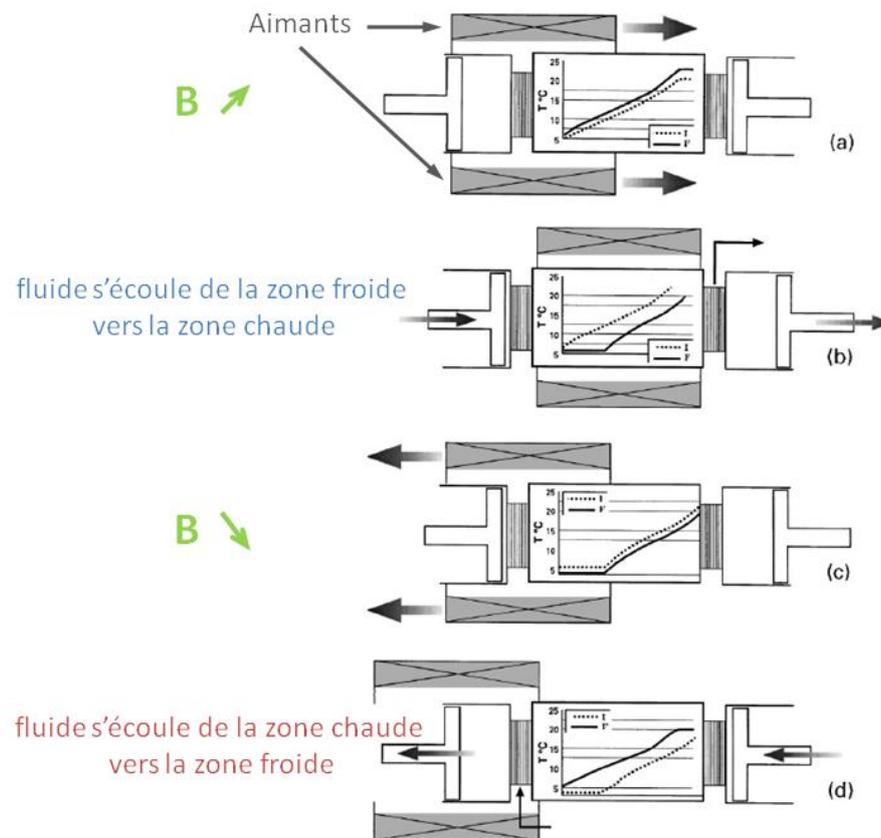


Figure I.5 - Cycle AMR d'après [7]

I.4.2 Les sources de champ

Pour que cette technologie soit viable pour des applications domestiques, le champ magnétique doit être obtenu à partir d'aimants permanents. Les aimants permanents à base de NdFeB permettent, dans certaines configurations, d'atteindre des champs d'environ 2 à 3 Tesla (Figure I.6). En effet à l'aide de montages basés sur la structure d'Halbach (Figure I.6), des champs magnétiques uniformes allant jusqu'à 3 Tesla peuvent être atteints mais avec un entrefer réduit [11, 12].

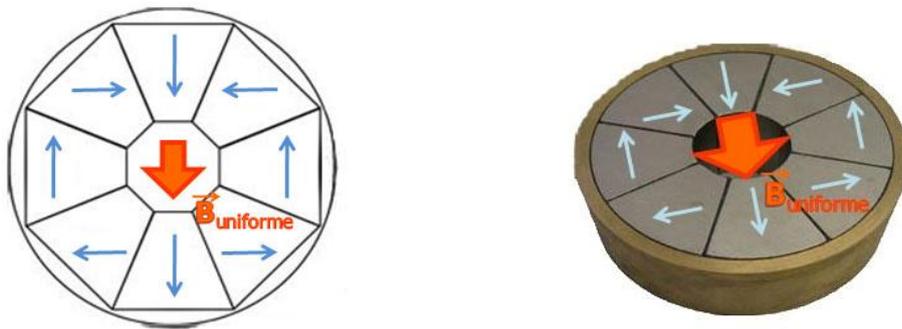


Figure I.6 - Arrangement d'aimants NdFeB selon Halbach

Récemment, l'étude théorique d'un système de réfrigération magnétique rotatif a démontré la faisabilité de la réfrigération magnétique à l'ambiante utilisant des aimants permanents comme source de champ. Cette machine peut produire une puissance frigorifique de 120 W proche des réfrigérateurs classiques.

Pour les applications industrielles, d'autres sources de champ peuvent être envisagées tels que les aimants supraconducteurs. Les champs générés sont très intenses et peuvent atteindre des valeurs dépassant 8 Tesla. Leur utilisation nécessite toutefois un système de refroidissement à l'hélium liquide encombrant et coûteux, les réservant ainsi aux installations industrielles.

I.4.3 Les matériaux magnétocaloriques

Le gadolinium est le matériau de référence pour la réfrigération magnétique à température ambiante [6, 7, 13, 14]. C'est le premier matériau qui a permis de valider le principe de la réfrigération magnétique à l'ambiante, et il est d'ailleurs toujours utilisé pour tester les prototypes. Avec une température de Curie, proche de la température ambiante (293 K) et un grand effet magnétocalorique de $81,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ (pour $\Delta H = 5\text{T}$) [6, 15, 16], il est le seul élément magnétique à pouvoir être utilisé à l'état pur. Cependant, son prix prohibitif (jusqu'à 3500 €/kg) et ses réserves limitées l'écartent des matériaux magnétoréfrigérants possibles pour des applications « grand public ». Il est donc important de trouver un autre matériau magnétocalorique.

Pour les applications de la réfrigération magnétique autour de l'ambiante, ce matériau doit répondre à deux critères :

- une variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ élevée, liée au moment magnétique du matériau
- et une variation de température ΔT_{ad} élevée correspondant à une faible capacité calorifique.

Ces deux paramètres sont étroitement liés à la nature de la transition magnétique selon qu'elle est du premier ordre ou du second ordre.

Les matériaux dits « du premier ordre », c'est-à-dire possédant une transition de phase du premier ordre, présentent de fortes variations de l'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ et de la température ΔT_{ad} mais sur un faible domaine de température δT_{FWHM} . C'est dans cette famille que l'on retrouve les matériaux à effet magnétocalorique géant. Toutefois, l'irréversibilité de ces systèmes et leur cinétique lente peuvent entraîner des artefacts de mesures. En effet, la relation de Maxwell (équation I.8) ne peut être utilisée que dans le cas d'un système à l'équilibre, son application hors équilibre peut conduire à des surestimations de ΔS_M [17, 18]. De plus, ces matériaux peuvent présenter quelques inconvénients comme un vieillissement précoce dû aux modifications structurales accompagnant généralement ces transitions. Enfin, les pertes par hystérèse ainsi que les cinétiques assez lentes de ces transitions pourraient réduire l'efficacité des matériaux à effet magnétocalorique géant dans les systèmes de réfrigération à cycle rapide [16].

Les matériaux du second ordre possèdent de plus faibles amplitudes de $\Delta S_M(T)$ et ΔT_{ad} mais leurs effets s'étendent sur une plus large plage de température δT_{FWHM} (Figure I.7) et

sont exempts de phénomènes pénalisants tels que l'hystérèse, la cinétique lente et les modifications structurales.

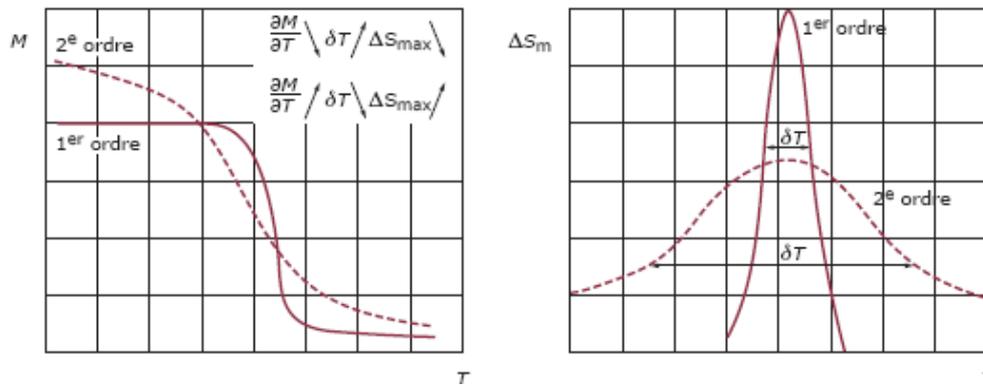


Figure I.7 - Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique associées d'après [19]

Dans cette recherche du matériau magnétocalorique idéal, les études se sont concentrées autour des constituants les plus populaires : le gadolinium et le manganèse.

a. Matériaux à base de terres rares (R)

- *Les alliages RCo₂*

Les alliages RCo₂ sont tous ferromagnétiques mais diffèrent par la nature de leur transition. On distingue ainsi une transition du premier ordre entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique pour les R = Dy, Ho et Er ; alors que pour les autres, la transition est du second ordre. Par exemple, DyCo₂ a un effet magnétocalorique de 128 mJ.cm⁻³.K⁻¹ (pour un ΔH = 5T) à 146 K [16].

- *Les alliages Gd₅(Ge_{1-x}Si_x)₄*

La réfrigération autour de l'ambiante a connu un regain d'intérêt depuis la découverte en 1997 d'un effet magnétocalorique géant dans ces alliages.

La particularité des alliages Gd₅(Ge_{1-x}Si_x)₄ réside dans leur diagramme de phases qui se distingue par des changements de structures et de nature des transitions magnétiques avec la substitution du germanium par du silicium (Figure I.8). A basse température, Gd₅(Ge_{1-x}Si_x)₄ a une structure orthorhombique et est ferromagnétique. Ce n'est que pour les plus hautes

températures que des différences de structure cristallographique sont observées selon les valeurs de x [16].

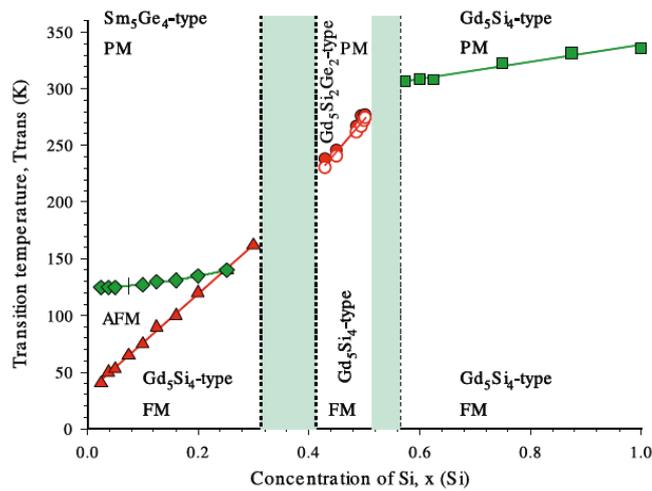


Figure 1.8 - Diagramme de phases magnétiques de $Gd_5(Ge_{1-x}Si)_4$ [16]

Ainsi pour $x > 0,56$, la structure orthorhombique est stable et on observe une transition magnétique du second ordre avec une température de Curie entre 300 et 330 K. L'effet magnétocalorique est du même ordre de grandeur que celui du gadolinium.

Pour $0,52 > x > 0,42$, on observe un changement structural d'une phase orthorhombique vers une phase monoclinique coïncidant avec la transition magnétique. Cette transition magnétostructurale du premier ordre se traduit par un effet magnétocalorique géant, de l'ordre de $140 \text{ mJ.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ (pour un $\Delta H = 5\text{T}$) pour $Gd_5Ge_2Si_2$.

Pour $x < 0,3$, les alliages sont de structure orthorhombique mais avec un arrangement atomique différent et un volume plus grand. On observe deux transitions magnétiques : du second ordre avec une température de Néel autour de 130 K, et une transition du premier ordre avec une température de Curie en dessous de 120 K, température à laquelle on observe aussi un effet magnétocalorique géant.

Ces alliages, mis à part un effet magnétocalorique géant, ont l'avantage d'avoir une température de travail ajustable avec la composition. Cependant, leur fabrication est délicate (haute pureté des éléments de départ) et nécessite des matériaux coûteux (germanium plus cher que le gadolinium). A cela s'ajoute les inconvénients des matériaux avec des transitions du premier ordre : une cinétique lente, des hystérèses thermiques et magnétiques, et un possible vieillissement prématuré du matériau.

b. Matériaux à base de manganèse

Bien qu'il soit plus faible que ceux des terres rares, le moment magnétique porté par le manganèse est en général le plus grand que l'on puisse trouver dans les composés intermétalliques à base de métaux de transition. De plus, les composés à base de manganèse présentent des températures de transitions magnétiques souvent proches de la température ambiante. Pour ces raisons, les composés intermétalliques à base de manganèse sont particulièrement étudiés.

- *Les alliages MnAs et Mn(As_{1-x}Sb_x)*

MnAs présente une transition magnétostructurale du premier ordre à une température de Curie de 318 K [20]. La structure type MnP orthorhombique de l'état paramagnétique se transforme en structure type NiAs hexagonale dans l'état ferromagnétique. Il fait partie des matériaux à effet magnéto-calorique géant avec une variation d'entropie magnétique de 218 mJ.cm⁻³.K⁻¹ (pour un $\Delta H = 5T$) mais présente une grande hystérèse thermique de 6,5 K .

La substitution de l'arsenic par de l'antimoine (au-delà de 0,1), illustrée par la Figure I.9, permet de stabiliser la structure NiAs de Mn(As_{1-x}Sb_x) et de moduler la température de Curie [20]. La transition magnétique, auparavant du premier ordre, est du second ordre ; ce qui a pour conséquence d'amoinrir l'effet magnéto-calorique géant.

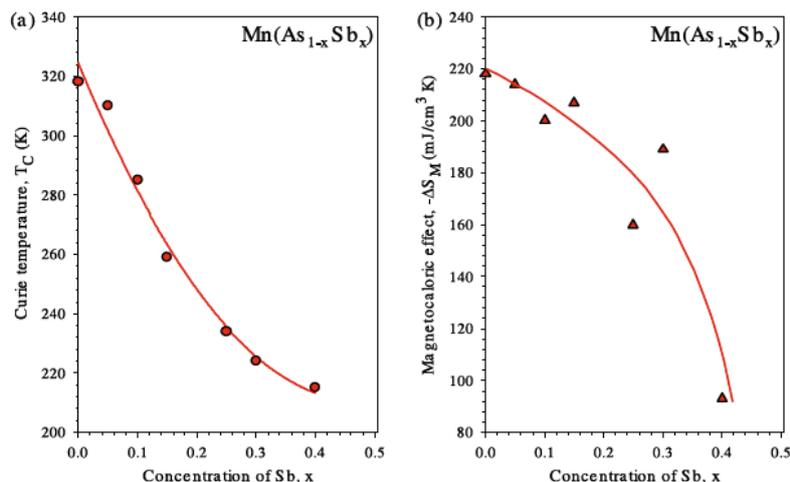


Figure I.9 - Variation de la température de Curie (a) et la variation d'entropie magnétique ($\Delta H = 5 T$) (b) en fonction de l'insertion de Sb dans Mn(As_{1-x}Sb_x) [16]

Du point de vue économique, MnAs et Mn(As_{1-x}Sb_x) sont constitués d'éléments peu chers mais sont délicats à fabriquer compte tenu de la haute toxicité de l'arsenic et de

l'antimoine. Entre autres, l'utilisation de ces éléments hautement toxiques n'est pas favorable pour un appareil « grand public ».

- ***Les alliages MnFe(P_{1-x}As_x)***

En 2002, Tegus *et al.* [21] ont découvert un effet magnétocalorique géant de 132 mJ.cm⁻³.K⁻¹ (pour un ΔH = 5T) dans l'alliage MnFeP_{0,45}As_{0,55} pour une température d'ordre de 307 K.

Les alliages MnFe(P_{1-x}As_x) ont une transition magnétique du premier ordre. L'hystérèse thermique est faible, inférieure à 1 K pour 0,25 ≤ x ≤ 0,65 et la température de Curie augmente avec la concentration en arsenic.

L'effet magnétocalorique géant, la faible hystérèse thermique et le bas coût des matières premières rendent MnFe(P_{1-x}As_x) très intéressant. Cependant, la toxicité de ses éléments, présents dans MnAs et Mn(As_{1-x}Sb_x), l'empêche d'être un matériau potentiel pour la réfrigération magnétique domestique.

- ***Les alliages d'Heusler Ni-Mn-Ga***

La composition idéale des alliages d'Heusler est 2:1:1 soit Ni₂MnGa, cependant la stoechiométrie réelle peut varier quelque peu de celle-ci. Cet alliage présente deux transitions :

- une transition magnétique d'ordre 2 entre un état paramagnétique et un état ferromagnétique entre 315 K et 380 K,
- une transition structurale d'ordre 1, d'une structure cubique vers une structure quadratique entre 175 K et 220 K.

Ces températures de transitions peuvent être ajustées en influant sur les concentrations en nickel, manganèse et gallium. Magnétocaloriquement, ces deux transitions se traduisent par deux variations d'entropie magnétique qui ont la particularité d'être de signe opposé.

L'effet magnétocalorique géant est observé autour de la température de Curie, par exemple, Ni_{54,8}Mn_{20,2}Ga_{25,0} présente à 351 K un effet magnétocalorique de l'ordre de 121 mJ.cm⁻³.K⁻¹ pour un ΔH = 1,8T [22]. Compte tenu de ces bonnes performances, les alliages Ni-Mn-Ga conviendraient pour la réfrigération magnétique comme régénérateur pour des températures de fonctionnement entre 300 et 350 K [16]. Cependant les inconvénients liés aux transitions du premier ordre limitent l'utilisation de ces alliages : une hystérèse thermique de l'ordre de 7 K, une largeur à mi-hauteur très limitée, etc.

c. Les alliages $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ et $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)\text{H}_y$

Les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Al}$) cristallisent dans une structure type NaZn_{13} cubique et peuvent présenter des distorsions tétraogonales pour certaines compositions. Les alliages $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ sont ferromagnétiques et présentent une transition métamagnétique du premier ordre accompagnée d'une variation de volume de 1,5 % [23].

En 2001, un effet magnétocalorique géant a été signalé par Hu *et al.* [24] dans les alliages $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Pour $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$, l'effet magnétocalorique a une amplitude de $140 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ (pour un $\Delta H = 5\text{T}$) autour de 208 K. La température de transition peut être élevée en augmentant la concentration en silicium mais cela diminue en contre partie l'effet magnétocalorique. Ainsi, $\text{LaFe}_{10,4}\text{Si}_{2,6}$ a une température de Curie de 243 K mais l'amplitude de sa variation d'entropie magnétique est six fois plus faible que celle mesurée pour $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ (pour un $\Delta H = 2\text{T}$).

Une autre des solutions pour augmenter la température de transition est l'addition de petits éléments interstitiels, comme l'hydrogène ou le carbone, en induisant un effet magnétovolumique.

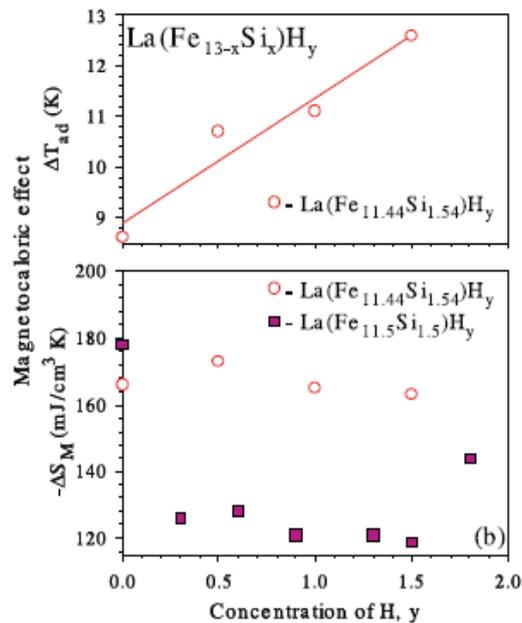


Figure I.10 - Variation de la température adiabatique T_{ad} (figure du haut) et de l'entropie magnétique $-\Delta S_m$ (figure du bas) en fonction de la concentration en hydrogène [16]

L'addition d'hydrogène dans $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)\text{H}_y$ (Figure I.10), contrairement à celle de carbone, dégrade peu l'effet magnétocalorique : la variation d'entropie magnétique décroît légèrement et la variation de température adiabatique augmente [25]. Par exemple,

La($\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$) $\text{H}_{1,0}$ transite à 274 K avec un ΔT_{ad} de 11,1 K et une variation d'entropie magnétique de $165 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ (pour un $\Delta H = 5 \text{ T}$) [26].

La Figure I.11 résume les propriétés magnétocaloriques ($-\Delta S_{\text{M}}$ et ΔT_{ad}) des différents matériaux cités ci-dessus.

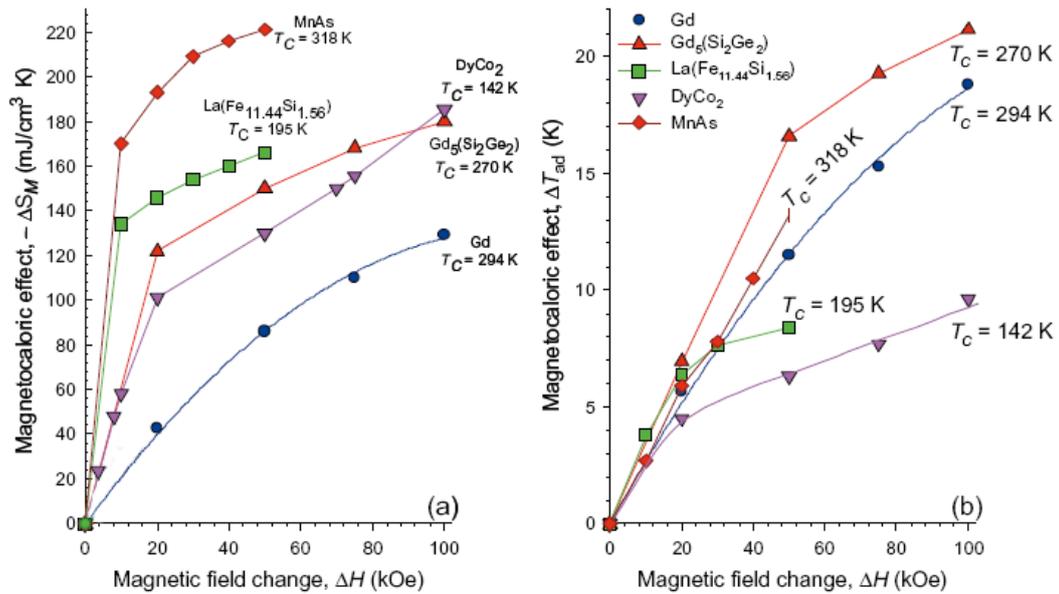


Figure I.11 - Récapitulatif des propriétés magnétocaloriques des principaux matériaux connus [16]

On remarque distinctement que les matériaux du premier ordre (MnAs , $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2\dots$) ont des valeurs très élevées de la variation maximale d'entropie magnétique ΔS_{M} et, dans la moindre mesure, de la variation de température adiabatique ΔT_{ad} par rapport à ceux du second ordre (DyCo_2 , Gd).

I.4.4 Evaluation des matériaux magnétocaloriques

La variation maximale d'entropie magnétique ΔS_M et la variation de température adiabatique ΔT_{ad} sont deux critères importants pour juger des propriétés magnétocaloriques d'un matériau. Cependant, la comparaison indépendante de ΔS_M et ΔT_{ad} ne permet pas d'obtenir une estimation complète des performances magnétocaloriques des matériaux. Deux autres valeurs caractéristiques, prenant en compte à la fois ΔS_M et ΔT , permettent d'évaluer plus précisément et de comparer les matériaux réfrigérants : la capacité de réfrigération et le pouvoir de refroidissement relatif [6, 16].

La capacité de réfrigération q est la quantité de chaleur qui peut être transmise pendant un cycle thermodynamique, prenant en compte la forme et la largeur du pic de $\Delta S_M(T)$. C'est un meilleur critère pour l'évaluation de l'intérêt technologique d'un matériau. En intégrant la courbe de variation d'entropie entre deux températures encadrant le maximum de la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ (généralement à des températures à ± 30 K de la température de transition), on obtient la capacité de réfrigération q :

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (I.17)$$

Lorsque l'on considère ce critère, la différence de performance entre les matériaux à transition du premier ordre et du second ordre est nettement réduite.

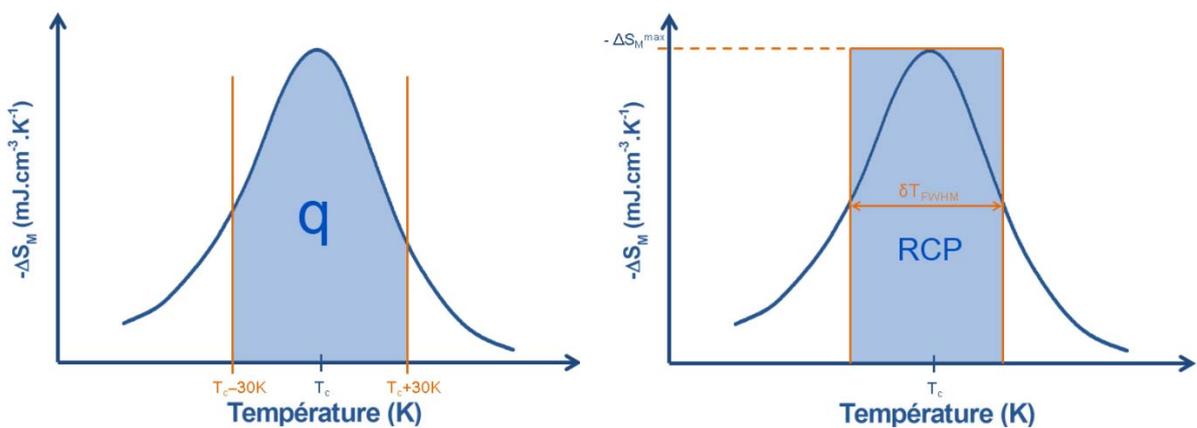


Figure I.12 - Représentations graphiques de la capacité de réfrigération q et du pouvoir de refroidissement relatif RCP

La deuxième valeur pertinente est le pouvoir de refroidissement relatif ou RCP (Relative Cooling Power) qui peut être calculé soit à partir de ΔS_M , on a alors RCP(S) ; soit à partir de ΔT_{ad} , avec RCP(T).

RCP (S) correspond au produit de la variation d'entropie maximale de $\Delta S_M(T)$ par sa largeur à mi-hauteur δT_{FWHM} :

$$RCP (S) = -\Delta S_M^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (I.18)$$

De la même façon, RCP (T) correspond au produit de la variation de température adiabatique maximale de $\Delta T_{ad}(T)$ par sa largeur à mi-hauteur δT_{FWHM} :

$$RCP (T) = \Delta T_{ad}^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (I.19)$$

La capacité de réfrigération q et le pouvoir de refroidissement relatif RCP représentent la capacité de réfrigération au sens large, les valeurs de RCP obtenues sont généralement égales à 4/3 des valeurs de q pour des réponses magnétocaloriques classiques (Figure I.12).

En résumé, le futur matériau magnétoréfrigérant doit avoir un fort effet magnétocalorique ; ce phénomène est proportionnel au moment magnétique, mais aussi à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température qui est plus grande pour une transition du premier ordre.

Dans la perspective de la mise en application, d'autres critères sont à prendre en compte :

- un effet magnétocalorique couvrant une large gamme de température,
- une faible capacité calorifique massique et une grande conductivité thermique pour optimiser les échanges thermiques,
- une grande résistance électrique pour limiter les pertes par courant de Foucault,
- l'absence d'hystérèse magnétique pour l'efficacité du processus d'aimantation,
- l'absence d'hystérèse thermique pour la réversibilité du cycle thermodynamique,
- des matières premières peu coûteuses et non toxiques,
- des matériaux simples à mettre en forme,
- des matériaux résistants à la corrosion.

Ainsi, les matériaux intéressants pour la réfrigération magnétique sont principalement des intermétalliques à base de terre rare et/ou à base d'élément de transition 3d. Le défaut

récurrent de tous ces matériaux est la faible étendue de leur domaine de travail. Du point de vue applicatif, ce critère est tout aussi important qu'un fort effet magnétocalorique, ainsi dans le but de pallier à ce défaut, plusieurs solutions sont envisageables :

- la réalisation de matériaux composites, permettant d'élargir artificiellement le domaine de température de travail ;
- ou l'utilisation d'un matériau à transition multiple, exploitant l'effet magnétocalorique généré par ces transitions sur une large plage de température.

Dans le cadre de ma thèse sur « les nouveaux matériaux magnéto-refrigérants à large zone de travail », nous avons examiné ces deux aspects. Dans un premier temps, avec la synthèse d'une solution solide à base de terre rare avec les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ afin de réaliser un composite. Dans un second temps, la recherche de nouveaux matériaux à transitions multiples à base de manganèse, avec les composés dérivés de Mn_3GaC et Mn_3Sn_2 présentant la particularité de posséder divers types de transitions magnétiques. Dans cette partie, la solution solide $MnCoGe_{1-x}Sn_x$ (non étudié au début de nos travaux) devait être étudiée. Toutefois au cours de notre étude, Hamer *et al.* ont publié un article sur cette même solution solide, par conséquent, nous avons décidé de ne pas présenter ces résultats [27].

La mise en forme de ces nouveaux matériaux et leur résistance à la corrosion sont deux autres points clés pour leur utilisation à l'échelle industrielle, ainsi une étude préliminaire concernant ces deux autres aspects a également été réalisée.

Références bibliographiques

- [1] E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.*, 13 (1881) 141.
- [2] P. Debye, *Ann. Phys.*, 81 (1926) 1154.
- [3] W.F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 1864.
- [4] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 3673-3680.
- [5] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, *Int. J. Refrig.*, 31 (2008) 945-961.
- [6] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect And Its Applications*, Institute of Physics Publishing, 2003.
- [7] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 (1999) 44-56.
- [8] V.K. Pecharsky, J.K.A. Gschneidner, *J. Appl. Phys.*, 86 (1999) 565-575.
- [9] Talbott, *For Refrigeration Problems, a Magnetically Attractive Solution*, NIST, 2009.
- [10] A. Kitanovski, P.W. Egolf, *Int. J. Refrig.*, 29 (2006) 3-21.
- [11] K. Halbach, *Nucl. Instrum. Methods*, 169 (1980) 1-10.
- [12] J.C. Mallinson, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-9 (1973) 678-682.
- [13] J.K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, *Annual Review of Materials Science*, 30 (2000) 387-429.
- [14] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A.O. Pecharsky, A.M. Tishin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 64 (2001) 144406.
- [15] Q. Recour, T. Mazet, B. Malaman, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 185002.
- [16] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, *Reports on Progress in Physics*, 68 (2005) 1479-1539.
- [17] J.S. Amaral, V.S. Amaral, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 042506.
- [18] G.J. Liu, J.R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu, B.G. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 032507.
- [19] A. Lebouc, J.-M. Fournier, J.-P. Yonnet, F. Allab, *Réfrigération magnétique, Techniques de l'ingénieur*, 2005
- [20] H. Wada, Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3302-3304.

- [21] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Nature*, 415 (2002) 150-152.
- [22] F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici, E.A. Franceschi, M. Napoletano, A. Paoluzi, L. Pareti, M. Solzi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 (2004) 2111-2112.
- [23] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, Y. Iijima, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 653-655.
- [24] F.-x. Hu, B.-g. Shen, J.-r. Sun, Z.-h. Cheng, G.-h. Rao, X.-x. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 3675-3677.
- [25] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 67 (2003) 104416.
- [26] S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita, K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 2429-2431.
- [27] J.B.A. Hamer, R. Daou, S. Özcan, N.D. Mathur, D.J. Fray, K.G. Sandeman, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (2009) 3535-3540.

Chapitre II - Méthodes expérimentales et traitements des données

II.1 Méthodes de synthèse

Tous les composés étudiés au cours de ce travail ont été préparés à partir du mélange de leurs constituants :

- gallium (pureté 99,999%), gadolinium et terbium (pureté $\geq 99,99\%$) utilisés sous forme de lingots
- germanium (pureté 99,999%) et chrome (pureté 99,99%) à l'état massif ou broyés
- indium et étain (pureté 99,99%) sous forme de grenaille
- aluminium, manganèse, fer, cobalt, nickel et zinc (pureté 99,99%) sous forme de poudre
- carbone (pureté $> 99,9\%$) sous forme de paillettes de graphite.

Deux méthodes d'élaboration ont été mises en œuvre : le frittage des différents éléments sous atmosphère d'argon et la fusion haute fréquence.

II.1.1 Synthèse par frittage

La majorité des échantillons polycristallins étudiés au cours de ce travail a été synthétisée par frittage d'un mélange de poudres. Ce mélange des constituants est compacté puis placé dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon (200-400 mm Hg). Après un premier traitement thermique propre à chaque alliage, les échantillons sont broyés, pastillés puis recuits. Plusieurs recuits, avec broyage intermédiaire, sont parfois nécessaires pour assurer une parfaite homogénéisation. Enfin, les ampoules sont trempées à l'eau.

II.1.2 Fusion haute fréquence

L'autre technique utilisée pour la préparation des alliages est la fusion par induction magnétique à haute fréquence. Cette technique consiste à placer les différents éléments constitutifs (en quantité stœchiométrique) dans un creuset de semi-lévitiation en cuivre refroidi.

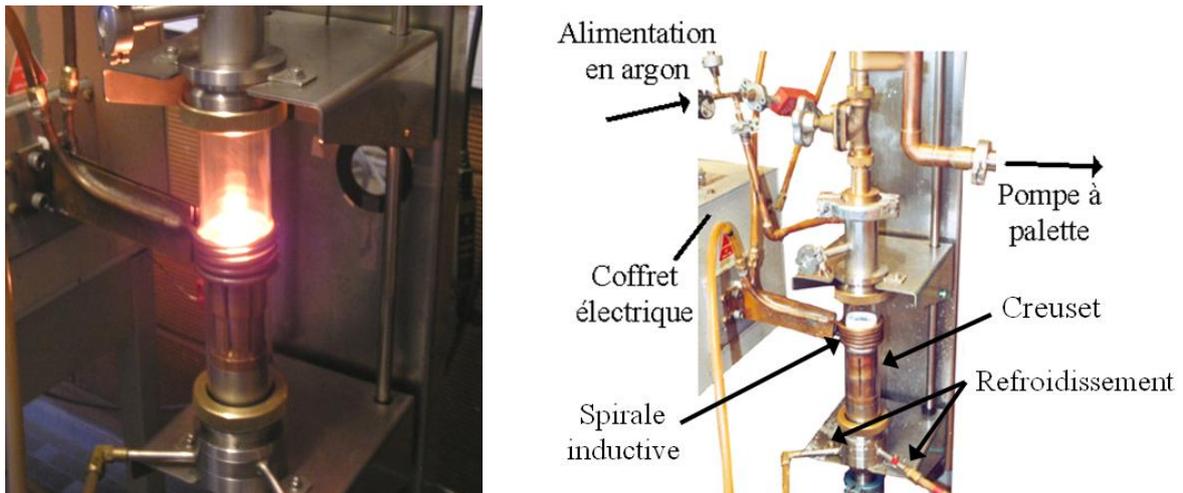
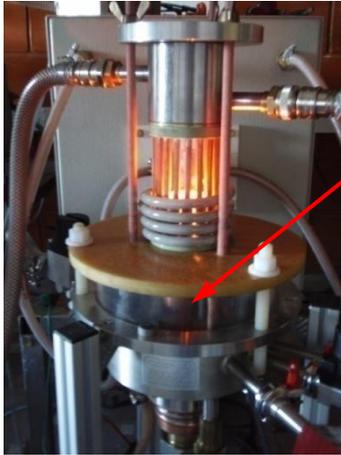


Photo II.1 - Four à induction

Les constituants métalliques et conducteurs sont, sous l'action d'un champ d'induction à haute fréquence, le siège de courants de Foucault qui les portent à leur température de fusion. Le champ d'induction est produit par des spires tubulaires en cuivre parcourues par un courant électrique alternatif de haute fréquence permettant de générer des champs magnétiques variables à travers le creuset, ce système ainsi que le creuset cylindrique sont refroidis à l'eau. La forme étudiée des secteurs du creuset permet au gradient de champ magnétique de produire des forces électromagnétiques qui diminuent le contact avec le creuset et permet d'éviter toute pollution de l'échantillon [1]. La fusion est réalisée sous atmosphère d'argon (800 mm Hg) après plusieurs balayages vide-argon afin de limiter la formation d'oxyde lors de la fusion.

Un deuxième four à haute fréquence (Photo II.2) disposant d'un système de coulée dans une lingotière de cuivre de diamètre variable a également été utilisé pour des synthèses en plus grande quantité et l'élaboration des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ sous forme de barre.



Système de coulée (lingotière)



Photo II.2 - Four à induction muni d'une lingotière

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Diffraction des rayons X

Pour contrôler la nature et la pureté des produits de synthèse, des diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide du diffractomètre Philips X'pert Pro.



Photo II.3 - Diffractomètre Philips X'pert Pro

Il est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$) et fournit des diffractogrammes de bonne qualité qui ont été traités par méthode Rietveld [2] à l'aide du programme FULLPROF [3].

II.2.2 Analyse à la microsonde électronique

La composition des échantillons polycristallins a été vérifiée au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de l'Université Henri Poincaré de Nancy sur une microsonde électronique de Castaing (Cameca SX100) munie de spectromètres à sélection de longueur d'onde (WDS).



Photo II.4 - Microsonde CAMECA SX100

Les échantillons sont enrobés dans une résine polymérisant à froid, avec des témoins, polis à l'aide de pâte de diamant de granulométrie $1 \mu\text{m}$ (polissage dit 'miroir') et métallisés au carbone. Les standards sont en général des alliages binaires ou ternaires de composition bien définie, choisis de manière à ce que les effets de matrice et les déplacements chimiques des éléments soient les plus proches possibles de ceux de l'échantillon dont on souhaite connaître la composition précise.

La tension d'analyse pour chaque élément est comprise entre trois et huit fois la valeur du seuil du niveau émetteur envisagé ($K\alpha$, $L\alpha$, ...). Les mesures sont corrigées de l'absorption des autres éléments à l'aide d'un programme de correction ZAF (mode calcul PAP [4]).

II.2.3 Analyse de surface au microscope électronique à balayage (MEB)

Les images à fort grossissement de la surface de certains alliages ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30, avec des tensions d'accélération de 7 à 20 kV (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de Nancy). Une préparation métallographique suivie d'un dépôt d'une mince couche de carbone est nécessaire pour évacuer les charges induites lors de l'observation. Les analyses qualitatives et semi-quantitatives ont nécessité l'utilisation d'un spectromètre EDS, type KEVEX.



Photo II.5 - MEB PHILIPS XL30 et MEB FEG HITACHI S-4800

L'observation de matériaux plus fragiles, notamment des feuillets de carbones présents dans des terres rares, a été réalisée à l'aide d'un MEB à émission de champ Hitachi S-4800 "semi in-lens" (optimisé pour la haute résolution à basse tension et à haute tension), utilisant un spectromètre EDS, type Noran vantage.

Les différents MEB utilisés sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires (Secondary Electrons ou SE) pour observer la topographie des échantillons et rétrodiffusés (Back Scattered Electrons ou BSE) pour déterminer les différentes phases en fonction de leur contraste.

II.3 Mesures magnétiques

Deux appareils différents ont été utilisés pour déterminer les propriétés magnétiques macroscopiques des composés : un magnéto-susceptomètre DSM8 (Manics) et un PPMS-9 (Quantum Design).



Photo II.6 - DSM8 Manics et PPMS-9 Quantum design

II.3.1 Magnéto-susceptomètre DSM8 (Manics)

Cet appareil permet de déterminer les variations thermiques de la susceptibilité magnétique statique ou continue (χ_{DC}) et de l'aimantation (M) entre 5 et 1000 K et pour des champs appliqués H compris entre 0 et 16kOe (0-1,6 T). L'échantillon, placé à l'extrémité d'une canne rigide, est soumis à un gradient de champ magnétique (électroaimant DRUSCH à champ variable) qui génère une force horizontale déplaçant la tige en dehors de sa position d'équilibre. L'ensemble est alors ramené à la position initiale par un couple de rappel. L'intensité du courant nécessaire à cette force de rappel est une mesure directe de l'aimantation M ou de la susceptibilité magnétique $\chi_{DC} = M/H$ de l'échantillon. Un cryostat à circulation d'hélium permet d'effectuer les mesures de 5 K à 300 K et un four (GR1) permet les mesures de 300 K à 1000 K. L'ensemble est piloté à partir d'un ordinateur.

II.3.2 PPMS-9 (Quantum Design)

Le système PPMS-9 (*Physical Property Measurements System*, Quantum Design), permet notamment de réaliser deux types de mesure magnétique entre 1,9 K et 350 K (cryostat à bain). Comme avec le magnéto-susceptomètre DSM8, il est possible de déterminer l'aimantation M et la susceptibilité magnétique statique χ_{DC} . Avec le PPMS, les champs appliqués, produits par une bobine supraconductrice, sont compris entre 0 et 90 kOe (0-9 T) et la mesure se fait par extraction. L'échantillon, aimanté par le champ appliqué, est déplacé selon l'axe de la bobine supraconductrice ce qui génère une variation de flux magnétique dans les bobines de mesures coaxiales. Cette variation de flux est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

a. Types de mesure de l'aimantation

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer l'aimantation d'un échantillon, les plus courantes sont :

- les mesures en *Zero Field Cooled*,
- et celles en *Field Cooled*.

- *Zero Field Cooled (ZFC)*

Dans cette technique de mesure, l'échantillon est refroidi sans champ magnétique à partir d'une température donnée. Un champ faible de quelques Oersted (dans notre cas, 500 Oe) est ensuite appliqué et la mesure de l'aimantation est effectuée en augmentant la température.

- *Field Cooled (FC)*

Pour les mesures en FC, l'échantillon est refroidi cette fois-ci sous un champ magnétique de quelques Oersted (500 Oe) à partir d'une température donnée. Les mesures de l'aimantation peuvent être réalisées soit en descente en température *Field Cooled Cooling* (FCC) soit en montée en température *Field Cooled Warming* (FCW).

Ces deux méthodes sont souvent couplées lors de l'analyse magnétique d'un échantillon. Les courbes d'aimantation réalisées en ZFC et FC (à bas champ) permettent de mettre en évidence l'irréversibilité de propriétés magnétiques liées à des comportements tels que le superparamagnétisme, les verres de spin ou encore le blocage des parois de domaine. Pour les courbes réalisées en FC, la non superposition des courbes d'aimantation en FCC et FCW indique la présence d'hystérèse thermique dans l'échantillon (transition du premier ordre).

b. Susceptibilité alternative

Le PPMS offre en plus la possibilité d'effectuer des mesures de susceptibilité alternative χ_{AC} ou susceptibilité dynamique. Un champ magnétique alternatif H_{AC} ($10 \text{ Hz} \leq \nu \leq 10 \text{ kHz}$) de faible amplitude ($2 \text{ mOe} \leq H_{AC} \leq 15 \text{ Oe}$), superposé ou non à un champ continu H_{DC} produit par la bobine supraconductrice, est appliqué à l'échantillon. Son aimantation est alors dépendante du temps et le champ magnétique qu'elle génère engendre un courant électrique dans les bobines de détection, sans déplacement de l'échantillon [5].

Dans la limite des très basses fréquences, on se rapproche des mesures en champ statique et l'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe $M(H)$ qui serait mesurée au cours d'une expérience en champ continu. Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire : $M_{AC} = (dM/dH).H_{AC}.\sin(\omega t)$ où ω est la pulsation ($\omega = 2\pi\nu$) et dM/dH est la pente de la courbe $M(H)$ en H (i.e. la susceptibilité). Si le champ statique est nul, ce qui est le cas pour toutes les mesures de susceptibilités alternatives effectuées pendant ce travail, cela correspond donc à la susceptibilité initiale. De faibles variations de la pente de la courbe $M(H)$ peuvent ainsi être détectées.

Aux plus hautes fréquences, des effets dynamiques interviennent et l'aimantation AC s'écarte de la courbe $M(H)$. L'aimantation AC peut être '*en retard*' par rapport au champ alternatif. Il est donc possible de définir une composante en phase, ou réelle, χ'' telles que $\chi_{AC} = \chi' + i\chi''$ avec $\chi' = \chi_{AC}.\cos \varphi$ et $\chi'' = \chi_{AC}.\sin \varphi$, donc $\chi_{AC} = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2}$, où le déphasage φ est donné par $\varphi = \arctan(\chi''/\chi')$. A basse fréquence, lorsque les mesures AC se rapprochent des mesures DC, la partie réelle χ' correspond à la pente de la courbe $M(H)$ alors que la partie imaginaire χ'' reflète les phénomènes dissipatifs au sein de l'échantillon. Ainsi, dans un corps

ferromagnétique, le déplacement irréversible des parois de domaine conduit à une susceptibilité imaginaire χ'' non nulle.

c. Chaleur spécifique

Le PPMS dispose également d'un module permettant de mesurer la chaleur spécifique d'un matériau à pression constante [6], définie par :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (\text{II.1})$$

L'échantillon, compacté sous la forme d'une pastille de 3 mm, est fixé à l'aide de graisse sur le porte-échantillon (Photo II.7). Le porte-échantillon est lui-même relié à un thermomètre et à une plateforme chauffante. De petits fils électriques permettent la conduction du courant et de la chaleur entre ces composants. La graisse à vide (APIEZON-N) quant à elle permet le contact thermique entre la plateforme et l'échantillon.

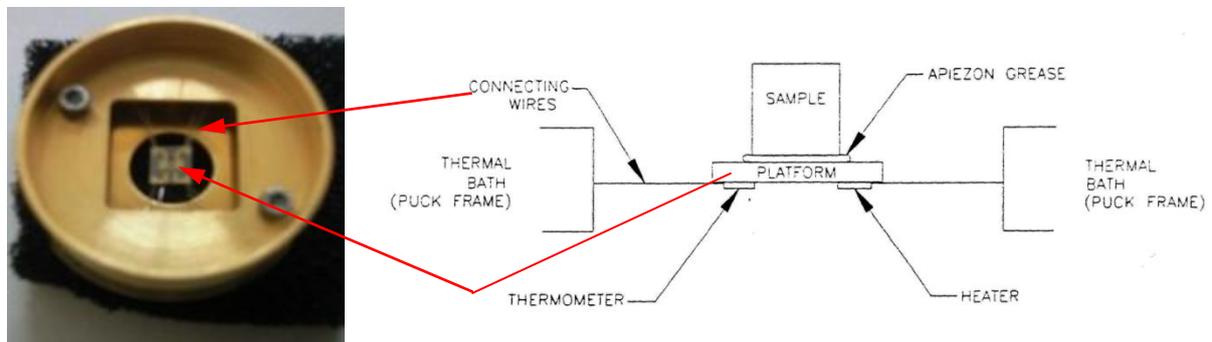


Photo II.7 - Schéma de la chambre thermique d'après [6]

Dans un premier temps « l'addenda » est enregistré. Lors de cet enregistrement, seule la chaleur spécifique de la chambre thermique (puck) et de la fine couche de graisse sont mesurées.

Lors de la mesure, une quantité de chaleur connue est appliquée à l'échantillon pendant une période fixée. Chacune de ces périodes de chauffe est suivie d'une période de refroidissement de même durée. La température de l'échantillon est alors mesurée par le thermomètre. En comparant les mesures avec les valeurs obtenues lors de l'étalonnage et en

tenant compte des phénomènes de relaxation thermique, le logiciel détermine la chaleur spécifique de l'échantillon.

Afin d'extraire les valeurs de chaleur spécifique à partir des données recueillies, le logiciel utilise deux modèles mathématiques [6].

- Le modèle simple.

Ce modèle est employé lors des mesures d'addenda. On suppose alors que l'échantillon et la plateforme ont un très bon contact thermique, c'est-à-dire quand les températures de la plateforme et de l'échantillon sont identiques. La température obéit alors à une équation en fonction du temps t :

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w (T - T_b) + P(t) \quad (II.2)$$

Où C_{total} est la chaleur spécifique totale de l'échantillon et de la plateforme, K_w la conductivité thermique des fils, T_b la température au sein de la chambre thermique et $P(t)$ la puissance appliquée à la plateforme chauffante. $P(t)$ est égal à P_0 durant la période de chauffe et devient nulle lors du refroidissement. La solution de l'équation est de forme exponentielle et le temps caractéristique $\tau = C_{total}/K$.

- Le modèle double Tau.

Quand le contact thermique n'est pas optimum, ce qui est généralement le cas des petits échantillons, la mauvaise conduction thermique entraîne un décalage en température entre l'échantillon et la plateforme. La première constante tau-1 représente le temps de relaxation entre la plateforme et le puck. Et le deuxième tau-2, le temps de relaxation entre la plateforme et l'échantillon.

Ce modèle simule alors une variation du flux de chaleur entre l'échantillon et la plateforme. Les équations suivantes sont utilisées dans ce modèle :

$$C_{éch} \frac{dT_P}{dt} = P(t) - K_w (T_P(t) - T_b) + K_g (T_{éch}(t) - T_P(t)) \quad (II.3)$$

$$C_{éch} \frac{dT_{éch}}{dt} = -K_g (T_{éch}(t) - T_p(t)) \quad (\text{II.4})$$

où C_p est la chaleur spécifique de la plateforme, $C_{éch}$ celle de l'échantillon et K_g la conductivité thermique de la graisse à vide. $T_p(t)$ et $T_{éch}(t)$ étant les températures respectives de la plateforme et de l'échantillon.

Le logiciel compare ensuite par une méthode des moindres carrés la solution des modèles avec les mesures expérimentales, la valeur de chaleur spécifique étant obtenue pour la déviation la plus faible.

d. Mesure indirecte de l'effet magnétocalorique

Expérimentalement, l'effet magnétocalorique peut être déterminé par deux méthodes :

- l'une directe, où ΔT_{ad} est mesurée « directement » lorsque le solide est soumis à une variation du champ ΔH ;
- et l'autre indirecte, où les mesures des courbes d'aimantation $M(H,T)$ et de chaleur spécifique $C_p(H,T)$ pourront « après traitement des données » donner une estimation de ΔT_{ad} et ΔS_M .

La première méthode, simple dans le principe, nécessite un montage spécifique dédié à la mesure de ΔT_{ad} qui vient d'être mis en place à la fin de ma thèse. De ce fait, les résultats présentés dans les chapitres suivants, ont tous été déterminés par des mesures indirectes.

Les mesures indirectes de l'effet magnétocalorique sont les plus courantes car elles ne nécessitent pas d'appareillage spécial autre qu'un magnétomètre comme le PPMS-9 de Quantum Design.

- Détermination de ΔS_M à partir des courbes d'aimantation

Pecharsky *et al.* [7] proposent une approximation de ce calcul de ΔS_M pour des variations discrètes de la température δT et de champ δH . Ils calculent la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H}$ pour une température moyenne T_{av} comprise entre deux isothermes

magnétiques mesurées à T_i et T_{i+1} où la variation de champ $\Delta H = H_n - H_1$ s'effectue à un pas constant δH . L'intégration de l'équation (I.10) par la méthode des trapèzes donne alors :

$$\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} \left(\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right) \quad (\text{II.5})$$

où $\delta T = T_{i+1} - T_i$ est la différence de température entre les deux isothermes et n le nombre de points en champ enregistrées pour chaque isotherme.

Un programme fortran conçu au laboratoire (T. Mazet et J. Tobola) permet de traiter directement les données magnétiques pour le calcul de ΔS_M . Les valeurs de ΔS_M sont exprimées en $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ qui est l'unité la plus pertinente pour les applications pratiques [8].

- Détermination de ΔS_M et ΔT_{ad} à partir des mesures de chaleur spécifique

La variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ et de la température adiabatique $\Delta T_{ad}(T)$ sont calculées à partir des mesures de chaleur spécifique à différents champs magnétiques. L'entropie magnétique d'un solide, sous un champ donné, peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT + S_0 \quad (\text{II.6})$$

où S_0 est l'entropie au zéro absolu.

A T donnée, la différence des entropies à H_1 et H_0 , permet ainsi d'obtenir ΔS_M :

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = [S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0}]_T \quad (\text{II.7})$$

ΔT_{ad} est la différence des températures à H_1 et H_0 , déterminée à S donnée :

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0}]_S \quad (\text{II.8})$$

II.3.3 Diffraction des neutrons

a. Principe

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin $\frac{1}{2}$ et porteuse d'un moment magnétique de $1,913 \mu_N$. Sa neutralité électrique lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ($\lambda = 2 \text{ \AA}$) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal. La diffraction des neutrons est donc un outil adapté à la détermination des structures nucléaire et magnétique [9-11].

Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffusion nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (interaction entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés, appelée diffusion magnétique). Ces deux contributions, caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, s'ajoutent simplement en intensité lorsque les neutrons incidents sont non polarisés.

La diffusion nucléaire est isotrope et correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est caractérisée par un paramètre b , appelé longueur de fermi (ou longueur de diffusion cohérente), équivalent au facteur de diffusion atomique des rayons X. Cependant, contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion b est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \cdot \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \exp(-W_i(\vec{q})) \quad (\text{II.9})$$

où \vec{q} est le vecteur de diffusion et $\exp(-W_i(\vec{q}))$ correspond au facteur de Debye-Waller qui rend compte de l'agitation thermique (pour les systèmes isotropes, $W_i = \frac{-B_i \sin^2(\theta)}{\lambda^2}$).

La diffusion magnétique est caractérisée par le paramètre $f_j(\vec{q})$, appelé facteur de forme magnétique de l'ion j . Sa dépendance angulaire est semblable à celle du facteur de

diffusion atomique des rayons X. Le facteur de structure magnétique, qui est un vecteur, s'écrit :

$$\vec{F}_M(\vec{q}) = \frac{r_0\gamma}{2} \sum_j f_j(\vec{q}) \vec{m}_{j\perp}(\vec{q}) \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \exp(-W_j(\vec{q})) \quad (\text{II.10})$$

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, $\gamma \approx 1,913$ est le rapport gyromagnétique du neutron et $\vec{m}_{j\perp}(\vec{q})$ correspond à la projection du moment magnétique \vec{m}_j sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{q} . On remarque que le facteur de structure magnétique contient deux types d'information : l'amplitude et la direction des moments magnétiques sur chaque site et le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité de spin.

b. Mesures

L'enregistrement des diagrammes de poudre a été effectué sur la ligne D1B située à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble (Photo II.8). Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur au Ge avec $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ou au graphite avec $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$, d'un détecteur en forme de banane avec un domaine angulaire de 80° en 2θ et fournit assez rapidement des diffractogrammes neutroniques bien résolus (Figure II.1). Les échantillons ont été refroidis avec un cryostat à bain d'hélium qui permet de travailler entre 1,7 K et 320 K.

Les nombreux enregistrements effectués sur D1B ont été rendus possibles grâce à l'aide de nos contacts locaux O.Isnard et C. Ritter.



Photo II.8 – Diffractomètre à deux axes D1B (Institut Laue Langevin de Grenoble)

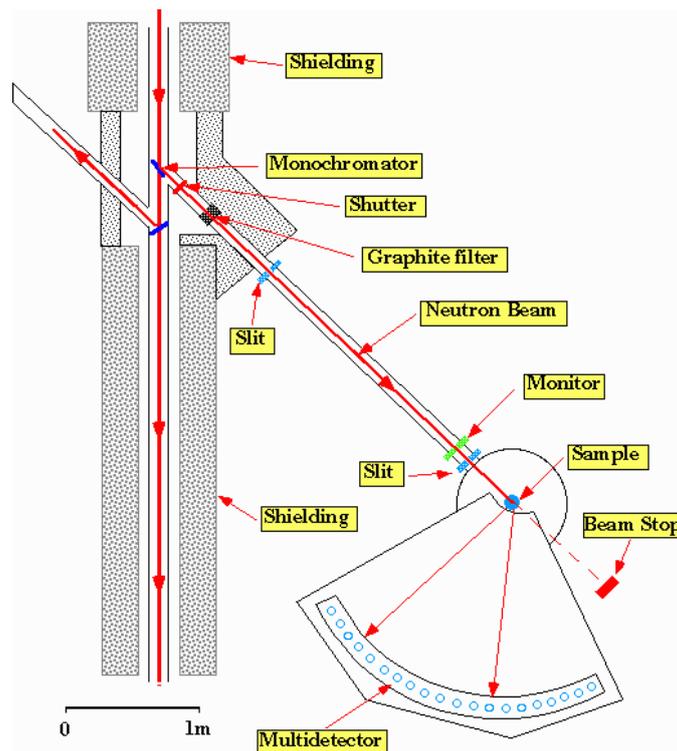


Figure II.1 - Schéma descriptif de D1B

II.4 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques stationnaires classiques d'étude de la corrosion aqueuse : tracé de courbes intensité-potentiel, mesure de résistances de polarisation par la méthode de STERN-GEARY, ont permis de compléter la caractérisation de certains des composés élaborés. Toutes les expériences ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes (Figure II.2) :

- la contre-électrode est une électrode de platine, type XR 100 de Radiometer Analytical
- l'électrode de référence au calomel saturé (ECS), type XM 150 de Radiometer Analytical
- et l'électrode de travail correspond à l'alliage à étudier.

Les essais ont tous été réalisés à température ambiante.

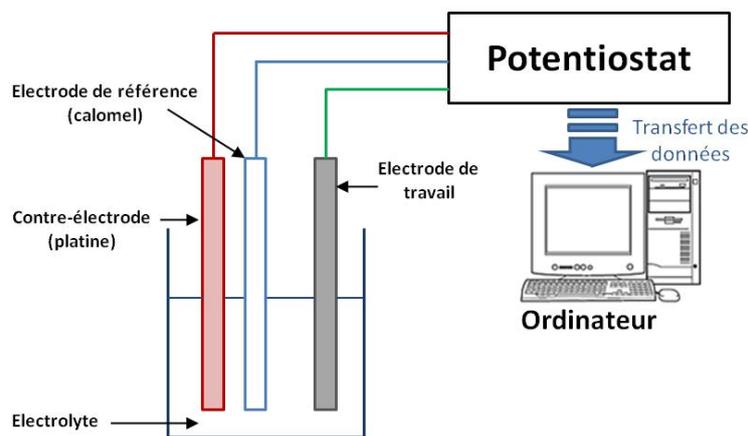


Figure II.2 – Schéma du montage électrochimique à trois électrodes

Un potentiostat PRINCETON, modèle 263A piloté par le logiciel de corrosion M352 de EG&G PERKIN ELMER a été utilisé pour nos mesures. Ce potentiostat permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail (échantillon) par rapport à l'électrode de référence, ou de faire débiter un courant dans cet échantillon.

Les milieux électrolytiques utilisés pour nos études sont :

- l'eau ASTM réalisée d'après la référence [12]
- une solution à 40% massique en propylène glycol réalisée à partir de propylène glycol dilué dans de l'eau désionisée
- et la solution Zitrec S correspondant à un fluide réfrigérant de la société Arteco à base de formate de potassium et de propionate de sodium qui a déjà été utilisé dans les prototypes de réfrigération magnétique de la société Cooltech Application.

II.4.1 Enregistrement du potentiel à l'abandon (suivi de potentiel de corrosion E_{corr})

L'enregistrement du potentiel de corrosion en fonction du temps renseigne sur l'évolution du caractère noble des alliages et sur les phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime d'équilibre indispensable aux mesures potentiodynamiques. Le potentiel de l'alliage est mesuré par rapport à une électrode de référence possédant un potentiel stable et invariable ; elle représente le potentiel mixte résultant de l'interaction d'un ou de plusieurs systèmes électrochimiques. La valeur du potentiel à l'équilibre est le potentiel de corrosion E_{corr} . On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$.

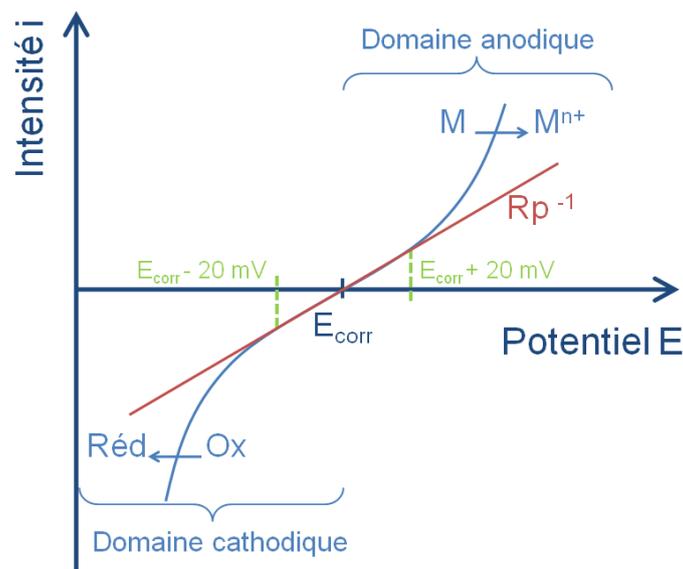
Les différentes courbes présentées ont été enregistrées sur une période de 1800 secondes avec une acquisition d'un point toutes les 2 secondes.

La cinétique de dégradation de l'alliage est caractérisée par le courant circulant dans l'électrode (grandeur proportionnelle au nombre d'électrons échangés par la réaction d'oxydoréduction). L'accession à ce paramètre nécessite la réalisation de mesures potentiodynamiques (ou tracés de courbes polarisation).

II.4.2 Détermination de la résistance de polarisation (R_p) et du courant de corrosion (I_{corr})

Le tracé de la courbe $I = f(t)$, aussi appelée courbe de polarisation, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon soumis à une rampe de potentiel.

Concernant les mesures de R_p (grandeur inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion), la technique consiste à balayer en potentiel dans un domaine de $\pm 20\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion (i.e. le potentiel d'équilibre). Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de $10\text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Elles permettent de déterminer la résistance de polarisation R_p , grandeur inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et donc de la vitesse de corrosion.



La détermination classique (et expérimentale) de la résistance de polarisation consiste à tracer la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion (Figure II.3). La pente de la tangente au point $E = E_{corr}$ est égale à l'inverse de la résistance de polarisation (R_p^{-1}). En effet la réponse en courant (I) d'une électrode métallique en situation de corrosion en régime d'activation suit une loi de Butler-Volmer (équation II.10) [13, 14] :

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{2,3(E-E_{corr})}{\beta_a}} - e^{-\frac{2,3(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right) \quad (II.11)$$

La dérivée de l'équation ci-dessus conduit à la valeur de la résistance de polarisation R_p (équation II.11) :

$$\left(\frac{dI}{dE} \right)_{E \rightarrow E_{corr}} = I_{corr} \times 2,3 \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \times \beta_c} \right) = \frac{1}{R_p} \quad (II.12)$$

avec R_p en $\Omega.cm^2$, β_a et β_c les coefficients de Tafel anodique et cathodique (en V) pour les réaction anodique et cathodique, E_{corr} le potentiel de corrosion et I_{corr} le courant de corrosion (grandeur caractéristique de la vitesse de corrosion du métal).

Cette méthode, dite de STERN et GEARY [15] présente l'avantage d'être rapide et de perturber peu l'électrode de travail. Elle nécessite toutefois pour un calcul précis du courant de corrosion I_{corr} , la détermination initiale des coefficients de β_a et β_c par la méthode de Tafel ou approximation aux grands potentiels.

Une seconde méthode peut-être utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques I_{corr} , β_a et β_c , il s'agit de la méthode Tafel [13, 14]. A partir de la représentation logarithmique de la densité de courant en fonction du potentiel, appelée aussi droites de Tafel, l'intersection de l'extrapolation de ces droites permet d'accéder à la valeur de I_{corr} et l'inverse de leurs pentes aux coefficients de Tafel β_a et β_c (Figure II.4).

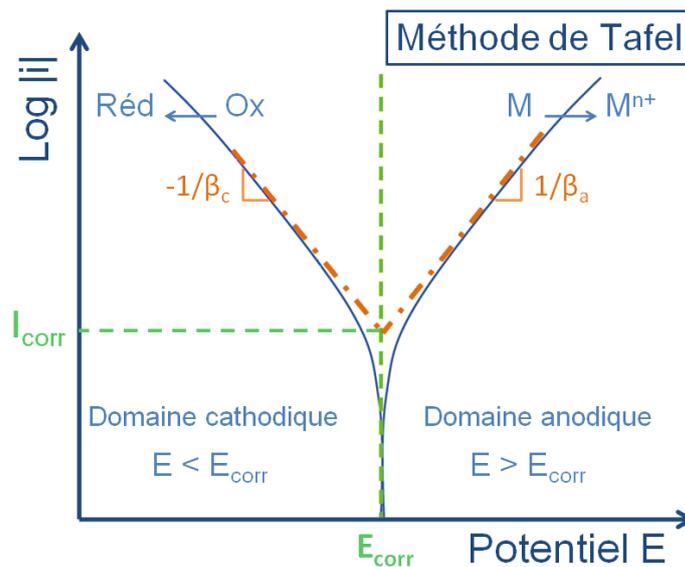


Figure II.4 - Méthode de Tafel

Les valeurs de I_{corr} (et de R_p) sont des données importantes pour évaluer la résistance d'un matériau vis-à-vis de la corrosion. En effet, la vitesse de corrosion v_{corr} (exprimée en $cm.an^{-1}$) est reliée au courant de corrosion I_{corr} par la loi de Faraday (équation II.12) [13, 14] :

$$v_{corr} = \frac{M \cdot I_{corr} \cdot t}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (II.13)$$

où M est la masse molaire du matériau en $g.mol^{-1}$, I_{corr} le courant de corrosion en $A.cm^{-2}$, t le temps en an, ρ la densité du matériau en $g.cm^{-3}$, n le nombre d'électrons mis en jeu lors de l'oxydation du métal et F la constante de Faraday soit $96500 C.mol^{-1}$.

Dans le cadre de notre étude, les valeurs des R_p seront déterminées théoriquement à partir des valeurs I_{corr} , β_a et β_c obtenues par la méthode de Tafel (Figure II.4) ; et expérimentalement en exploitant la partie linéaire de la courbe $I = f(E)$ au voisinage de E_{corr} . Ces courbes permettent de contrôler que la corrosion se fait en régime d'activation ou non, et de prévoir les phénomènes et domaines de passivation.

Références bibliographiques

- [1] B.A. Smith, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 431-439.
- [2] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65-71.
- [3] J. Rodríguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55-69.
- [4] J.L. Pouchou, F. Pichoir, Recherche Aérospatiale (English Edition) (1984) 13-38.
- [5] D. Martien, Introduction to AC susceptibility, 1994.
- [6] QuantumDesign, PPMS Heat Capacity Option User's Manual, 1999.
- [7] V.K. Pecharsky, J.K.A. Gschneidner, J. Appl. Phys. 86 (1999) 565-575.
- [8] V.K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., J. Appl. Phys. 90 (2001) 4614-4622.
- [9] G.L. Squires, Introduction to the theory of thermal neutron scattering, Cambridge University Press, New York, 1978.
- [10] D.L. Price, K. Sköld, Methods of Experimental Physics : Neutron scattering (Part A), Academic Press, Orlando, 1987.
- [11] J. Rossat-Mignod, Methods of Experimental Physics : Neutron scattering (Part C), Academic Press, Orlando, 1987.
- [12] Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM, 1986.
- [13] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2 : Réactions et méthodes électrochimiques, Masson, Paris, 1993.
- [14] D. Landolt, Corrosion Et Chimie De Surfaces Des Métaux PPUR, Lausanne, 2003.
- [15] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56-63.

Chapitre III - Les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$

III.1 Introduction

Les éléments de terres rares sont des éléments incontournables pour les applications dans la réfrigération magnétique. En effet, leurs propriétés caractéristiques comme : la diversité des transitions magnétiques présente le long de la série des terres rares, le caractère localisé des moments magnétiques 4f et la grande valeur du moment magnétique les rendent très intéressants. Le gadolinium métal est le matériau de référence [1-3] pour les réfrigérants magnétiques, avec une température de Curie de 293 K et un moment magnétique de $7,94 \mu_B$. Les autres terres rares présentent des températures de transition inférieures à la température ambiante (Tableau III.1). Elles peuvent être utilisées comme des éléments de substitution au gadolinium afin de diminuer son point de Curie et de couvrir ainsi une large zone de température.

Terre rare	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium
Température(s) de transition	$T_C = 293 \text{ K}$	$T_N = 230 \text{ K}$	$T_N = 178 \text{ K}$	$T_N = 130 \text{ K}$
		$T_C = 222 \text{ K}$	$T_C = 86 \text{ K}$	$T_C = 20 \text{ K}$

Tableau III.1 - Températures de transition de quelques terres rares

Des substitutions du gadolinium par du terbium ou du dysprosium déplacent les températures de Curie, par exemple, de 276 K pour $Gd_{0,9}Dy_{0,1}$ à 208 K pour $Gd_{0,3}Dy_{0,7}$, tout en conservant la transition paramagnétique-ferromagnétique [3]. Il en est de même pour les substitutions à l'holmium où pour $Gd_{0,4}Ho_{0,6}$, la T_C diminue à 194 K ; mais pour des concentrations au-delà de $Ho_{0,75}$, le comportement magnétique se complexifie avec l'apparition d'une phase magnétique hélicoïdale entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique [3].

Dans le but de couvrir la gamme de réfrigération entre -10°C et 10°C , la substitution du gadolinium par du terbium [1] est la mieux adaptée dans ce domaine compris entre 263 K à 283 K. A la demande de la société Cooltech Applications, trois nuances ont été retenues : $\text{Gd}_{45}\text{Tb}_{55}$, $\text{Gd}_{60}\text{Tb}_{40}$ et $\text{Gd}_{80}\text{Tb}_{20}$.

Notre étude s'est déroulée en deux temps : un premier travail d'élaboration et de mise en forme des alliages poursuivi par un deuxième travail de caractérisations magnétocalorique et électrochimique.

III.2 Résultats expérimentaux

La société Cooltech Applications nous a fourni pour la synthèse des alliages, de grandes quantités de gadolinium et de terbium. Ces métaux massifs de départ ont dans un premier temps été analysés par microscopie électronique à balayage avant leur utilisation pour les synthèses. A titre de comparaison, le gadolinium 3N provenant de Rhodia a également été étudié.

III.2.1 Analyse des Terres Rares

a. Le gadolinium

Les observations au microscope à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) ou en contraste chimique (Figure III.1 et Figure III.2) mettent en évidence la présence d'oxyde Gd_2O_3 sous forme d'inclusion dans le bloc de gadolinium fourni par Cooltech.

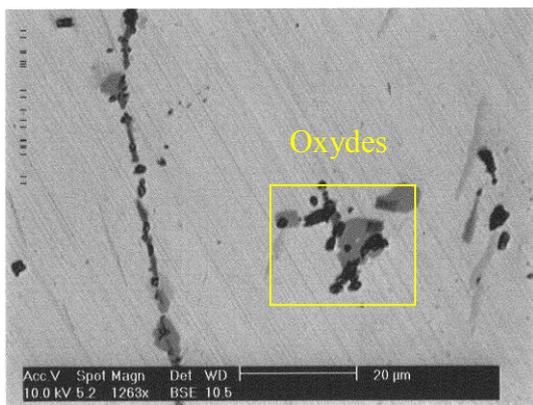


Figure III.1 - Image MEB en mode BSE du gadolinium.

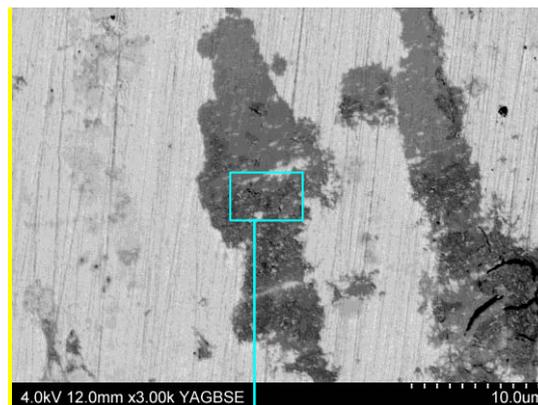


Figure III.2 - Image MEB en mode BSE des impuretés présentes dans le gadolinium.

La topographie de notre échantillon observée en mode électrons secondaires (SE) montre des tâches plus sombres (Figure III.3) présentant un aspect lamellaire qui suggère la présence de carbone sous forme de graphite.

Le spectre d'émission X (EDS) de la Figure III.4 réalisé sur cette zone confirme la présence d'oxyde de gadolinium et de carbone. Toutefois les résultats ne sont que semi-quantitatifs : la zone d'analyse étant supérieure aux dimensions des inclusions de graphite. Ce graphite provient très probablement des creusets au sein desquels est effectuée la réduction des minerais de terres rares.

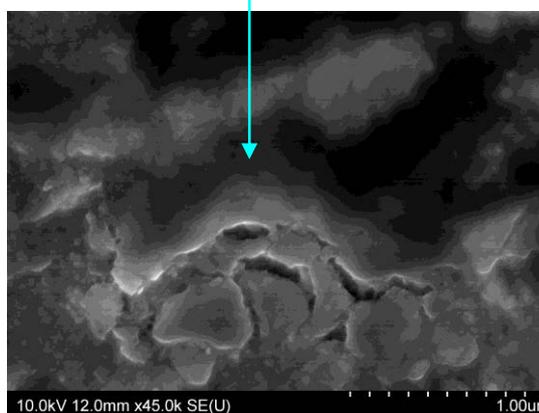


Figure III.3 - Image MEB en mode SE des impuretés présentes dans le gadolinium

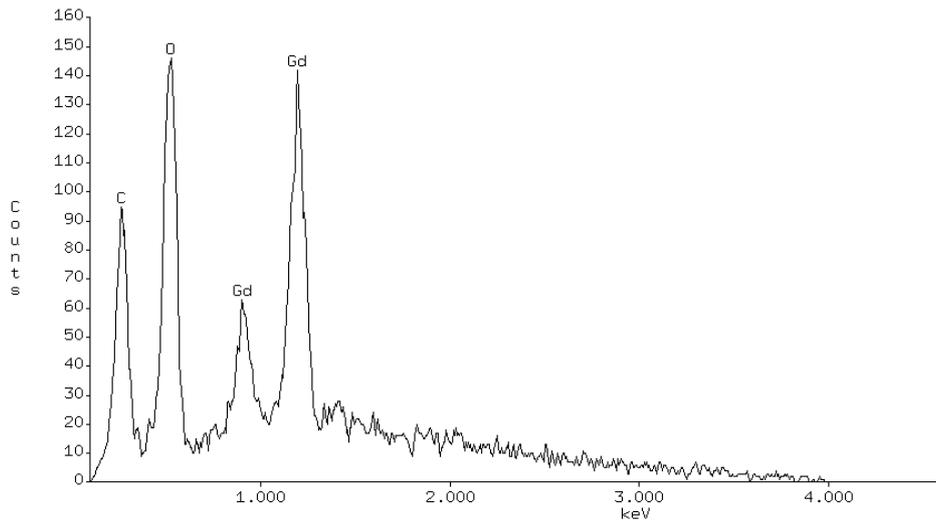


Figure III.4 - Spectre d'émission X réalisé sur la zone contenant du graphite.

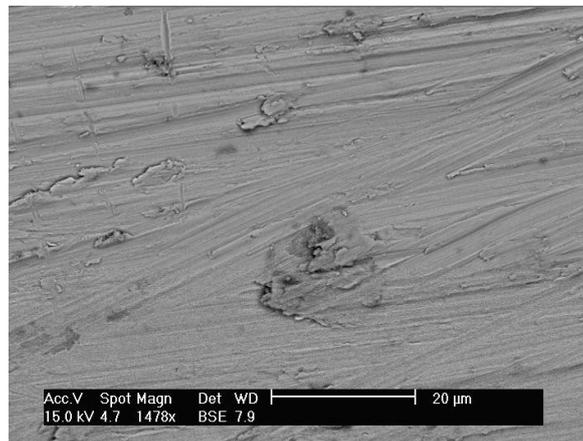
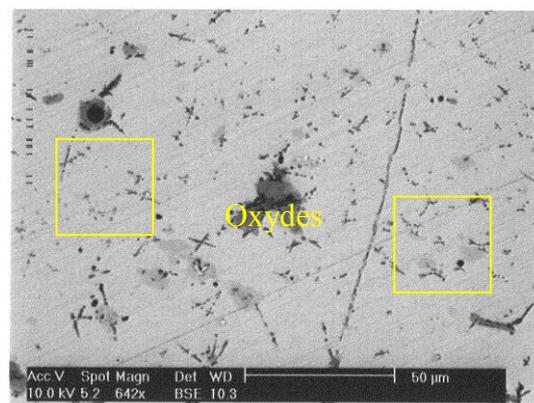


Figure III.5 - Image MEB en mode BSE du gadolinium laboratoire.

Le gadolinium 3N provenant de Rhodia (Figure III.5) présente un aspect plus homogène : il ne contient quasiment pas d'oxyde et ne présente aucune trace de carbone.

b. Le terbium

L'observation du terbium au MEB (Figure III.6) met en évidence des inhomogénéités au cœur du massif dues aux inclusions plus ou moins étendues d'oxyde de terbium et de graphite, comme pour le gadolinium.



- 68 - Figure III.6 – Image MEB en mode BSE du terbium.

Les terres rares fournies par la société Cooltech Applications présentent plus de défauts (oxydes, traces de carbone) que les terres rares habituellement utilisées au laboratoire. Ces impuretés ont de fortes chances de se retrouver dans la matrice des futurs alliages.

III.2.2 Elaboration des alliages

L'élaboration en grande quantité des alliages $Gd_{45}Tb_{55}$ et $Gd_{80}Tb_{20}$ (environ deux kilogrammes de chaque nuance) a nécessité un dispositif de four à induction autre que celui du laboratoire et a été réalisée au four VIM (Vacuum Induction Melting) de l'Ecole des Mines de Nancy. Chaque nuance a ensuite été contrôlée à la microsonde CAMECA SX100 (SCMEM, Vandoeuvre-lès-Nancy).

La composition de chaque alliage est résumée dans le tableau suivant :

	% massique Gd	% massique Tb	% atomique Gd	% atomique Tb
Alliage 1	45,50 ± 1,71	54,41 ± 1,75	45,81 ± 1,73	54,18 ± 1,74
Alliage 2	80,23 ± 2,75	19,55 ± 0,85	80,56 ± 2,76	19,43 ± 0,84

Tableau III.2 - Analyse EDS des alliages Gd-Tb

Les compositions trouvées sont relativement proches des compositions initiales :

- pour l'alliage 1 : la stœchiométrie réelle est de $Gd_{45,8\pm 1,7}Tb_{54,2\pm 1,7}$ au lieu de $Gd_{45}Tb_{55}$
- et pour l'alliage 2 : $Gd_{80,6\pm 2,8}Tb_{19,4\pm 0,8}$ à la place de $Gd_{80}Tb_{20}$.

Des images MEB en mode BSE des alliages (Figure III.7 et Figure III.8) permettent de distinguer la présence des oxydes de gadolinium-terbium au niveau des joints de grains et également sous forme d'inclusion. Ces oxydes sont systématiquement présents dans les alliages synthétisés au four VIM et/ou à partir des terres rares fournies par la société Cooltech Applications.

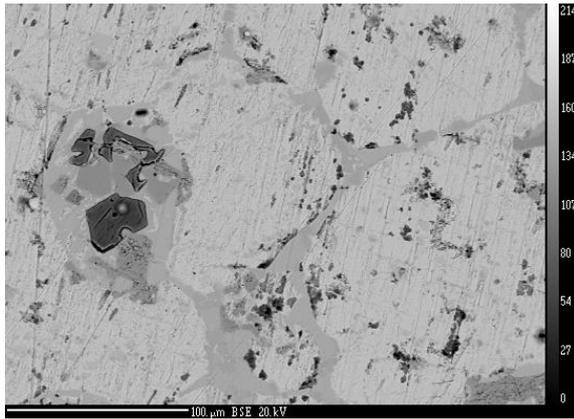


Figure III.7 - Image MEB en mode BSE de l'alliage $Gd_{45,8\pm 1,7}Tb_{54,2\pm 1,7}$

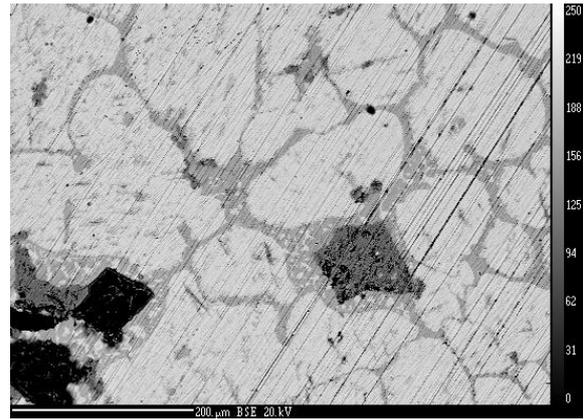


Figure III.8 - Image MEB en mode BSE de l'alliage $Gd_{80,6\pm 2,8}Tb_{19,4\pm 0,8}$

Ces oxydes ont pu soit se former lors de la synthèse (dû au vide primaire sommaire lors de la fusion et/ou impuretés provenant du creuset en alumine), soit être déjà présents dans les matériaux de départ.

Un autre alliage gadolinium-terbium de composition $Gd_{60}Tb_{40}$, a été élaboré cette fois-ci au laboratoire avec de meilleures conditions opératoires pour les fusions tel qu'un meilleur vide primaire réalisé à partir de plusieurs balayages sous argon.

III.2.3 Mise en forme des alliages gadolinium-terbium

Etant donnée la géométrie du démonstrateur de réfrigération magnétique conçu par la société Cooltech Applications, les alliages gadolinium-terbium ont dû être mis en forme suivant des critères précis de dimension. Les premiers essais ont été opérés avec l'alliage $Gd_{60}Tb_{40}$.

Cet alliage a été synthétisé au four à induction puis coulé dans une lingotière dans le but d'en récupérer des barreaux. Les barreaux obtenus sont longs de 6 à 8 cm, pour un diamètre de 8 mm (Photo III.1). Ces barreaux ont ensuite été polis pour enlever la couche d'oxyde superficielle puis laminés avec l'aide de P. Delcroix.

Dans un premier temps, un rapide passage au four ($T = 700^{\circ}C$) des barreaux est nécessaire pour les rendre plus ductiles avant les premiers passages au laminoir. Après plusieurs laminages à chaud, l'épaisseur du barreau diminue de 8 mm à 2 mm. Dès lors, 2 à 3 passages sans chauffage préalable suffisent à diminuer l'épaisseur à 0,8 mm. A la fin du laminage, on récupère de longs rubans de gadolinium-terbium (Photo III.1).

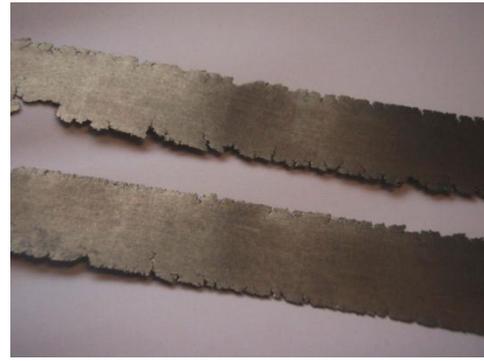


Photo III.1- Barreau de $Gd_{60}Tb_{40}$ coulé à la lingotière et lamelles obtenues après laminage

Des lamelles de 10 cm de longueur et 8 mm de largeur (Photo III.2) ont ensuite été découpées dans ces rubans à la cisaille. Un dernier polissage a été effectué sur les deux faces des lamelles pour enlever la couche d'oxyde superficielle (formée lors du laminage à chaud) et atteindre 0,5 mm d'épaisseur.



Photo III.2 – Lamelle de $Gd_{60}Tb_{40}$ après finition

L'alliage $Gd_{60}Tb_{40}$ vient enrichir les autres compositions gadolinium-terbium déjà synthétisées pour la gamme de réfrigération entre $-10^{\circ}C$ et $10^{\circ}C$. Une dernière composition $Gd_{85}Tb_{15}$, demandée par la Société Cooltech Applications, devait être mise en forme ; cependant la présence d'impuretés au sein de l'alliage a induit des contraintes lors du laminage empêchant ainsi sa transformation.

III.2.4 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des alliages $Gd_{1-x}Tb_x$

a. Propriétés magnétiques

Les températures de Curie des alliages $Gd_{45}Tb_{55}$, $Gd_{60}Tb_{40}$ et $Gd_{80}Tb_{20}$ déterminées grâce aux courbes thermomagnétiques $M(T)$ sont respectivement de 256 K, 269 K et 282 K. La substitution du gadolinium par le terbium produit l'effet escompté : elle diminue « quasi-linéairement » la température de Curie (Figure III.9). Ces températures de transition s'inscrivent bien dans la gamme de température $-10^{\circ}C$ à $+10^{\circ}C$ (263 K à 283 K) souhaitée.

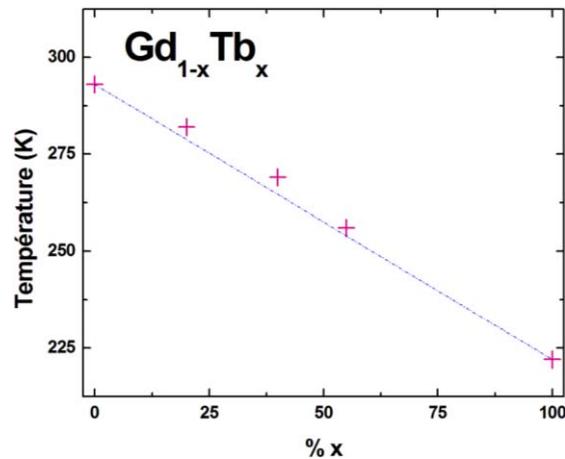


Figure III.9 - Evolution des températures de transition de $Gd_{1-x}Tb_x$ (les pointillés bleus ne représente qu'un guide pour les yeux)

b. Détermination des propriétés magnétocaloriques par méthodes directe et indirecte

Les principaux résultats relatifs aux propriétés magnétocaloriques des nuances $Gd_{45}Tb_{55}$, $Gd_{60}Tb_{40}$ et $Gd_{80}Tb_{20}$, présentés ci-dessous, ont été obtenus par des mesures magnétiques et de chaleur spécifique réalisées au PPMS. Seules les mesures de chaleur spécifique de l'échantillon $Gd_{45}Tb_{55}$ ont pu être réalisées à ce jour. Ces résultats sont des données importantes pour les simulations avant les essais sur pilote de la société Cooltech Applications.

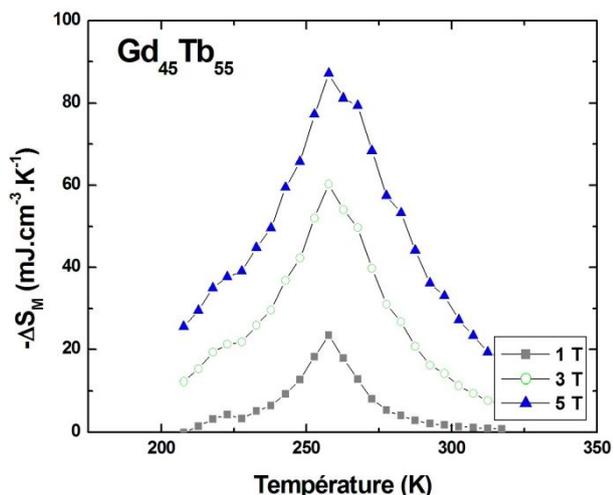


Figure III.10 - Variations d'entropie magnétique du composé $Gd_{45}Tb_{55}$ à des variations de champ de 1 T, 3 T et 5 T

$-\Delta S_{\max}$ ($mJ.cm^{-3}.K^{-1}$)			RCP ($mJ.cm^{-3}$)			q ($mJ.cm^{-3}$)		
1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
23,5	60,3	86,1	516	2470	4867	629	2221	4878

Tableau III.3 - Principales propriétés magnétocaloriques du composé $Gd_{45}Tb_{55}$

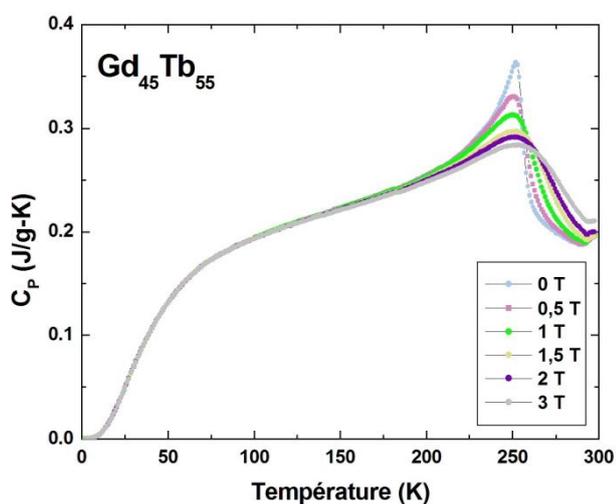


Figure III.11 - Chaleur spécifique du composé $Gd_{45}Tb_{55}$ à différents champs

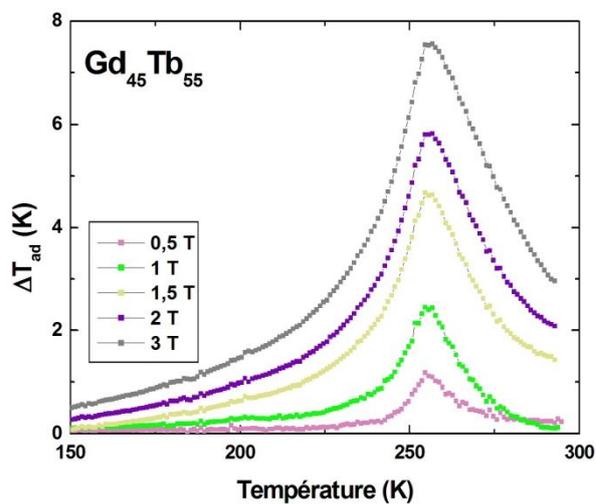


Figure III.12 - Variation de la température adiabatique pour des variations de champ de 0,5 T ; 1 T ; 1,5 T ; 2 T et 3 T

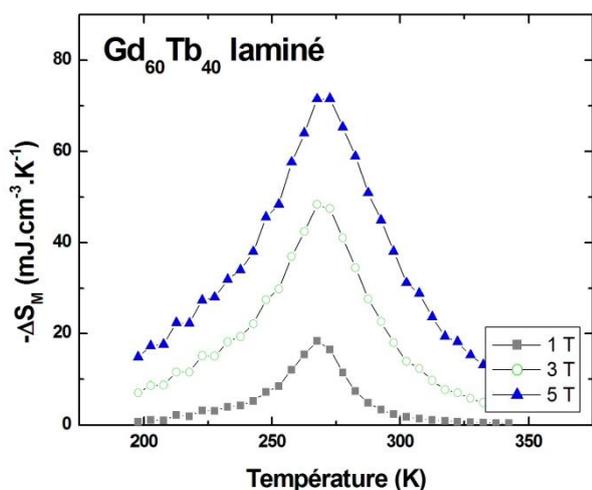
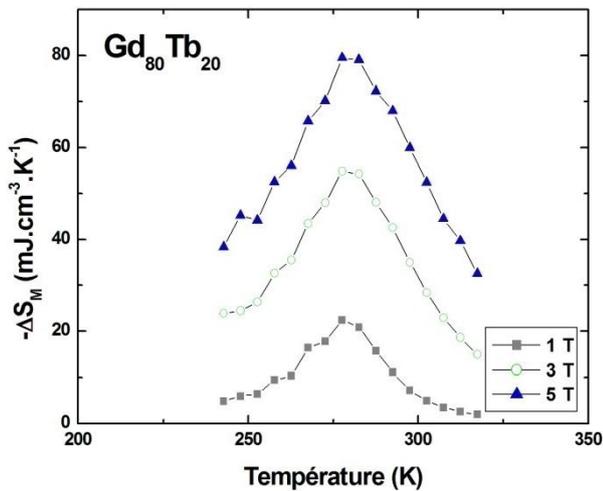


Figure III.13 - Variations d'entropie magnétique du composé $Gd_{60}Tb_{40}$ à des variations de champ de 1 T, 3 T et 5 T

$-\Delta S_{\max}$ ($mJ.cm^{-3}.K^{-1}$)			RCP ($mJ.cm^{-3}$)			q ($mJ.cm^{-3}$)		
1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
18,4	48,3	71,6	477	2223	4221	569	1989	3255

Tableau III.4 - Principales propriétés magnétocaloriques du composé $Gd_{60}Tb_{40}$



$-\Delta S_{\max}$ ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$)			RCP ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}$)			q ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}$)		
1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
22,5	54,8	79,4	651	2739	5401	682	2099	3244

Tableau III.5 - Principales propriétés magnétocaloriques du composé $\text{Gd}_{80}\text{Tb}_{20}$

Figure III.14 - Variations d'entropie magnétique du composé $\text{Gd}_{80}\text{Tb}_{20}$ à des variations de champ de 1 T, 3 T et 5 T

La comparaison des données magnétocaloriques de chaque alliage (Tableau III.3, Tableau III.4 et Tableau III.5) met en évidence les valeurs magnétocaloriques de l'alliage $\text{Gd}_{60}\text{Tb}_{40}$ laminé qui sont en deçà des valeurs obtenues par les autres alliages. Ces valeurs légèrement inférieures aux autres alliages sont dues aux modifications des propriétés magnétiques du matériau liées à l'orientation de celui-ci lors de l'application du champ magnétique. En effet, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'échantillon, la contribution du champ démagnétisant est non négligeable. Dans le cas où le champ appliqué est parallèle à la lame mince, la contribution du champ démagnétisant est quasi-nulle. Des mesures réalisées sur l'alliage laminé en orientant parallèlement la lamelle au champ magnétique confirment notre hypothèse : des écarts d'une dizaine de $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ ont été observés pour les valeurs de $-\Delta S_{\max}$ par rapport à la position perpendiculaire (Figure III.15).

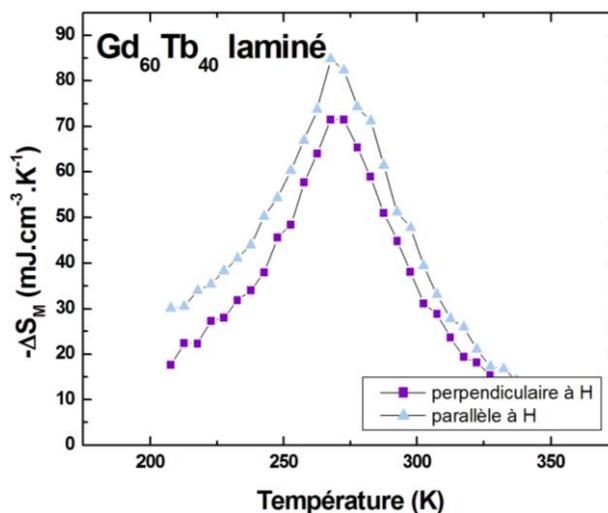


Figure III.15 - Variations d'entropie magnétique de $\text{Gd}_{60}\text{Tb}_{40}$ sous une variation de champ de 5 T

De manière générale, les propriétés magnétocaloriques de tous les alliages restent du même ordre de grandeur (quelques dizaines de mJ.cm^{-3} pour la capacité de réfrigération q) et sont sensiblement constantes pour les variations d'entropie magnétique $-\Delta S_{\text{max}}$ ($\pm 7 \text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$).

Les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température $C_p(T)$ du composé $\text{Gd}_{45}\text{Tb}_{55}$ sont tracées sur la Figure III.11. Pour un champ nul, la courbe $C_p(T)$ présente des valeurs particulièrement élevées autour de T_C . Cette singularité, caractéristique d'une transition paramagnétique-ferromagnétique du second ordre, est connue comme anomalie de type lambda [4, 5]. Ce pic s'étale avec l'augmentation du champ magnétique.

Etant donné que la variation adiabatique de température ΔT_{ad} est calculée à partir des mesures de chaleur spécifique, l'estimation des ΔT_{ad} à différents champs ne s'est faite que sur l'alliage $\text{Gd}_{45}\text{Tb}_{55}$. Les données sont résumées dans le tableau suivant.

Métal	T_C, T_N (K)	ΔH (T)	T_{max} (K)	ΔT_{ad} (K)
Gd₄₅Tb₅₅	256	0,5	254	1,2
		1	254	2,5
		1,5	254	4,7
		2	256	5,8
		3	256	7,6
Gd	293	2	294 - 296	5,6 - 5,8
		5	292 - 296	10,8 - 11,2
Tb	230	2	231	5
		6	233	10,5

Tableau III.6 – Variations de la température adiabatique ΔT_{ad} de $\text{Gd}_{45}\text{Tb}_{55}$, Gd [3] et Tb [3]

La variation ΔT_{ad} à 2 T de $\text{Gd}_{45}\text{Tb}_{55}$ est comparable à celle des éléments purs ; cette substitution du gadolinium par du terbium a influé sur les températures de transition mais n'a pas détériorée les propriétés magnétocaloriques remarquables de chacun des éléments.

Des mesures de chaleur spécifique ont également été réalisées sur le gadolinium fourni par la société Cooltech Applications et sur les alliages les plus riches en gadolinium mais n'ont pas pu aboutir suite à plusieurs problèmes liés au dispositif expérimental (PPMS, graisse utilisée, plateforme de mesure) et à l'échantillon lui-même. D'une part, le champ

magnétique appliqué lors des mesures présente de légères inhomogénéités qui induisent un gradient de champ générateur d'une force magnétique au niveau de l'échantillon aimanté. D'autre part, lorsque la température augmente, la graisse (Apiezon N) liant l'échantillon à la plateforme se fluidifie vers l'ambiante et les alliages riches en gadolinium présentent encore une forte aimantation. Ces conditions conduisent au déplacement de l'échantillon lors des mesures ou peuvent entraîner la dégradation de la plateforme. Une des alternatives envisagées pour mesurer le gadolinium serait d'utiliser un vernis à la place de la graisse. Mais cela compliquerait alors les mesures préliminaires à blanc et risquerait de dégrader la plateforme de mesure. Quoi qu'il en soit, les valeurs maximales de champ resteraient limitées (probablement $H \leq 2 \text{ T}$).

En conclusion, la juxtaposition de ces alliages $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$ permet d'obtenir un domaine de variation d'entropie quasiment constante (Figure III.16) sur un domaine de température entre 257 et 283 K, qui répond bien à la demande de la société Cooltech Applications de matériaux magnéto-refrigerants dans la gamme -10°C à 10°C . La Figure III.16 illustre les variations d'entropie magnétique d'un montage à base de ces alliages élargissant ainsi le domaine de température de travail, sous une variation de champ de 2 T, proche de celui du prototype de réfrigérateur magnétique.

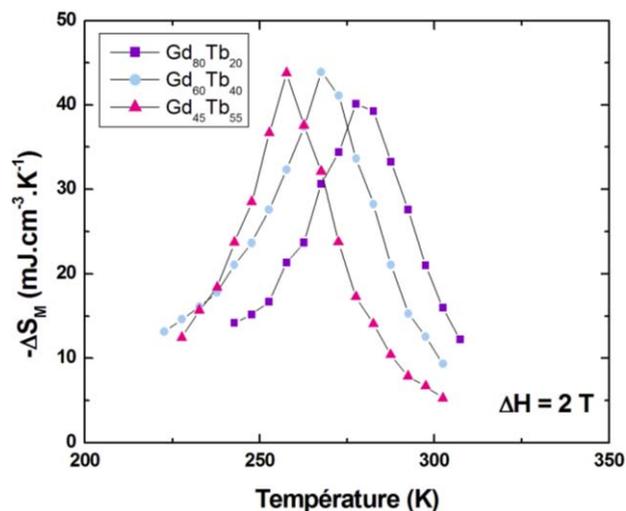


Figure III.16 - Variations d'entropie magnétique de $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$ sous une variation de champ de 2 T

Ces matériaux Gd-Tb répondent aux critères des prototypes de réfrigération magnétique basés sur le cycle d'Ericsson, qui requiert pour des conditions optimales de fonctionnement : la constance de la variation d'entropie [3].

III.2.5 Résistance à la corrosion

Dans la perspective d'utiliser les alliages Gd-Tb dans un prototype de réfrigérateur magnétique, un second critère important à considérer, outre les propriétés magnétocaloriques, est la résistance à la corrosion du matériau vis-à-vis du fluide caloporteur.

Les terres rares, dont font partie le gadolinium et le terbium, présentent des potentiels d'équilibre extrêmement négatifs avec un domaine de stabilité situé au-dessous de celui de l'eau. Ces métaux sont très instables en présence de solutions aqueuses de tout pH et sont très réducteurs, donc leur standard E° est inférieur à -2,4 V (Figure III.17).

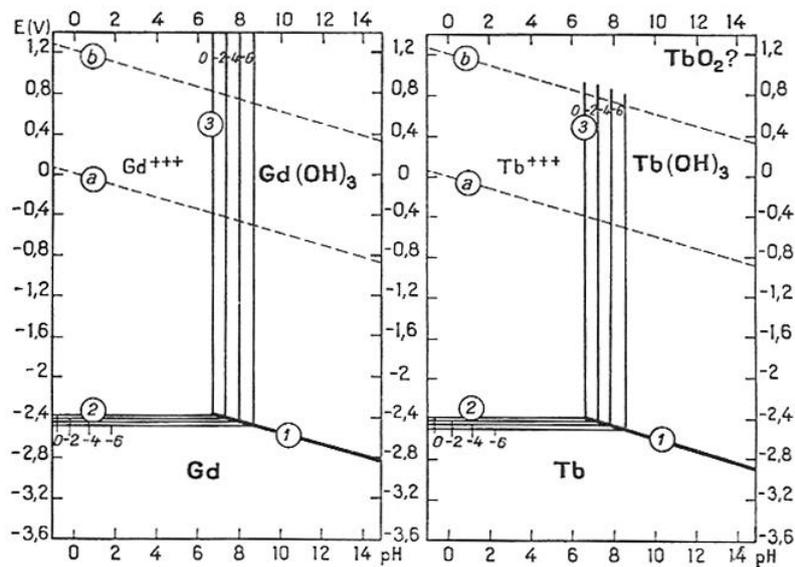


Figure III.17 - Diagramme de Pourbaix du gadolinium (à gauche) et du terbium (à droite) dans l'eau à 25°C

En solution acide ($\text{pH} < 7$) ou neutre, ces métaux s'oxydent immédiatement sous forme de cations trivalents (par exemple Gd^{3+} ou Tb^{3+}). En solution basique ($\text{pH} > 7$), il y a formation d'hydroxyde de formule générale $\text{M}(\text{OH})_3$, où M représente le lanthanoïde [6].

La corrosion du gadolinium dans l'eau, notamment l'eau désionisée est certes un phénomène bien connu comme l'apparition de piqûrations due à la formation de $\text{Gd}(\text{OH})_3$:



En revanche, dans un milieu basique à $\text{pH} = 10$, d'une solution de soude (NaOH), Zhang *et al.* ont observé la formation d'un film protecteur de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ qui ralentit fortement la corrosion du métal [7]. De même, le gadolinium en présence d'acide oxalique (HOOC-COOH), avec un

pH compris entre 1 et 2, serait moins affecté par la corrosion [8]. Toutefois, l'utilisation de telles solutions dans un prototype de réfrigération magnétique n'est pas envisageable (pH fortement basique ou acide) et ne sont pas appropriées pour les échanges thermiques.

Dans notre étude préliminaire, nous souhaitons nous rapprocher le plus possible des conditions *in situ* (étude dans l'eau ASTM, le propylène glycol puis dans le Zitrec S) afin d'observer le comportement vis-à-vis de la corrosion de chacun des métaux dans des milieux couramment utilisés dans la réfrigération magnétique. En effet, quel que soit le type de démonstrateur utilisé, le futur matériau magnéto-refrigérant sera en contact quasi-permanent avec le fluide caloporteur : la connaissance de son comportement en corrosion est donc primordiale. Cette étude a donc été réalisée pour les alliages Gd-Tb élaborés pour la société Cooltech Applications et aussi pour les terres rares gadolinium et terbium.

a. Conditions expérimentales

L'alliage Gd₆₀Tb₄₀, mis en forme au laboratoire et destiné au prototype de réfrigération de la société Cooltech Applications, est idéal pour débiter cette étude de corrosion. Un autre alliage, Gd₈₅Tb₁₅, qui devait être mis en forme, a aussi été analysé. En effet, dans la perspective de réaliser un matériau composite pour le prototype, ce second alliage moins riche en terbium pourrait présenter un comportement différent vis-à-vis de la corrosion et perturber le bon fonctionnement du démonstrateur. Il nous a donc semblé essentiel d'étudier cet alliage réalisé au four VIM ainsi qu'un autre réalisé au laboratoire. Enfin pour enrichir cette étude, nous avons également choisi d'étudier le comportement des terres rares (lanthanoïdes) pures : provenant de Rhodia et de la société Cooltech Applications, afin de comparer leurs comportements à ceux des alliages et de déterminer si la présence d'impuretés favoriserait le phénomène de corrosion des métaux.

En résumé, l'étude a été réalisée sur les électrodes de gadolinium, de terbium, de Gd₆₀Tb₄₀ et de Gd₈₅Tb₁₅, tous provenant ou élaborés à partir des lanthanides fournis par la société Cooltech Applications. De plus, d'autres électrodes de travail ont été réalisées à partir des terres rares venant de Rhodia et nous serviront de témoin. Les premières électrodes ont été dénommées « CA » et les autres « Labo ».

La caractérisation électrochimique de tous les alliages Gd-Tb a été effectuée avec un montage classique à trois électrodes et repose sur la même séquence de mesure par souci de reproductibilité. Cette routine est composée d'une boucle : suivi de potentiel et polarisation linéaire, répétée 48 fois, avant de se terminer par une voltampérométrie.

L'observation du potentiel à l'abandon s'est faite par section de 1800 secondes suivie d'un balayage du potentiel de ± 20 mV autour du potentiel au repos à une vitesse de $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour le tracé de la courbe de polarisation, on impose un potentiel croissant de -1000 mV à 1600 mV, avec une vitesse de balayage de $60 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

Chaque alliage a été testé deux fois et toutes les mesures ont été réalisées sans agitation, ni désaération et à température ambiante ($20^\circ\text{C} \pm 2$).

Dans notre étude, différents électrolytes ont été utilisés :

- deux milieux sans inhibiteur : l'eau ASTM D1384-87, le propylène glycol 40% massique ;
- et un milieu avec inhibiteurs : le Zitrec vieilli.

Cette étude préliminaire de la corrosion des alliages $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$ a été menée en collaboration avec C. Rapin du groupe Surface et Interface : réactivité chimique des matériaux, équipe 206 (IJL).

b. Eau ASTM D1384-87

Pour cette étude préliminaire du comportement en corrosion des alliages $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$, notre choix s'est naturellement porté sur l'eau ASTM D1384-87 (Tableau III.7), simulant une eau moyenne de circuit de refroidissement [9].

L'eau ASTM D1384-187, avec un pH de 8,3, semble tout à fait représentative des conditions de corrosion atmosphérique classiques et constitue un bon milieu de référence pour évaluer les propriétés de nos matériaux.

Sels	Concentrations ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	148
$[\text{NaHCO}_3]$	138
$[\text{NaCl}]$	165

Tableau III.7 – Composition de l'eau ASTM préparée à partir de la norme (D1384-87)

L'étude a été réalisée sur les matériaux suivants :

- les terres rares Gd (CA), Gd (Labo), Tb (CA), Tb (Labo) : provenant de la société Cooltech Applications (CA) ou de Rhodia (Labo)

- et les alliages Gd₆₀Tb₄₀ (Labo), Gd₈₅Tb₁₅ (CA) et Gd₈₅Tb₁₅ (Labo) : élaborés avec les terres rares de Cooltech Applications au four VIM (CA) ou au laboratoire (Labo).

Les figures III.18 et III.19, représentent l'évolution du potentiel de corrosion E_{corr} des alliages durant 24 heures d'immersion.

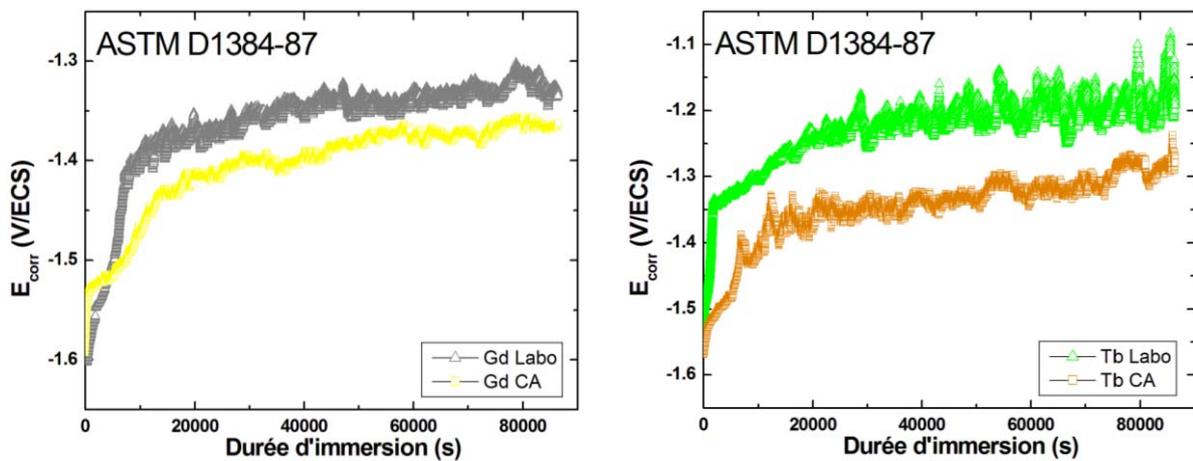


Figure III.18 – Suivi du potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour le Gd et Tb

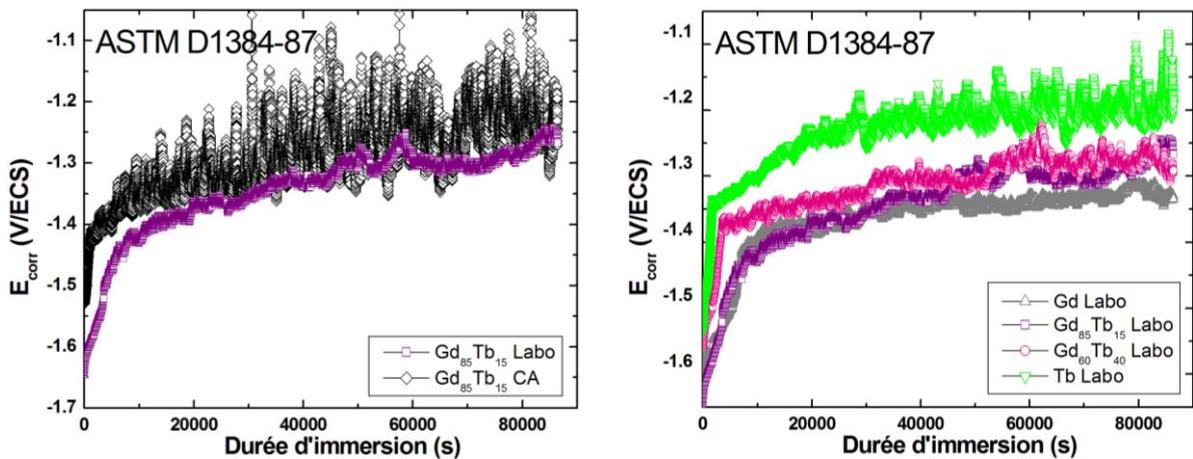


Figure III.19 - Suivi du potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour le Gd, Tb et Gd_{1-x}Tb_x

Tous les matériaux présentent un E_{corr} de départ très bas et voisin de -1,6 V/ECS, caractéristique de matériaux très réducteurs. En effet ces valeurs sont proches de celles d'alliages aéronautiques de magnésium relevés en milieu ASTM [10, 11]. Ces valeurs de potentiels augmentent rapidement dans le temps et se stabilisent après environ 10000

secondes soit 3 heures. Sur ces valeurs à l'équilibre, il faut noter que les terres rares « Labo » (Figure III.18), montrent des valeurs de E_{corr} systématiquement supérieures à celles de leurs homologues fournis par les industriels. Pour les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ (Figure III.19), il n'y a pas de hiérarchie au niveau des potentiels d'abandon comme on pourrait s'y attendre : l'alliage le plus riche en terbium $Gd_{60}Tb_{40}$ ne semble pas présenter un potentiel plus élevé que $Gd_{85}Tb_{15}$. Cependant, les potentiels de corrosion de chaque alliage se situent entre ceux des métaux purs.

Pour l'alliage $Gd_{85}Tb_{15}$ CA (Figure III.19), le suivi du potentiel présente plus de perturbations que pour l'alliage « Labo ». Ces phénomènes (différence de potentiel et les perturbations) peuvent provenir de la présence d'impuretés (oxydes...) plus nombreuses (cf. III.2.1) dans les terres rares chinoises que celles fournies par Rhodia, et favoriseraient donc le phénomène de corrosion tel que la piqûration. De manière générale, le potentiel de corrosion semble plus noble pour les terres rares ou les alliages provenant du laboratoire (Tableau III.8).

Composé	Gd	Gd	Tb	Tb	$Gd_{85}Tb_{15}$	$Gd_{85}Tb_{15}$	$Gd_{60}Tb_{40}$
	Labo	CA	Labo	CA	Labo	CA	Labo
\bar{E}_{corr} (V/ECS)	- 1,35	- 1,4	- 1,3	- 1,2	- 1,3	- 1,3	- 1,25

Tableau III.8 - Potentiel à l'abandon moyen (en V/ECS) déterminé à partir des suivis du potentiel dans l'eau ASTM D1384-87

L'évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p a été suivie en fonction du temps d'immersion sur une période de 24 heures. Le tableau suivant récapitule les résistances de polarisation moyennes de tous les échantillons.

Composé	Gd	Gd	Tb	Tb	$Gd_{85}Tb_{15}$	$Gd_{85}Tb_{15}$	$Gd_{60}Tb_{40}$
	Labo	CA	Labo	CA	Labo	CA	Labo
\bar{R}_p ($k\Omega.cm^2$)	1,2 ±0,2	1,0 ±0,1	1,6 ±0,2	1,4 ±0,2	1,3 ±0,1	1,3 ±0,2	1,4 ±0,2

Tableau III.9 - Résistance moyenne de polarisation (en $k\Omega.cm^2$) déterminées sur 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87

Les valeurs de R_p sont faibles et proches de 1,3 $k\Omega.cm^2$. De plus, les résistances de polarisation des matériaux « Labo » sont légèrement supérieures à celles des matériaux « CA ». Ces résultats confirment les premières observations déduites des suivis de potentiel de corrosion.

Les courbes de polarisation des différents matériaux sont reportées sur les figures III.20 et III.21.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique des terres rares ne présentent pas de palier de passivation. Tout au plus un pseudo-palier de passivation peut être observé sur les alliages Gd-Tb.

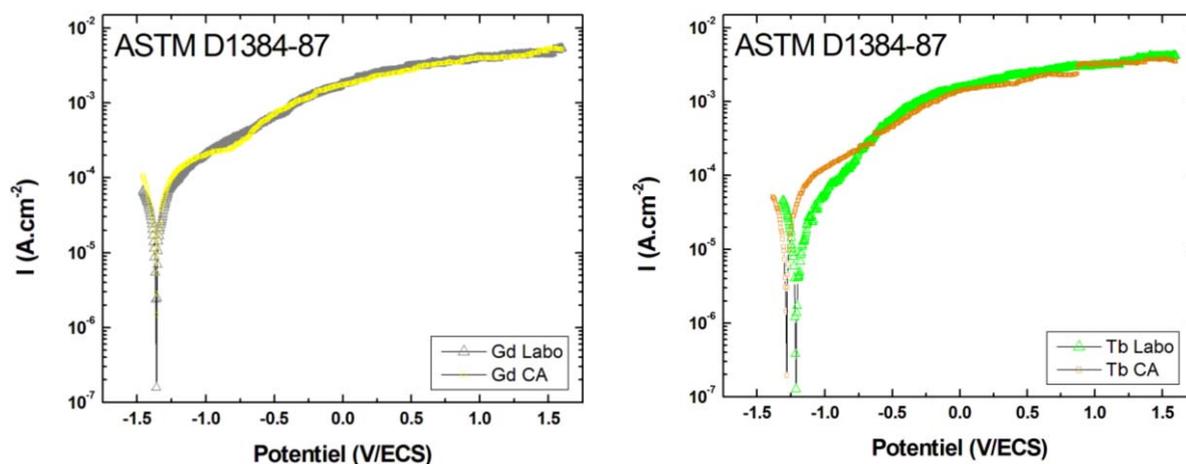


Figure III.20 - Courbes de polarisation après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 sur un domaine compris entre (E_{corr} -100mV) et 1,6V ($v_{balayage} = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

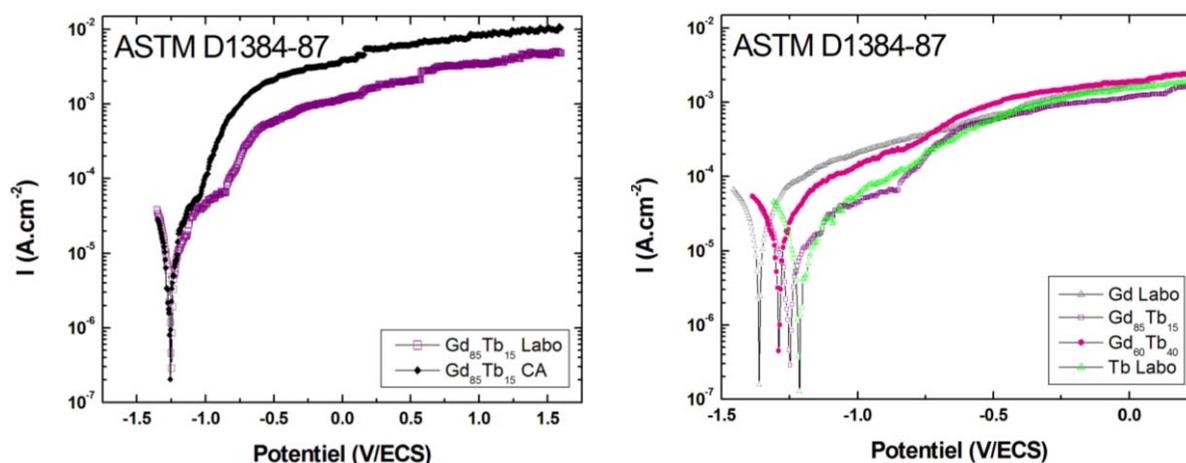


Figure III.21 - Courbes de polarisation après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 sur un domaine compris entre (E_{corr} -100mV) et 1,6V ($v_{balayage} = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

De ces courbes de polarisation, les valeurs caractéristiques comme le courant de corrosion I_{corr} ont pu être extraites à partir des droites de Tafel (Tableau III.10).

Les courants de corrosion I_{corr} calculés pour les échantillons sont du même ordre de grandeur et avoisinent les centaines de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui, traduit via la loi de Faraday, correspond environ à une vitesse de corrosion relativement importante de 0,5 à 1 cm par an.

Composé	Gd	Gd	Tb	Tb	Gd ₈₅ Tb ₁₅	Gd ₈₅ Tb ₁₅	Gd ₆₀ Tb ₄₀
	Labo	CA	Labo	CA	Labo	CA	Labo
E_{corr} (V)	- 1,36	- 1,36	- 1,21	- 1,28	- 1,24	- 1,26	- 1,29
I_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	450	300	100	600	100	150	200
R_p calculée ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	1,4	1,0	3,9	1,9	1,7	4,6	1,8

Tableau III.10 - Valeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes de polarisation cathodique et anodique des échantillons dans l'eau ASTM D1384-87

De plus, les valeurs des résistances de polarisation calculées à partir des coefficients de Tafel (β_a et β_c) sont proches de celles mesurées (Tableau III.9).

En bref, cette première étude de corrosion dans l'eau ASTM révèle pour tous les matériaux :

- un potentiel à l'équilibre E_{corr} bas
- un courant de corrosion I_{corr} important et par conséquent une vitesse de corrosion importante
- pas de phénomène de passivation.
- et d'une manière générale, les échantillons « Labo » sont plus résistants que ceux fournis par Cooltech Applications (CA).

Ces grandeurs serviront de référence dans la suite de notre étude.

c. Propylène glycol 40% massique

Dans cette deuxième partie, une autre solution classique dans le domaine de la réfrigération magnétique a été étudiée : le propylène glycol. Contrairement à un autre réfrigérant très répandu : l'éthylène glycol, le propylène glycol et ses produits de dégradation sont considérés comme peu toxiques. Il peut être utilisé pur avec un point de congélation à -59°C ou dilué afin d'ajuster cette température aux conditions expérimentales. Notre choix s'est ainsi arrêté sur une solution à 40% massique en propylène glycol ayant un point de congélation de -20°C [12], qui se rapproche des conditions d'expérimentation. Le pH du milieu est mesuré à 6,2.

La même série de mesures que précédemment a été effectuée. Dans la mesure où les résultats sur les alliages sont similaires quels que soient la provenance des terres rares et le mode de synthèse, seuls les alliages $Gd_{1-x}Tb_x$ Labo ont été caractérisés.

Le suivi du potentiel à l'abandon de tous les échantillons, comme les deux échantillons de terbium (Figure III.22), est plus bruité que dans l'eau ASTM et se stabilise plus lentement (10 heures).

Cette tendance se reflète également sur les courbes d'évolution de résistance de polarisation R_p (Figure III.23).

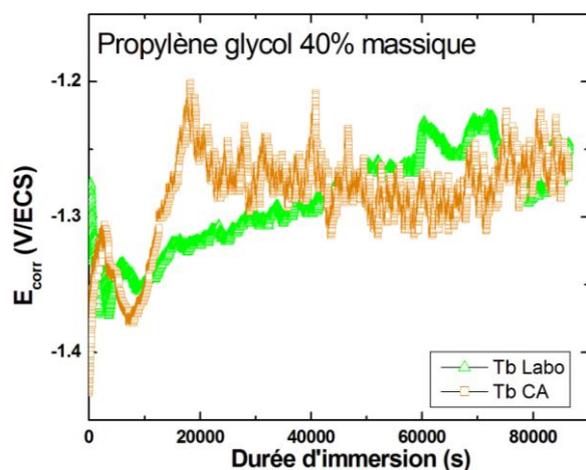


Figure III.22 - Suivi du potentiel à l'abandon des échantillons de terbium dans le propylène glycol 40% massique

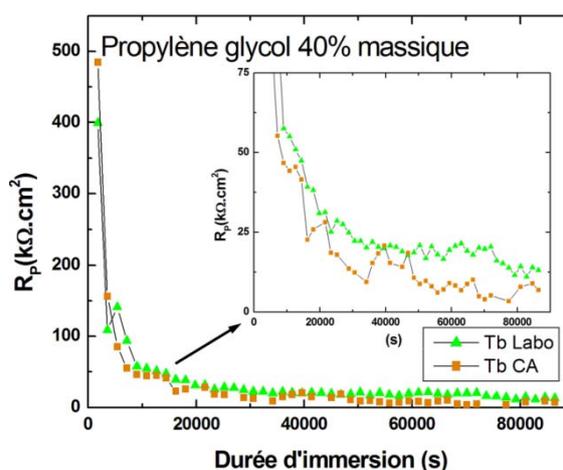


Figure III.23 - Evolution de la résistance de polarisation des échantillons de terbium dans le propylène glycol 40% massique

Les valeurs de E_{corr} déterminées à partir des suivis de potentiel sont regroupées dans le Tableau III.11 et sont légèrement plus nobles que dans le milieu ASTM D1384-87.

Composé	Gd	Gd	Tb	Tb	Gd ₈₅ Tb ₁₅	Gd ₆₀ Tb ₄₀
	Labo	CA	Labo	CA	Labo	Labo
\bar{E}_{corr} (V/ECS)	-1,35	-1,35	-1,25	-1,25	-1,25	-1,20

Tableau III.11 - Potentiel à l'abandon moyen (en V/ECS) déterminé à partir des suivis du potentiel dans le propylène glycol 40% massique

Les valeurs des résistances moyennes de polarisation des métaux dans le propylène glycol 40% massique (Tableau III.12), sont dix fois supérieures (meilleures) à celles observées dans l'eau ASTM 1384-87 (Tableau III.9). Ceci traduit donc un comportement dix fois moins agressif de ce milieu par rapport à l'eau ASTM 1384-87.

Composé	Gd	Gd	Tb	Tb	Gd ₈₅ Tb ₁₅	Gd ₆₀ Tb ₄₀
	Labo	CA	Labo	CA	Labo	Labo
\bar{R}_P (kΩ.cm ²)	10,0 ± 0,7	10,8 ± 1,2	18,4 ± 1,4	10,3 ± 2,5	20,2 ± 4,5	11,2 ± 2,5

Tableau III.12 - Résistance moyenne de polarisation (en kΩ.cm²) déterminées sur 24 heures d'immersion dans le propylène glycol 40% massique

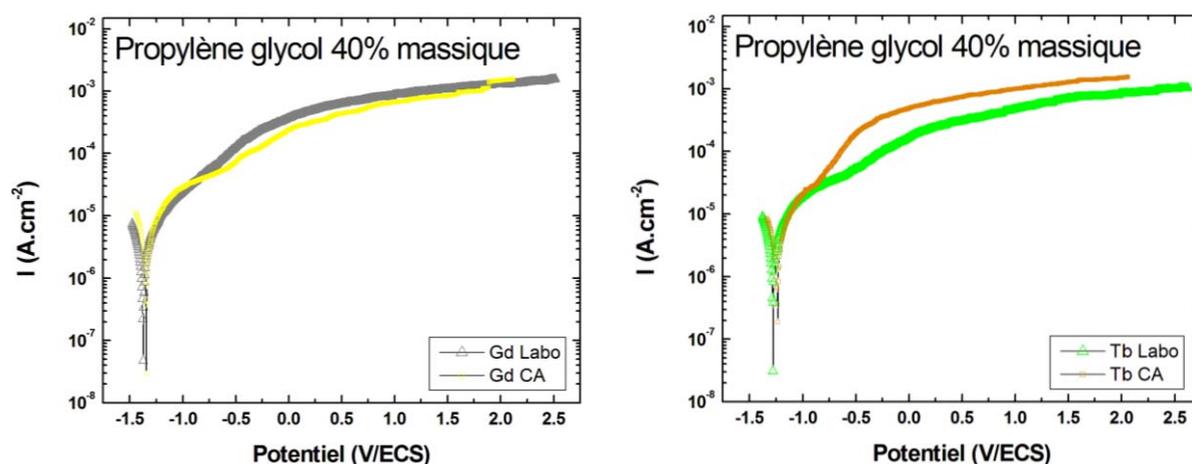


Figure III.24 - Courbes de polarisation des terres rares obtenues après 24 heures d'immersion dans le propylène glycol 40% massique

L'allure générale des courbes de polarisation, tracées sur la Figure III.24, dans le milieu propylène glycol est semblable à celle du milieu ASTM 1384-87. On note également une augmentation de la longueur des paliers de pseudo-passivation.

D'après le Tableau III.13, les valeurs du potentiel de corrosion dans le nouveau milieu, déterminées à partir des droites de Tafel, sont sensiblement identiques à celles relevées dans l'eau ASTM ; et rejoignent celles déterminées à partir des suivis de potentiel (Tableau III.11). Les valeurs du courant de corrosion I_{corr} , plus faibles, concordent avec la hausse des R_P constatée plus haut. La vitesse de corrosion dans ce milieu est de l'ordre de 0,05 cm par an soit dix fois plus faible que dans le milieu précédent.

Enfin, les résistances de polarisation calculées sont en accord avec celles évaluées dans le Tableau III.12.

Composé	Gd	Gd	Tb	Tb	Gd ₈₅ Tb ₁₅	Gd ₆₀ Tb ₄₀
	Labo	CA	Labo	CA	Labo	Labo
E _{corr} (V)	- 1,36	- 1,35	- 1,28	- 1,28	- 1,24	- 1,20
I _{corr} (μA.cm ⁻²)	15	39	34	41	9	23
R _p calculée (kΩ.cm ²)	15,2	9,8	12,3	11,2	14,3	8,8

Tableau III.13 - Valeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes de polarisation cathodique et anodique des échantillons dans le propylène glycol 40% massique

d. Zitrec S usagé

Le Zitrec S est un fluide caloporteur pour les applications de refroidissement, de congélation mais aussi de chauffage. Il retarde l'ébullition, le gel et la corrosion. Ce réfrigérant est à base de formate de potassium (saumure organique) et de propionate de sodium [13]. Il est disponible sous la forme de cinq dilutions balayant des points de congélations de -10°C à -55°C avec des pH variant de 9,15 à 10,15. La société Cooltech Applications utilise principalement du Zitrec S [14] comme liquide caloporteur dans ses démonstrateurs. Cette solution correspond exactement aux conditions *in situ* du prototype et s'avère donc idéale pour observer le comportement de nos métaux. Toutefois, nous n'avons pas pu obtenir de solution Zitrec S auprès des distributeurs. Les études suivantes ont été réalisées sur une solution de Zitrec S déjà utilisée dans les démonstrateurs de la société Cooltech Applications. Le pH est de l'ordre de 8,5.

D'après les résultats précédents (dans le milieu eau ASTM et propylène glycol), le comportement vis-à-vis de la corrosion des terres rares provenant de Chine ou de Rhodia est a priori comparable. De ce fait, dans cette dernière partie, nous avons focalisé notre étude sur les terres rares dites CA et les alliages Gd₆₀Tb₄₀ et Gd₈₅Tb₁₅ Labo. Pour clore cette étude, nous avons également étudié l'alliage Gd₆₀Tb₄₀ laminé pour la société Cooltech Applications dans le milieu Zitrec S où il est destiné à être utilisé.

Le suivi du potentiel à l'abandon de tous les métaux, pendant 24 heures d'immersion, met plus de temps à se stabiliser que dans les deux premiers milieux mais présente un potentiel de corrosion E_{corr} plus haut (Figure III.25).

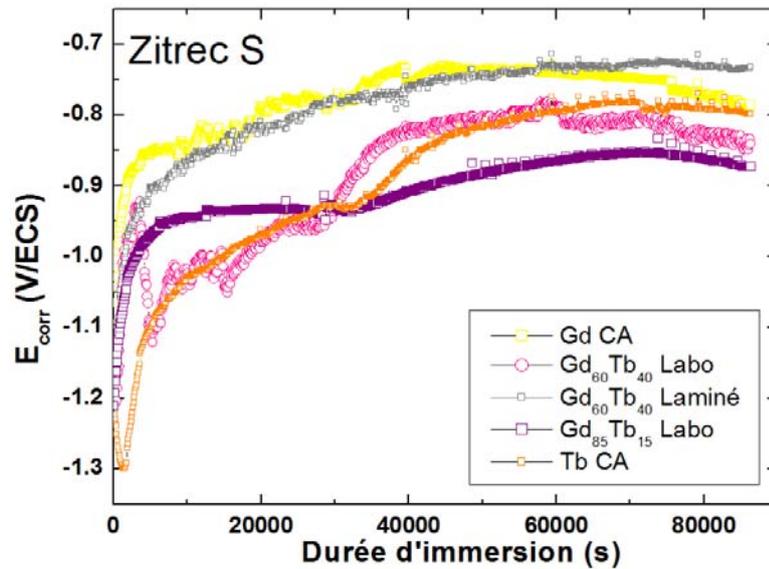


Figure III.25 - Suivi du potentiel de corrosion dans le Zitrec S usagé pour le Gd, Tb, Gd₈₅Tb₁₅ et Gd₆₀Tb₄₀

Composé	Gd CA	Tb CA	Gd ₈₅ Tb ₁₅ Labo	Gd ₆₀ Tb ₄₀ Labo	Gd ₆₀ Tb ₄₀ Laminé
\bar{E}_{corr} (V/ECS)	- 0,75	- 0,8	- 0,85	- 0,70	- 0,8

Tableau III.14 - Potentiel à l'abandon moyen (en V/ECS) déterminé à partir des suivis du potentiel dans le Zitrec S

Les résistances moyennes de polarisation calculées sont de l'ordre du MΩ.cm² et suggèrent une grande résistance à la corrosion de ces métaux dans ce milieu (Tableau III.15). Ces valeurs correspondent à des vitesses de corrosion du cuivre en présence d'inhibiteurs de corrosion [15, 16].

Composé	Gd CA	Tb CA	Gd ₈₅ Tb ₁₅ Labo	Gd ₆₀ Tb ₄₀ Labo	Gd ₆₀ Tb ₄₀ Laminé
\bar{R}_P (kΩ.cm ²)	1250 ±80	3900 ±150	5000 ±500	3450 ±300	610 ±30

Tableau III.15 - Résistance moyenne de polarisation (en kΩ.cm²) déterminées sur 24 heures d'immersion dans le Zitrec S

Sur la Figure III.26, l'action des inhibiteurs contenus dans le Zitrec S peut être suivie sur les courbes de polarisation des différents métaux.

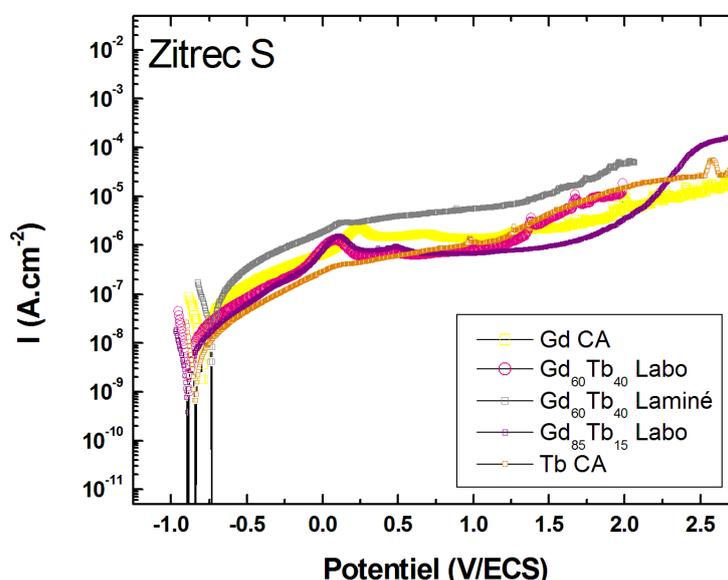


Figure III.26 - Courbes de polarisation des métaux obtenues après 24 heures d'immersion dans le Zitrec S

Autour de 0-0,25 V, un pic est observé sur toutes les courbes, il peut correspondre au début d'action de l'inhibiteur (ou mélange d'inhibiteurs) ou à l'édification d'un film d'oxyde protecteur pouvant inclure des molécules ou ions du milieu ; conduisant à un vrai plateau de passivation à des valeurs de courant I entre 10^{-6} et 10^{-7} A.cm² pour tous les métaux. La reprise du courant vers 1,5 V est soit due à l'oxydation du solvant, soit à la reprise de corrosion.

Encore une fois, les résistances de polarisation calculées à partir du tracé des droites de Tafel sont proches de celles déterminées à partir des courbes de polarisation (Tableau III.16).

Les vitesses de corrosion calculées sont de l'ordre de 10^{-5} cm par an (sauf pour l'alliage laminé).

Composé	Gd	Tb	Gd ₈₅ Tb ₁₅	Gd ₆₀ Tb ₄₀	Gd ₆₀ Tb ₄₀
	CA	CA	Labo	Labo	Laminé
E_{corr} (V)	- 0,79	- 0,84	- 0,89	- 0,88	- 0,74
I_{corr} (μ A.cm ²)	0,034	0,005	0,007	0,011	0,097
R_p calculée (k Ω .cm ²)	1500	4900	7070	3250	750

Tableau III.16 - Valeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes de polarisation cathodique et anodique des échantillons dans le Zitrec S usagé

Quelques différences dans le comportement vis-à-vis de la corrosion entre l'alliage Gd₆₀Tb₄₀ massif (Labo) et celui laminé sont à noter. L'alliage laminé est nettement moins résistant que le massif, qui se confirme par une vitesse de corrosion dix fois plus grande d'environ 10⁻⁴ cm par an. Ces différences sont certainement dues à la présence de défauts (tels que des oxydes ou des défauts de structure) introduits lors de la mise en forme de l'alliage massif. Toutefois, la valeur de R_p déterminée reste supérieure à celles de l'alliage massif observées dans les autres milieux (eau ASTM et propylène glycol).

Ces résultats montrent sans équivoque une meilleure tenue à la corrosion des métaux étudiés dans ce dernier milieu : anoblissement du potentiel à l'abandon, augmentation considérable de la résistance de polarisation entraînant une diminution de la vitesse de corrosion et la présence d'un large domaine de passivation.

e. Conclusions

De manière globale, la tenue à la corrosion des métaux étudiés (CA ou Labo) dans un même milieu est comparable en tout point : même ordre de grandeur pour les résistances de polarisation, pour les vitesses de corrosion et le même aspect général des courbes de polarisation (Tableau III.17 et Figure III.27). Il y a cependant quelques différences. Par exemple, la mise en place du régime stationnaire plus longue dans les deux derniers milieux (propylène glycol et Zitrec S) peut provenir de la plus grande viscosité de ceux-ci et limiterait alors les échanges ioniques entre l'électrolyte et le matériau. De même, l'absence de piqûration dans ces milieux, traduite par de plus fortes R_p soit une meilleure tenue à la corrosion, suggère que le propylène glycol et particulièrement le Zitrec S sont des milieux moins corrosifs pour nos matériaux que l'eau ASTM D1384-87 et par conséquent mieux adaptés pour le démonstrateur.

Milieu	\bar{E}_{corr} (V/ECS)	\bar{R}_p (k Ω .cm ²)	v_{corr} (cm/an)
ASTM D1384-87	- 1,4	1	10 ⁻¹
Propylène glycol (40%)	- 1,3	10	10 ⁻²
Zitrec S	- 0,8	1000	10 ⁻⁵

Tableau III.17 - Ordre de grandeur des potentiels de corrosion et des résistances de polarisation des matériaux étudiés

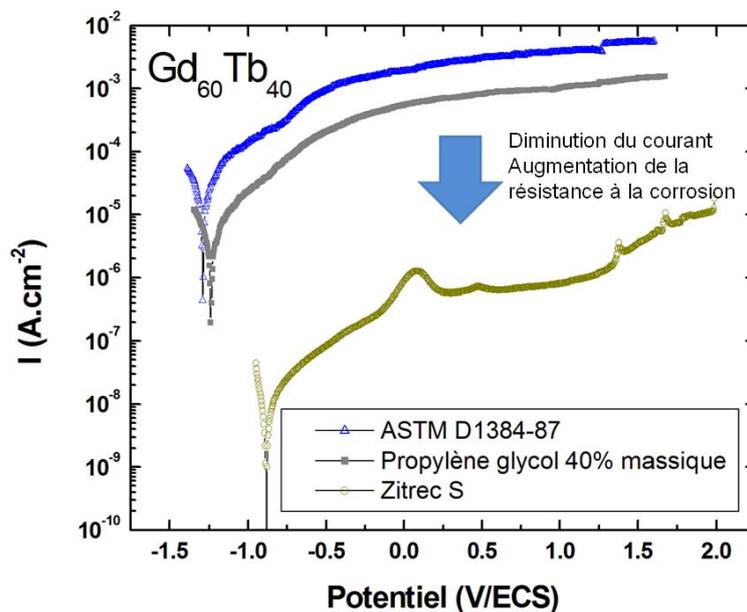


Figure III.27 - Courbes de polarisation de l'alliage Gd₆₀Tb₄₀ obtenues après 24 heures d'immersion

Ces avantages sont considérablement optimisés par la présence d'inhibiteurs dans le dernier milieu (Zitrec S) multipliant ainsi les résistances de polarisation d'un facteur 1000.

Bien que nous ayons essayé de reproduire les conditions *in situ* du démonstrateur, cette étude n'est que préliminaire et présente des limites. En effet, quelques paramètres importants n'ont pas été pris en compte tels que les effets de la température, l'aération/désaération ou les effets de champs sur la solution électrolytique. Par exemple, en l'absence d'inhibiteurs, le vieillissement par oxydation du propylène glycol entraîne l'acidification du milieu qui devient alors plus corrosif. Ce vieillissement est fortement dépendant de la température, de la présence d'air et, plus particulièrement, des métaux avec

lesquels la solution est en contact [17, 18]. De plus, le comportement sous champ du matériau et de la solution est un phénomène mal connu et mérite d'être approfondi. Ces autres paramètres peuvent influencer directement sur le comportement en corrosion des métaux et ont des répercussions immédiates sur leurs performances magnétothermiques. Des tests d'immersion sur le long terme permettraient aussi de compléter et de mieux définir l'étude de leur vieillissement.

Références bibliographiques

- [1] J.K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387-429.
- [2] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 44-56.
- [3] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect And Its Applications*, Institute of Physics Publishing, 2003.
- [4] A.M. Tishin, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, *Physical Review B* 59 (1999) 503.
- [5] R.J. Thorn, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 34 (2002) 973-985.
- [6] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [7] Z.Y. Zhang, Y. Long, R.C. Ye, Y.Q. Chang, W. Wu, Corrosion resistance of magnetic refrigerant gadolinium in water, in: IIR (Ed.) 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland, 2005, pp. 85 - 92.
- [8] J. Chen, Y.G. Chen, C.L. Wu, Y.B. Tang, H. Liu, B.M. Wang, Corrosion behavior of magnetic refrigerant gadolinium in oxalic acid solution, in: IIR (Ed.) 2nd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Portoroz, Slovenia, 2007, pp. 209 - 216.
- [9] *Annual Book of ASTM Standards*, Copyright ASTM, 1986.
- [10] S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz, P. Steinmetz, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2741-2755.
- [11] S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, P. Steinmetz, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2737-2756.
- [12] J.G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry (16th Edition)*, in, McGraw-Hill.
- [13] *Zitrec Heat Transfer Fluids*, Zitrec S product information, 2006.
- [14] M. Risser, C. Vasile, T. Engel, B. Keith, C. Muller, *International Journal of Refrigeration* 33 (2010) 973-981.
- [15] C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, *La Revue de Métallurgie - CIT* (1996) 281-289.
- [16] C. Rapin, *Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre*, Thèse Nancy Université, 1994.
- [17] C. Marvillet, *Fluides frigoporteurs*, Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [18] W.J. Rossiter Jr., M. Godette, P.W. Brown, K.G. Galuk, *Solar Energy Materials* 11 (1985) 455 - 467.

Chapitre IV - Mn_3GaC et ses dérivés

IV.1 Introduction

Les composés ternaires Mn_3MX ($M = Ga, Al, Zn, In$ et $X = N$ et C) présentent une structure cubique $Pm\bar{3}m$ de type pérovskite (Figure IV.1). Les atomes magnétiques de manganèse se situent au centre des faces, les atomes M au sommet du cube ; et les atomes X au centre du cube (Tableau IV.1) [1].

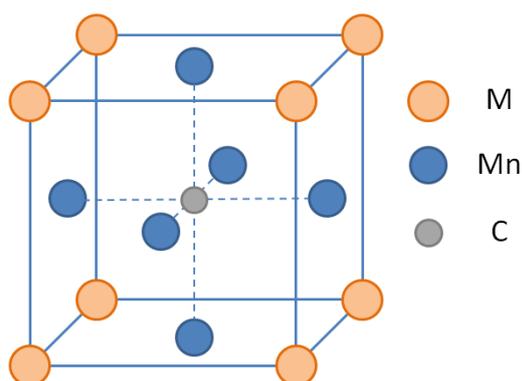


Figure IV.1 - Structure du composé Mn_3GaC

Atome	x	y	z	Occupation
Mn (3c)	0	1/2	1/2	0,06250
M (1a)	0	0	0	0,02083
C (1b)	1/2	1/2	1/2	0,02083

Tableau IV.1 - Positions atomiques de Mn_3MC

Ces carbures de manganèse présentent une grande variété d'ordres et de transitions magnétiques [2]. Les propriétés de Mn_3MX dépendent à la fois des éléments M et X , de la composition, du champ magnétique et de la pression.

Le composé Mn_3GaC ($Pm\bar{3}m$) de paramètre de maille $a = 3,896 \text{ \AA}$ [3], a été très étudié dans le domaine de la magnétorésistance et plus récemment dans celui de la réfrigération magnétique, car il est le siège de transitions de phase magnétique complexes.

Nous avons synthétisé le composé Mn_3GaC ; et en effet, le comportement thermomagnétique (Figure IV.2) montre une transition du premier ordre d'une phase antiferromagnétique à une phase ferromagnétique cantée autour de $T_{t2} = 160 \text{ K}$, puis deux transitions du second ordre : de la phase ferromagnétique cantée à la phase ferromagnétique vers $T_{t1} = 164 \text{ K}$ et de la phase

ferromagnétique à celle paramagnétique à la température de Curie $T_C = 249$ K [4, 5]. Le moment magnétique de Mn déterminé par la diffraction des neutrons est de $1,2 \mu_B$ dans l'état ferromagnétique et de $1,8 \mu_B$ dans l'état antiferromagnétique [6].

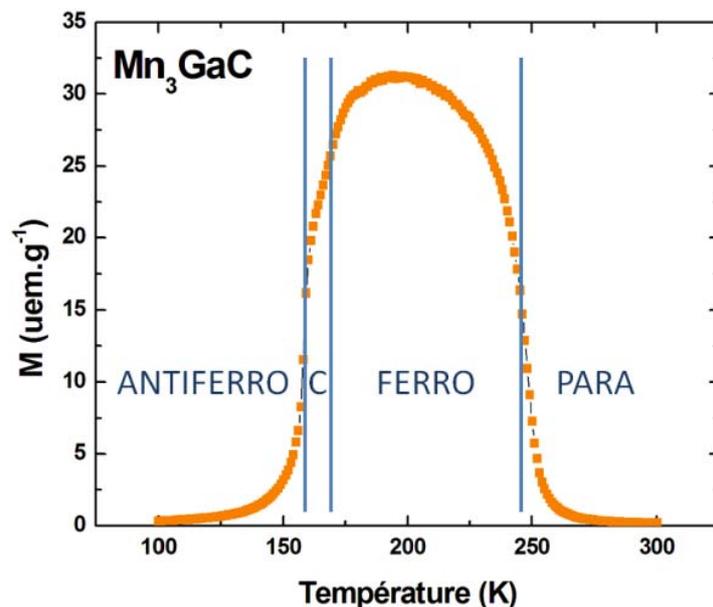


Figure IV.2 - Courbe thermomagnétique du composé Mn_3GaC ($\mu_0H = 0,05\text{T}$)

De faibles variations de la teneur en carbone peuvent changer radicalement la nature des transitions magnétiques, par exemple la transition antiferromagnétique à ferromagnétique cantée disparaît complètement pour le composé $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0,78}$ [7]. En effet dans Mn_3GaC , des lacunes en carbone de l'ordre de 0,22 mènent à la disparition de la transition du premier ordre et à l'élévation de la température de Curie T_C à 295 K (au lieu de 249 K) [8]. L'étude de ces lacunes par spectroscopie d'absorption X montre que la sous-stœchiométrie conduit à l'éclatement des bandes d'absorption du carbone qui modifierait ainsi le comportement magnétique du composé en un simple ferromagnétique [8]. La teneur en carbone est donc déterminante pour ce type de composé et un contrôle systématique de la stœchiométrie en carbone est nécessaire mais elle est difficile à contrôler expérimentalement ce qui rend leur synthèse délicate.

Des études réalisées sur Mn_3GaC ont montré l'évolution des températures de transition d'ordre magnétique avec la substitution du manganèse ou du gallium [9-12]. Cependant la substitution du manganèse au-delà de 10% conduit à une baisse de l'aimantation et par conséquent à un effet magnétocalorique amoindri [13].

Les trois transitions de Mn_3GaC génèrent trois anomalies dans la dépendance thermique de la variation de l'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$. La transition paramagnétique-

ferromagnétique à $T_C = 249$ K donne un pic d'amplitude modérée caractéristique des transitions du second ordre. Les pics magnétocaloriques à T_{11} et T_{12} sont pratiquement confondus où le pic associé à la transition du premier ordre ferromagnétique canté-antiferromagnétique domine largement.

Les études récentes se concentrent principalement sur cette transition du premier ordre à T_{12} où son effet magnétocalorique est le plus intense [4, 14]. Dans notre analyse des composés dérivés de Mn_3GaC , nous traiterons de l'effet magnétocalorique généré par nos échantillons à T_C et T_{12} .

La première partie de ce chapitre est associée à l'étude de l'influence sur les propriétés magnétocaloriques des substitutions de l'atome de gallium par des atomes proches dans la classification périodique comme l'étain ou le zinc. Dans une seconde partie, des composés de type $Mn_3M_{1-x}M'_x C$ ($M, M' \neq Ga$), tels que les nouveaux alliages $Mn_3In_{1-x}Al_x C$, et $Mn_{3-x}Fe_x C$ ont été testés.

IV.2 $Mn_3Ga_{1-x}M_x C$ ($M = Sn, Zn$)

Dans la première partie de notre l'étude, nous avons examiné les propriétés magnétocaloriques de composés où l'atome gallium a été substitué par un atome de la même série : l'étain, puis par un métal de transition : le zinc.

IV.2.1 $Mn_3Ga_{1-x}Sn_x C$

a. Synthèse et cristallographie

- *Protocole de synthèse*

Les échantillons de Mn_3GaC et ses dérivés ont été préparés par réaction directe des éléments dont l'indice de pureté dépasse les 99,99%. Les éléments de départ (Ga, Zn, Sn) sont sous forme de petits lingots ou de billes, et sous forme de poudre (Mn, C). Le mélange

stœchiométrique des éléments à la composition souhaitée est pastillé et mis dans un creuset en alumine puis scellé dans une ampoule de silice sous 200-300 mbar d'argon. L'ampoule subit un premier traitement thermique à 1073 K pendant 7 jours. Le même traitement thermique est réalisé une deuxième fois après un nouveau broyage et pastillage de l'échantillon pendant 8 autres jours afin de faire réagir le carbone restant. Le produit obtenu après ce recuit présente une sous-stœchiométrie en carbone. Le produit est alors pastillé avec un ajout de 0,22 de carbone par u.f., puis recuit 7 jours à 1073 K comme décrit en référence [4].

Les échantillons de $Mn_3Ga_{1-x}Sn_xC$ ont été préparés pour les compositions suivantes en étain : $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7$ et $0,9$.

- *Cristallochimie*

Des diffractogrammes X ont été réalisés sur les échantillons obtenus. Les diffractogrammes s'indexent selon la structure cubique de type pérovskite comme attendu et révèlent la présence de carbone libre. Le déplacement des raies vers les petits angles de diffraction (visible ci-dessous), traduit un accroissement de la maille élémentaire (Figure IV.3). L'évolution des paramètres de maille (Tableau IV.2) est en accord avec la substitution du gallium par un atome plus gros (l'étain).

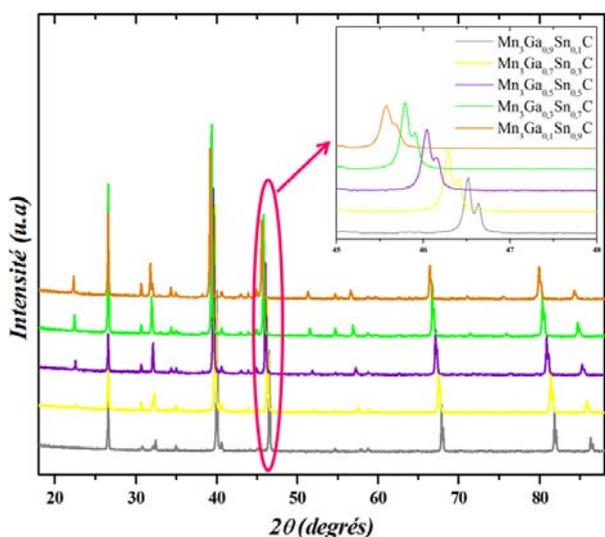


Figure IV.3 – Diffractogrammes X des composés $Mn_3Ga_{1-x}Sn_xC$ ($x=0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$)

Composé	a (Å)	V (Å ³)	ρ (g.cm ⁻³)
$Mn_3Ga_{0,9}Sn_{0,1}C$	3,9028(1)	59,448 (3)	7,02
$Mn_3Ga_{0,8}Sn_{0,2}C$	3,9109(1)	59,821 (6)	7,11
$Mn_3Ga_{0,7}Sn_{0,3}C$	3,9210(1)	60,285 (3)	7,27
$Mn_3Ga_{0,5}Sn_{0,5}C$	3,9408(1)	61,203 (6)	7,35
$Mn_3Ga_{0,3}Sn_{0,7}C$	3,9615(1)	62,172 (3)	7,50
$Mn_3Ga_{0,1}Sn_{0,9}C$	3,9784(1)	62,971 (6)	7,66

Tableau IV.2 - Paramètres cristallins des composés $Mn_3Ga_{1-x}Sn_xC$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$)

Tous les composés présentent du carbone libre et des traces d'oxyde de manganèse (MnO) ; pour les composés les plus substitués ($x \geq 0,5$), des traces d'étain et de MnSn_2 sont observées.

b. Mesures magnétiques et propriétés magnétocaloriques

Des mesures magnétiques ont été effectuées au service commun de cryogénie sur l'échantillon $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{C}$ afin d'évaluer l'influence de l'étain.

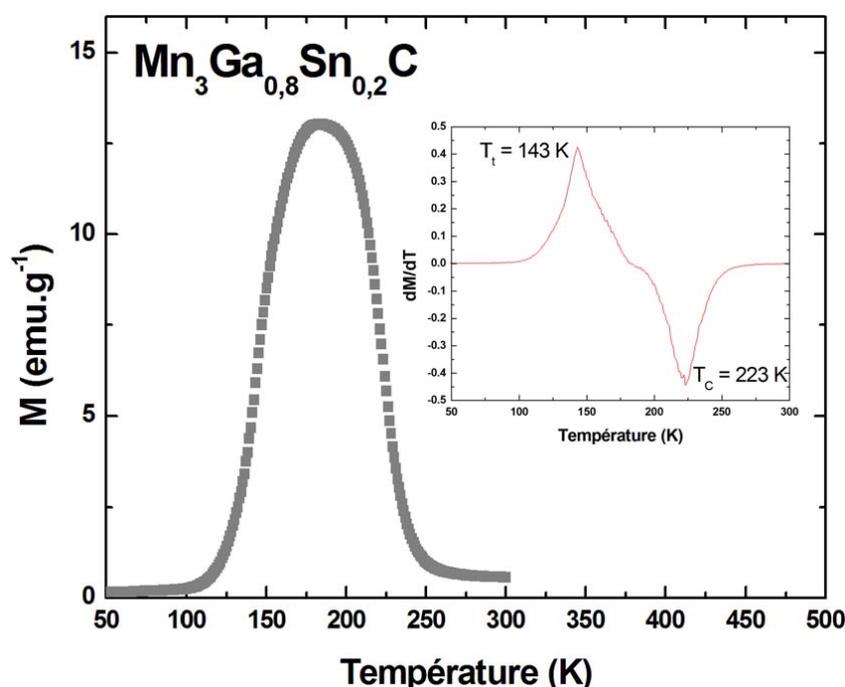


Figure IV.4 - Variation thermique de l'aimantation du composé $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{C}$, ($\mu_0\text{H} = 0,05\text{T}$)

La courbe d'aimantation (Figure IV.4) met en évidence deux transitions :

antiferromagnétique à ferromagnétique à 143 K

et ferromagnétique à paramagnétique à 223 K.

L'ajout d'étain contribue à la forte diminution de la température de Curie et plus faiblement à celle de la transition du premier ordre. La disparition de la phase ferromagnétique cantée est aussi une conséquence de cette substitution.

Des suivis d'aimantation à différentes températures ont ensuite complété cette caractérisation. L'entropie magnétique a été calculée par intégration d'un ensemble

d'isothermes magnétiques. La Figure IV.5 représente la dépendance thermique de la variation d'entropie magnétique pour des variations de champ magnétique de 1, 3 et 5 Tesla.

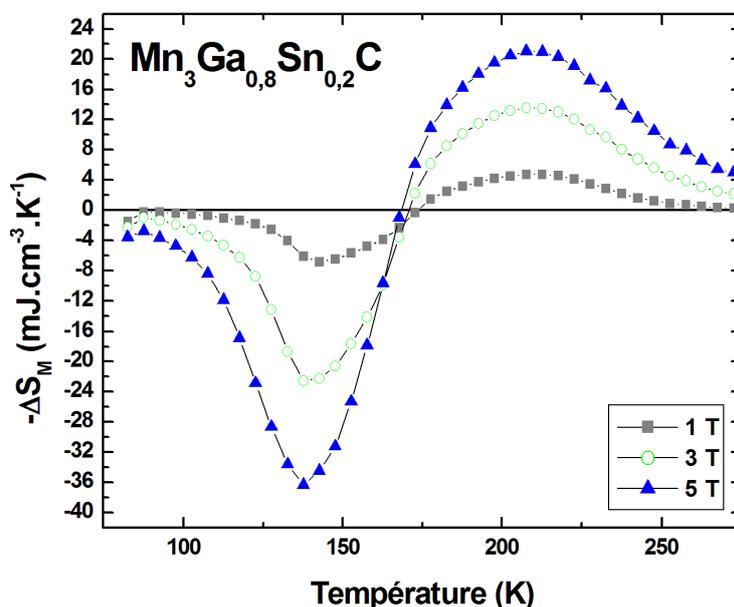


Figure IV.5 - Courbes de variation d'entropie magnétique du composé $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{C}$ à des variations de champ de 1T, 3T et 5T

Deux pics de signe opposé de variation d'entropie magnétique sont discernables, caractéristiques des deux transitions magnétiques. Le Tableau IV.3 résume les principales caractéristiques magnétocaloriques du composé $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{C}$.

Température de transition	$-\Delta S_{\max}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)			δT_{FWHM} (K)			RCP (mJ.cm^{-3})			q (mJ.cm^{-3})		
	1T	3T	5T	1T	3T	5T	1T	3T	5T	1T	3T	5T
143 K	-6,9	-22,6	-36,4	33	35	38	-230	-789	-1399	-234	-795	-1369
223 K	4,7	13,5	21,0	55	64	69	258	861	1456	213	676	1076

Tableau IV.3 - Principales propriétés magnétocaloriques du composé $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{C}$

A titre de comparaison pour Mn_3GaC , Yu *et al.* estiment à environ $13 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ soit environ $88,7 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ le maximum de l'entropie magnétique à 156 K pour une variation de champ de 5 T [4] ; alors que dans ces mêmes conditions, nous trouvons seulement $36,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

Globalement, la substitution du gallium par de l'étain conduit à une augmentation des paramètres de maille mais aussi à une diminution des températures de transition et n'améliore pas les propriétés magnétocaloriques du composé pur.

IV.2.2 Mn₃Ga_{1-x}Zn_xC

a. Synthèse et cristallographie

Les échantillons de Mn₃Ga_{1-x}Zn_xC ont été synthétisés pour les compositions suivantes : x = 0,1; 0,2 ; 0,3 ; 0,5; 0,7 et 0,9.

Les diffractogrammes X obtenus confirment la structure Pm $\bar{3}$ m pérovskite et la présence de carbone libre. Les raies caractéristiques de la structure se déplacent vers les petits angles de diffraction (Figure IV.6). Les paramètres de maille augmentent linéairement avec la teneur en zinc (Tableau IV.4) et vérifient la loi de Vegard [15]. Ces résultats sont comparables à ceux observés par Kanomata *et al.*[11].

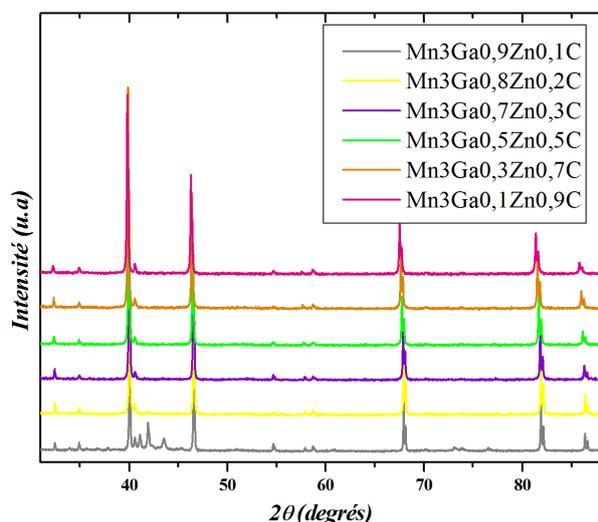


Figure IV.6 - Diffractogrammes X des échantillons Mn₃Ga_{1-x}Zn_xC (x=0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9)

Composé	a (Å)	V (Å ³)	ρ (g.cm ⁻³)
Mn ₃ Ga _{0,9} Zn _{0,1} C	3,8990(3)	59,273 (9)	6,89
Mn ₃ Ga _{0,8} Zn _{0,2} C	3,8991(1)	59,279 (3)	6,88
Mn ₃ Ga _{0,7} Zn _{0,3} C	3,9013(1)	59,379 (3)	6,85
Mn ₃ Ga _{0,5} Zn _{0,5} C	3,9069(1)	59,638 (3)	6,80
Mn ₃ Ga _{0,3} Zn _{0,7} C	3,9123(1)	59,886 (3)	6,75
Mn ₃ Ga _{0,1} Zn _{0,9} C	3,9190(2)	60,190 (6)	6,69

Tableau IV.4 - Paramètres de maille des composés Mn₃Ga_{1-x}Zn_xC (x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9)

Des mesures quantitatives ont été réalisées à la microsonde de Castaing et les résultats montrent que les compositions réelles sont proches des compositions nominales, mais la teneur en carbone ne peut pas être dosée.

b. Mesures magnétiques

L'influence du zinc sur les propriétés magnétiques des composés Mn₃Ga_{1-x}Zn_xC a été évaluée par des mesures thermomagnétiques sous un champ de 0,05 T (Figure IV.7).

Deux comportements distincts sont observés parmi les alliages $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$:

- pour $x \leq 0,2$, le comportement magnétique est semblable à celui de Mn_3GaC non substitué, les trois transitions magnétiques sont présentes ;
- pour $0,3 \leq x \leq 0,9$, seules deux transitions magnétiques subsistent, la phase antiferromagnétique basse température disparaît.

Les températures de transition de tous les échantillons sont rassemblées dans le Tableau IV.5. La tendance générale est à l'augmentation des températures de transition T_C et T_{t1} avec la teneur en zinc, alors que T_{t2} (pour $x \leq 0,2$) diminue conduisant à un élargissement du domaine ferromagnétique canté.

En comparaison avec les températures de transition déterminées par Fruchard *et al.* dans une étude antérieure, les températures de Curie relevées de nos composés sont assez proches des leurs cependant de grandes différences sont observées pour les températures de transitions T_{t1} et T_{t2} des composés $Mn_3Ga_{0,9}Zn_{0,1}C$ et $Mn_3Ga_{0,8}Zn_{0,2}C$ [9]. Ces écarts de température avec leurs composés sont certainement dus aux différences dans les teneurs en carbone. Le déficit en carbone provoque en effet un déséquilibre des interactions Mn-C-Mn responsables des interactions antiferromagnétiques à basse température pouvant moduler les T_t et même faire disparaître la phase antiferromagnétique [8].

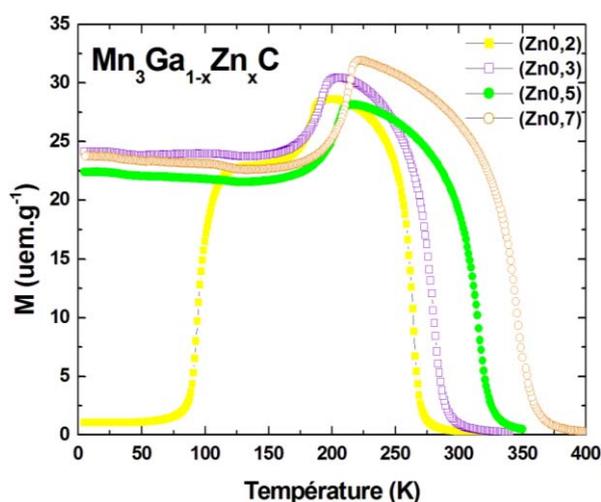


Figure IV.7 - Courbes thermomagnétiques des composés $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$ ($\mu_0H = 0,05T$)

Composé	T_C (K)	T_{t1} (K)	T_{t2} (K)	M ($\mu_B/u.f.$)
$Mn_3Ga_{0,9}Zn_{0,1}C$	263	184	118	1,2
$Mn_3Ga_{0,8}Zn_{0,2}C$	265	186	94	2,7
$Mn_3Ga_{0,7}Zn_{0,3}C$	280	193	-	3,2
$Mn_3Ga_{0,5}Zn_{0,5}C$	316	205	-	3,3
$Mn_3Ga_{0,3}Zn_{0,7}C$	346	215	-	3,4
$Mn_3Ga_{0,1}Zn_{0,9}C$	388	222	-	3,5

Tableau IV.5 - Températures de transition et aimantation à 5 K sous 9 T des composés $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$

Les différences de comportement magnétique entre les composés faiblement substitués ($x \leq 0,2$) et ceux plus riches en zinc ($0,3 \leq x \leq 0,9$) se retrouvent aussi lors des mesures d'aimantation réalisées à 5 K (Figure IV.8).

Pour les composés $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{C}$ où $x \leq 0,2$, le comportement de l'aimantation est caractéristique d'un comportement métamagnétique. Pour ces compositions, un champ de 9 T est insuffisant pour atteindre l'alignement complet des moments magnétiques.

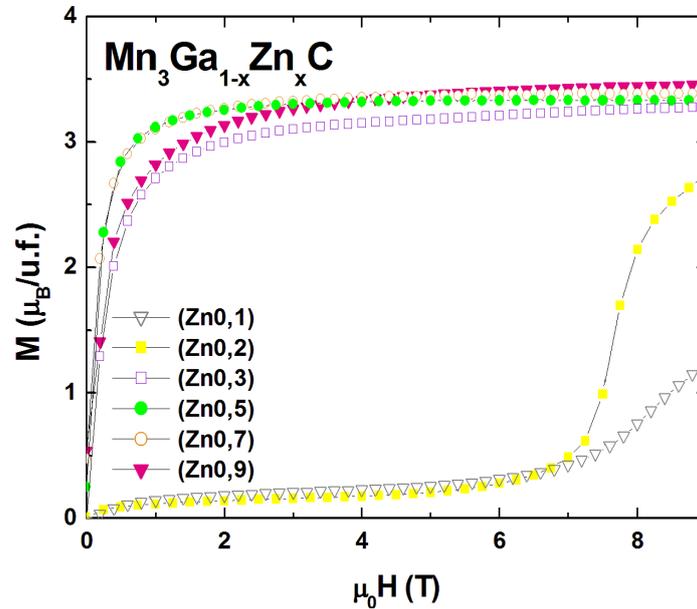


Figure IV.8 - Courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{C}$

Pour les autres composés ($0,3 \leq x \leq 0,9$), les courbes d'aimantation à 5 K sont caractéristiques de composés ferromagnétiques. Les valeurs des moments à saturation apparaissent indépendantes de la teneur en zinc. Le moment magnétique par atome est de l'ordre de $1,1 \mu_B$.

c. Propriétés magnétocaloriques

Les variations d'entropie magnétique $-\Delta S_M(T)$ (Figure IV.9 et Figure IV.10) des composés $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{C}$ ont été calculées à partir des isothermes magnétiques $M(H)$ séparées de 5 K et enregistrées sous un champ maximal de 5 T.

Comme précédemment lors des mesures magnétiques, l'allure des courbes des composés faiblement substitués diffère de celles des composés plus riches en zinc. Pour des teneurs en zinc inférieures à 0,2, les courbes présentent deux maxima d'entropie magnétique de signe opposé : le pic positif à T_C correspond à l'effet magnétocalorique « conventionnel » et celui négatif à T_{t1} correspond à l'effet magnétocalorique « inverse ».

Pour les autres composés, les courbes de variation d'entropie magnétique ne présentent qu'un seul pic (positif) à T_C .

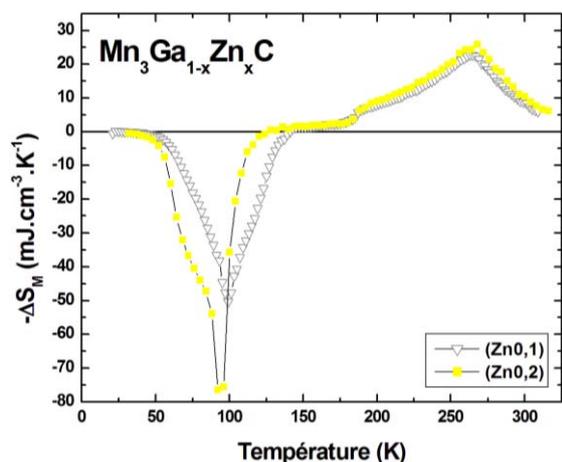


Figure IV.9 - Variations d'entropie magnétique des composés $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$, $x = 0,1$ et $0,2$ ($\Delta H = 5$ T)

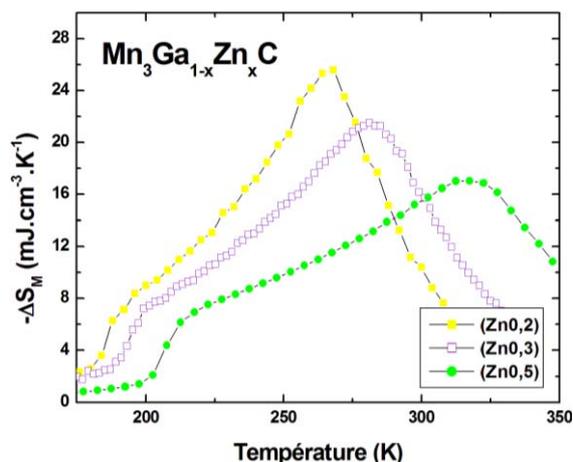


Figure IV.10 - Variations d'entropie magnétique des composés $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$, pour $0,2 \leq x \leq 0,5$ ($\Delta H = 5$ T)

Sur la Figure IV.11, les variations d'entropie magnétique du composé $Mn_3Ga_{0,9}Zn_{0,1}C$ ont été suivies à différents champs : 1 T, 3 T et 5 T. L'amplitude du pic positif évolue régulièrement avec le champ magnétique alors que l'amplitude du pic négatif augmente plus brutalement en champ faible. Ces comportements sont caractéristiques d'une transition du second ordre pour le pic positif et d'une transition du premier ordre pour le pic négatif.

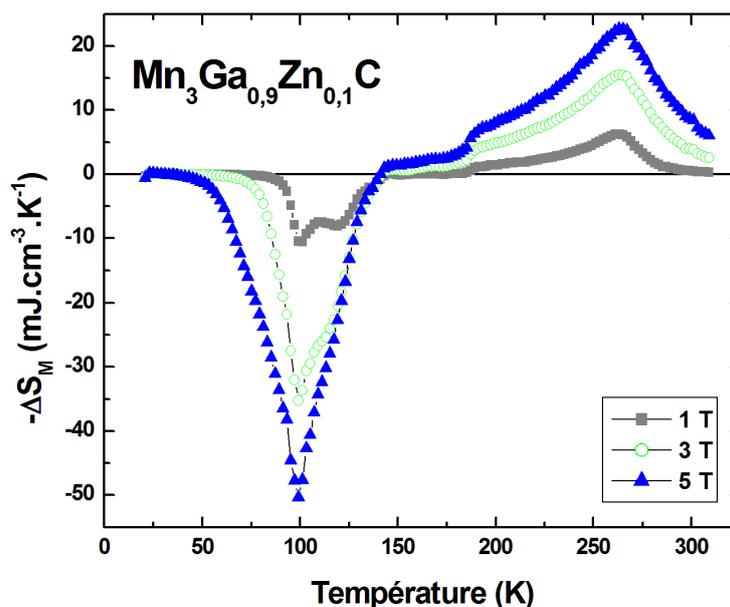


Figure IV.11 - Variations d'entropie magnétique du composé $Mn_3Ga_{0,9}Zn_{0,1}C$, pour des variations de champ $\Delta H = 1$ T, 3 T et 5 T

Les principales données magnétocaloriques des composés $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$ sont rassemblées dans le Tableau IV.6.

Composé	$-\Delta S_{M1}$	δT	RCP ₁	q_1	$-\Delta S_{M2}$	δT	RCP ₂	q_2
	(mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	(K)	(mJ.cm ⁻³)	(mJ.cm ⁻³)	(mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	(K)	(mJ.cm ⁻³)	(mJ.cm ⁻³)
Mn ₃ Ga _{0,9} Zn _{0,1} C	-50,4	35	-1742	-1725	22,7	71	1598	1054
Mn ₃ Ga _{0,8} Zn _{0,2} C	-76,6	27	-2043	-2078	25,9	70	1768	1233
Mn ₃ Ga _{0,7} Zn _{0,3} C	-	-	-	-	21,5	88	1894	1078
Mn ₃ Ga _{0,5} Zn _{0,5} C	-	-	-	-	17,1	119	2040	908

Tableau IV.6 - Principales données magnétocaloriques des composés $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) à une variation de champ de 5 T

De manière générale, l'insertion du zinc dans le composé Mn_3GaC entraîne une diminution des maxima à T_C qui s'accompagne d'un élargissement du pic de la variation d'entropie magnétique de telle sorte que la capacité de réfrigération (RCP) associée à ce pic augmente. Pour $x \leq 0,2$, l'intensité du pic tend à augmenter et sa largeur à diminuer faiblement conduisant ainsi à une légère augmentation de la capacité de réfrigération.

En résumé, la substitution du gallium par de l'étain ou du zinc conduit à une augmentation des paramètres de mailles. Pour les faibles taux de substitution, le comportement de Mn_3GaC est conservé, la transition ferromagnétique-ferromagnétique canté n'étant cependant plus visible dans $Mn_3Ga_{0,8}Sn_{0,2}C$. La substitution par le zinc tend à augmenter T_{t1} et T_C mais à diminuer T_{t2} ; alors qu'avec la substitution par l'étain T_c et T_t diminuent. Les composés riches en zinc ne présentent plus la transition T_{t2} . Ces évolutions de propriétés magnétiques se répercutent au niveau de la réponse magnétocalorique. Les composés les moins substitués présentent une structure à deux pics de signes opposés ($-\Delta S_M$ est positif à T_C et est négatif à T_t). Les composés les plus substitués ne présentent plus qu'un seul pic à T_C , la transition ferromagnétique-ferromagnétique canté ne s'accompagnant pas de variation d'entropie significative.

IV.3 $Mn_3M_{1-x}M'_x C$

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons étudié des composés $Mn_3M_{1-x}M'_x C$, où M et M' sont différents du gallium. D'autres composés du type Mn_3MC ($M \neq Ga$) sont déjà connus [16-19]. Ainsi, des composés comme Mn_3InC ou Mn_3SnC présentent une seule phase ferromagnétique alors que Mn_3ZnC devient ferromagnétique canté à plus basse température. Le tableau suivant récapitule quelques caractéristiques de ces composés.

Composé	Structure	a (Å)	T _C (K)	T _i (K)	Moment à saturation ($\mu_B/u.f.$)	Références
Mn_3AlC	$Pm\bar{3}m$	3,871	293	-	3,6	[20]
Mn_3ZnC	$Pm\bar{3}m$	3,924	380	233	3,4	[21]
Mn_3GeC	$Pm\bar{3}m$	3,87	330	-	-	[18]
Mn_3InC	$Pm\bar{3}m$	3,992	272	-	3,6	[16]
Mn_3SnC	$Pm\bar{3}m$	3,981	279	-	1,3	[18, 22]

Tableau IV.7 – Cristallochimie et propriétés magnétiques des carbures Mn_3MC

A ce jour, les propriétés magnéto-caloriques des solutions solides issues de ces composés ont été peu étudiées [23]. A partir de données bibliographiques des solutions solides déjà connues, une investigation des propriétés magnéto-caloriques des composés les plus intéressants a été réalisée.

IV.3.1 $Mn_3Zn_{1-x}Sn_x C$

Les propriétés de transport et magnéto-résistives des composés $Mn_3Zn_{1-x}Sn_x C$ ont été étudiées récemment [24]. Pour des compositions allant jusqu'à $x = 0,5$, les composés $Mn_3Zn_{1-x}Sn_x C$ présentent une transition paramagnétique-ferromagnétique et une transition ferromagnétique-ferromagnétique cantée. Au-delà de $x = 0,6$, les composés $Mn_3Zn_{1-x}Sn_x C$ sont uniquement ferromagnétiques. Le Tableau IV.8 détaille les températures de transition de quelques compositions intéressantes.

Composition	T_C (K)	T_t (K)	Type de transition à T_t
Mn ₃ Zn _{0,4} Sn _{0,6} C	188	170	Ferro - antiferromagnétique
Mn ₃ Zn _{0,5} Sn _{0,5} C	200	168	Ferro - ferromagnétique canté
		142	Ferro canté - antiferromagnétique
Mn ₃ Zn _{0,6} Sn _{0,4} C	265	184	Ferro - ferromagnétique canté
Mn ₃ Zn _{0,75} Sn _{0,25} C	325	205	Ferro - ferromagnétique canté
Mn ₃ Zn _{0,9} Sn _{0,1} C	360	220	Ferro - ferromagnétique canté

Tableau IV.8 - Températures de transition magnétique pour quelques composés Mn₃Zn_{1-x}Sn_xC d'après [24]

Notre choix s'est arrêté sur les compositions Mn₃Zn_{0,65}Sn_{0,35}C et Mn₃Zn_{0,7}Sn_{0,3}C afin d'exploiter les propriétés magnéto-caloriques à une température de Curie voisine de l'ambiante. Les échantillons de Mn₃Zn_{1-x}Sn_xC ont été synthétisés dans les mêmes conditions que précédemment et le contrôle par diffraction des rayons X confirme que les composés cristallisent dans la structure type pérovskite. En dépit des teneurs en étain assez proches, les paramètres cristallins pour Mn₃Zn_{0,65}Sn_{0,35}C et Mn₃Zn_{0,7}Sn_{0,3}C sont distincts, respectivement de 3,947 (1) Å et 3,944 (1) Å.

a. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés Mn₃Zn_{0,65}Sn_{0,35}C et Mn₃Zn_{0,7}Sn_{0,3}C ont ensuite été déterminées ainsi que leurs propriétés magnéto-caloriques.

Les courbes thermomagnétiques de Mn₃Zn_{0,65}Sn_{0,35}C et Mn₃Zn_{0,7}Sn_{0,3}C diffèrent quelque peu par leur allure générale (Figure IV.12 et Figure IV.13); car pour Mn₃Zn_{0,65}Sn_{0,35}C, les mesures ont été réalisées en mode ZFC (Zero Field Cooled) alors que celles de Mn₃Zn_{0,7}Sn_{0,3}C ont été obtenues en mode FCC (Field Cooled Cooling).

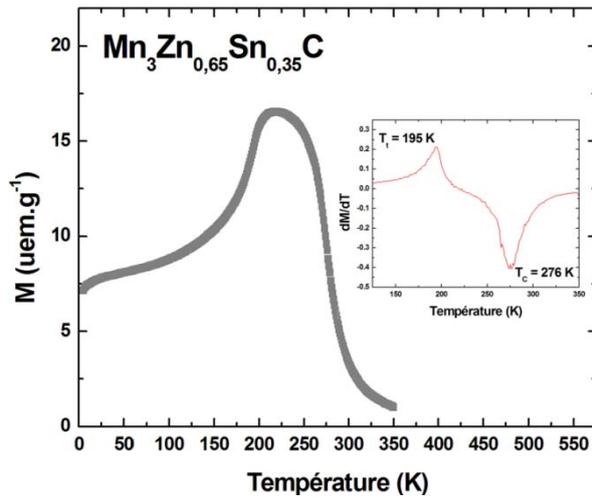


Figure IV.12 - Variation thermique de l'aimantation de $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0,65}\text{Sn}_{0,35}\text{C}$ ($\mu_0 H = 0,05\text{T}$)

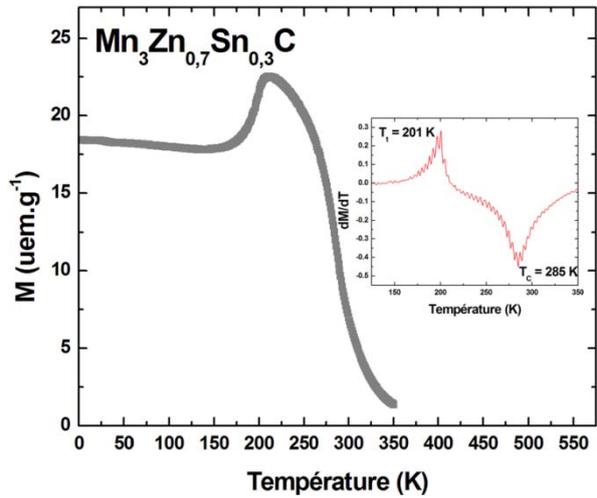


Figure IV.13 - Variation thermique de l'aimantation de $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{C}$ ($\mu_0 H = 0,05\text{T}$)

Les températures de transition sont de l'ordre de 195 K et 201 K suivies de températures de Curie de 276 K et 285 K, pour $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0,65}\text{Sn}_{0,35}\text{C}$ et $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{C}$ respectivement. Bien que les compositions des échantillons soient très proches, les températures de transitions augmentent bien avec l'insertion de zinc et vérifient la tendance générale observée par Y.B. Li *et al.* [24].

Le moment magnétique à saturation à 5 K pour $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0,65}\text{Sn}_{0,35}\text{C}$ et $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{C}$ est proche de $3,2 \mu_B/\text{u.f.}$.

b. Propriétés magnétocaloriques

Dans ces composés, seule la transition paramagnétique-ferromagnétique présente un intérêt pour l'étude des propriétés magnétocaloriques. Les variations de l'entropie magnétique des échantillons pour les variations de champ magnétique de 1 T, 3 T et 5 T sont représentées sur les figures IV.14 et IV.15 et les grandeurs caractéristiques sont données dans le Tableau IV.9. La capacité de réfrigération q est calculée pour une fenêtre de ± 30 K autour de la température de Curie. Les deux composés se caractérisent par des pics $-\Delta S_M$ peu intenses ($\sim 12 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $\Delta H = 5$ T) mais très larges, probablement en raison d'effets d'alliages.

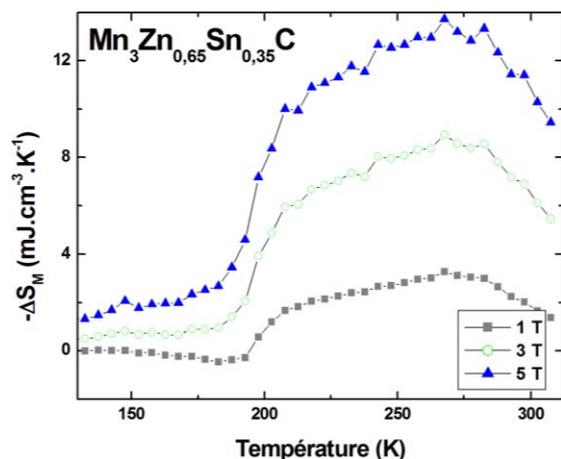


Figure IV.14 - Courbes de variation d'entropie magnétique du composé $Mn_3Zn_{0,65}Sn_{0,35}C$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

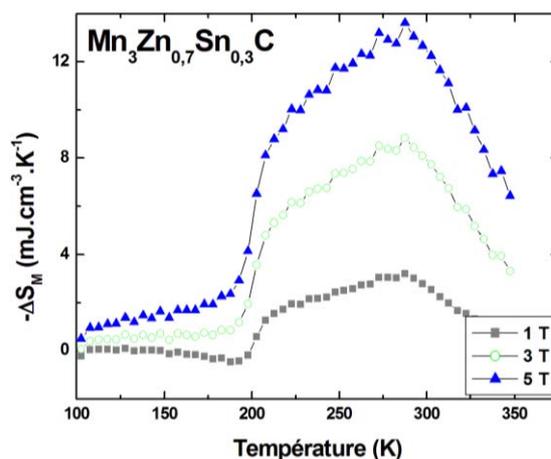


Figure IV.15 - Courbes de variation d'entropie magnétique du composé $Mn_3Zn_{0,7}Sn_{0,3}C$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

De ce fait, les pouvoirs de refroidissement (RCP) de ces matériaux atteignent des valeurs bien supérieures à celle de $Mn_3Ga_{0,8}Sn_{0,2}C$ et comparables à celles des composés $Mn_3Ga_{1-x}Zn_xC$, jusqu'à 1919 mJ/cm^3 pour $Mn_3Zn_{0,7}Sn_{0,3}C$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$).

Composé	$-\Delta S_{\max} \text{ (mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1})$			$\delta T_{FWHM} \text{ (K)}$			RCP $\text{(mJ.cm}^{-3})$			q $\text{(mJ.cm}^{-3})$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$Mn_3Zn_{0,65}Sn_{0,35}C$	3,3	8,9	13,7	93	113	118	304	1009	1624	168	484	758
$Mn_3Zn_{0,7}Sn_{0,3}C$	3,2	8,8	13,6	106	128	141	340	1130	1919	162	427	741

Tableau IV.9 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés $Mn_3Zn_{0,65}Sn_{0,35}C$ et $Mn_3Zn_{0,7}Sn_{0,3}C$

Des propriétés magnétocaloriques peu différentes et des T_C proches de l'ambiante sont les points forts de ces composés. En effet la réalisation d'un matériau composite associant ces deux compositions à un autre composé moins riche en étain, permettrait d'exploiter un effet magnétocalorique quasi-constant sur un domaine de température de largeur supérieure à 100 K (Figure IV.16). Un tel matériau offrirait un domaine de travail très étendu et une réponse $-\Delta S_M(T)$ quasi-constante s'approchant des conditions requises par les cycles idéaux de Brayton ou d'Ericsson [25].

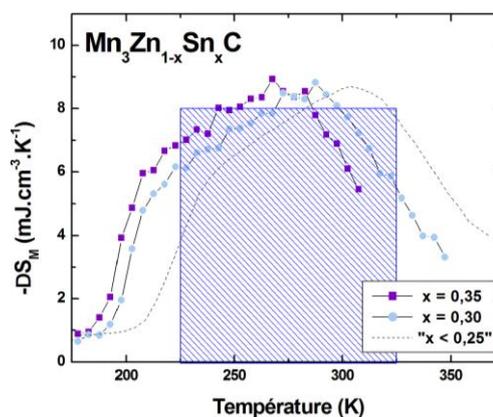


Figure IV.16 - Courbes de variation d'entropie magnétique de $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xC$ à une variation de champ de 3 T (courbe fictive d'un composé peu riche en étain en pointillé)

IV.3.2 $Mn_3In_{1-x}Al_xC$

Les composés $Mn_3In_{1-x}Al_xC$ n'ont pas encore été étudiés ni cristallographiquement ni magnétiquement, probablement car les propriétés magnétiques des composés purs sont proches (même comportement magnétique, même moment à saturation...). La substitution de l'indium dans Mn_3InC par l'aluminium a été guidée par celle déjà réalisée sur le composé Mn_3GaC [26]. L'indium étant un atome isovalent du gallium, la possibilité d'insérer de l'aluminium dans Mn_3InC a donc été envisagée.

a. Synthèse et cristalochimie

Les échantillons ont été élaborés pour des concentrations en aluminium allant de 0,1 à 0,9 suivant le même procédé de synthèse que celui utilisé pour le composé Mn_3GaC . Les nouveaux composés ont tous été contrôlés par DRX et présentent tous les raies caractéristiques du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (Figure IV.17). Les concentrations en aluminium ont pu être vérifiées par microsonde et sont identiques aux compositions nominales. La présence de carbone libre est systématiquement relevée dans tous les échantillons ainsi que de l'indium libre pour certains composés (Figure IV.18).

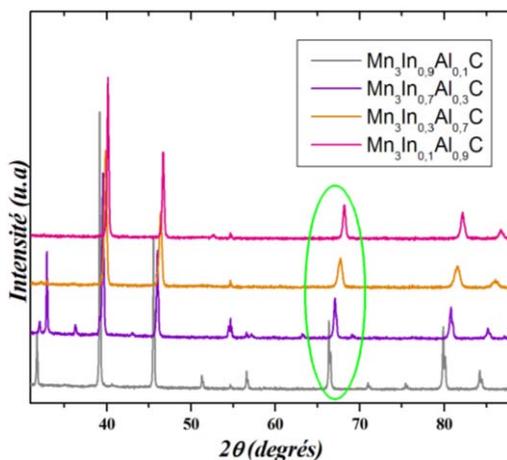


Figure IV.17 - Diffractogrammes X des composés $Mn_3In_{1-x}Al_xC$

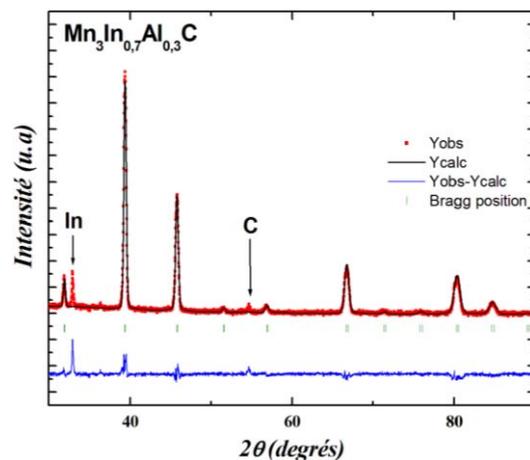


Figure IV.18 - Diffractogramme X de $Mn_3In_{0,7}Al_{0,3}C$ (In : indium, C : carbone libre)

Le paramètre de maille des composés diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium (Tableau IV.10). Cependant, en suivant plus précisément le paramètre a à chaque concentration : son évolution est non régulière. Les faibles fluctuations autour de l'évolution

linéaire du paramètre a , représentée par les pointillés bleus (Figure IV.19), peuvent s'expliquer par la présence de lacunes en carbone. Le composé $\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ semble nettement déficitaire en carbone.

Composé	a (Å)	V (Å ³)	ρ (g.cm ⁻³)
$\text{Mn}_3\text{In}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{C}$	3,9797(2)	63,035 (6)	7,49
$\text{Mn}_3\text{In}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{C}$	3,9723(3)	62,680 (9)	7,22
$\text{Mn}_3\text{In}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{C}$	3,9626(5)	62,22 (1)	7,08
$\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$	3,8934(2)	59,019 (6)	6,97
$\text{Mn}_3\text{In}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{C}$	3,9144(6)	59,98 (1)	6,37
$\text{Mn}_3\text{In}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{C}$	3,8891(4)	58,82 (1)	6,00

Tableau IV.10 - Paramètres cristallins des composés $\text{Mn}_3\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9$)

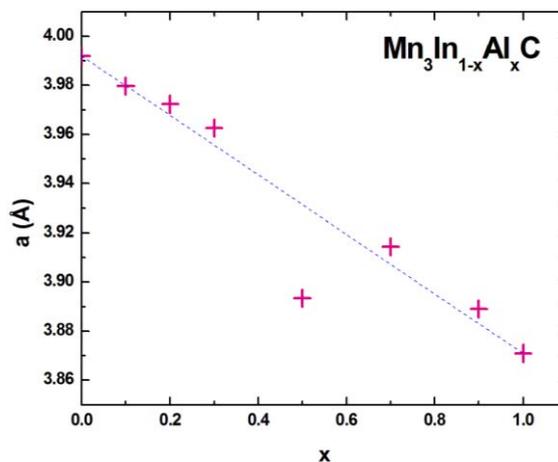


Figure IV.19- Evolution du paramètre de maille a avec l'insertion d'aluminium dans le composé $\text{Mn}_3\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$

Cette hypothèse sera vérifiée qualitativement lors des mesures d'aimantation.

b. Mesures magnétiques

En observant les courbes thermomagnétiques de la Figure IV.20, le composé $\text{Mn}_3\text{In}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{C}$ présente deux transitions magnétiques : paramagnétique-ferromagnétique et ferromagnétique-ferromagnétique cantée. Alors que les autres composés sont de simples ferromagnétiques avec des T_C supérieures à 350 K (pour $x \geq 0,3$), à l'exception de $\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$. La différence des comportements magnétiques entre ces composés semble provenir du déficit en carbone, les RX et la microanalyse X confirmant bien l'insertion de l'aluminium dans les échantillons.

Il est donc probable que tous les composés $\text{Mn}_3\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ synthétisés soient déficitaires en carbone, mis à part $\text{Mn}_3\text{In}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{C}$, ce qui expliquerait le comportement entièrement ferromagnétique de ces composés et leur T_C élevée. Le comportement très singulier de $\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ doit être vraisemblablement tiré son origine d'une forte sous-stœchiométrie en carbone.

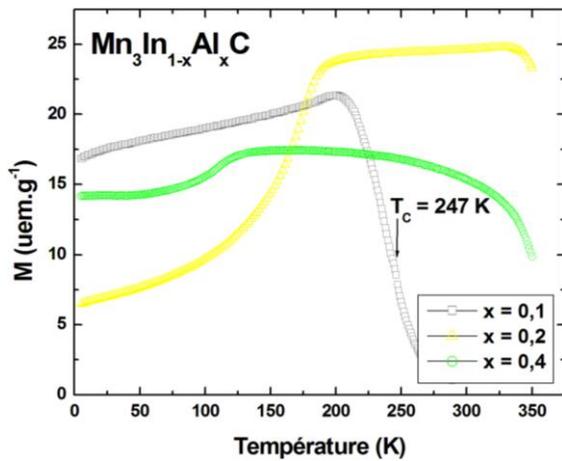


Figure IV.20 - Variation thermique de l'aimantation des composés $Mn_3In_{1-x}Al_xC$ ($\mu_0H = 0,05T$)

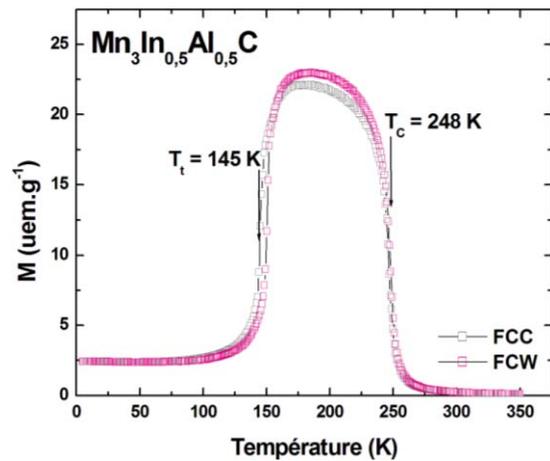


Figure IV.21 - Variation thermique de l'aimantation de $Mn_3In_{0,5}Al_{0,5}C$ ($\mu_0H = 0,05T$)

En effet, le composé $Mn_3In_{0,5}Al_{0,5}C$ se comporte sensiblement comme le composé Mn_3GaC avec ses deux transitions : paramagnétique-ferromagnétique et ferromagnétique-antiferromagnétique (Figure IV.21). Les courbes magnétiques du composé $Mn_3In_{0,5}Al_{0,5}C$ réalisées en FCC et FCW mettent en évidence par la superposition des deux courbes le caractère « second ordre » de la transition à T_C et par la présence d'une hystérèse thermique celui « premier ordre » autour de T_t .

Ce comportement atypique a déjà été observé dans la solution solide $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xC$ où seul le composé $Mn_3Zn_{0,5}Sn_{0,5}C$ se comportait magnétiquement comme Mn_3GaC [27]. La structure de bande modifiée par les substitutions est sensible aux variations du nombre d'électrons sur le métal (Ga, Zn, Sn...) comme à celles sur l'élément non métallique (C ou N) et de ses lacunes [8, 27]. Ainsi, il semblerait qu'un déficit en carbone dans le composé $Mn_3In_{0,5}Al_{0,5}C$ conduirait à un comportement magnétique comparable à Mn_3GaC .

c. Propriétés magnétocaloriques

Pour notre étude magnétocalorique, nous avons considéré que le composé $Mn_3In_{0,5}Al_{0,5}C$ était le plus intéressant avec ses deux transitions magnétiques pouvant être exploitées.

La Figure IV.22 illustre bien le caractère « premier ordre » de la transition à 145 K où la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ dépend fortement du champ appliqué contrairement à la dépendance régulière de l'effet magnétocalorique à la transition du second ordre à 247 K.

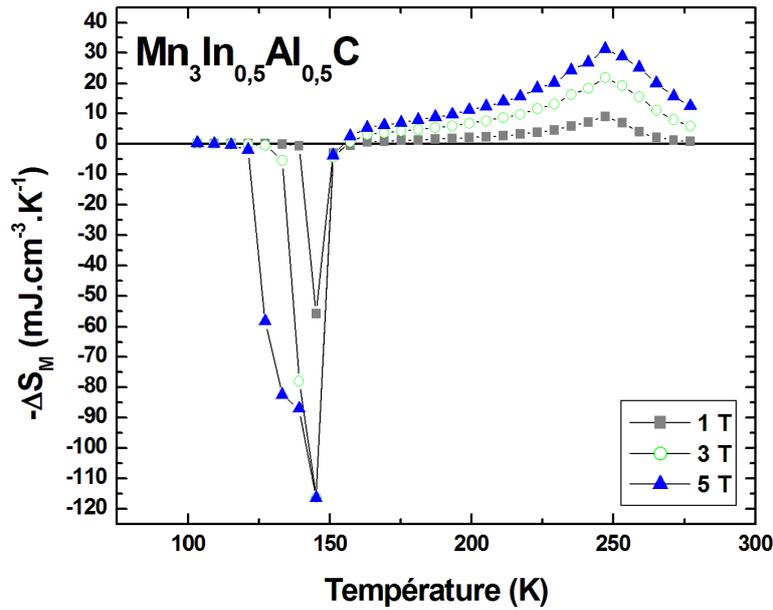


Figure IV.22 - Courbes de variation d'entropie magnétique de $\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

Température de transition	$-\Delta S_{\text{max}}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)			δT_{FWHM} (K)			RCP (mJ.cm^{-3})			q (mJ.cm^{-3})		
	1T	3T	5T	1T	3T	5T	1T	3T	5T	1T	3T	5T
145 K	-55,8	-116,4	-116,4	6	11	21	-334	-1280	-2445	-347	-1171	-1996
247 K	9,1	21,8	31,3	28	43	55	254	938	1721	281	855	1345

Tableau IV.11 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$

Ainsi on retrouve dans le Tableau IV.11, des valeurs de maxima $-\Delta S_{\text{max}}$ nettement supérieures à T_t qu'à T_C . Toutefois, les valeurs caractéristiques RCP et q sont comparables à ces deux transitions jusqu'à 3T ce qui rappelle bien l'importance de la largeur à mi-hauteur des pics, autrement dit de l'intervalle de température de travail. Les capacités de réfrigération de $\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ sont du même ordre de grandeur que $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{C}$ voire meilleure.

Dans cette étude, nous avons synthétisé une nouvelle solution solide $\text{Mn}_3\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ et découvert des propriétés magnétocaloriques intéressantes pour le composé $\text{Mn}_3\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$. Cependant, nous avons été vite confrontés aux problèmes liés à la stœchiométrie réelle en carbone. Les propriétés magnétiques des composés $\text{Mn}_3\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ semblent être très sensibles à la teneur en carbone qui est un facteur difficile à maîtriser et à évaluer. Sa quantification à la microsonde de Castaing est quasi-impossible et ne peut être que semi-quantitative aux neutrons. La solution à envisager est la quantification à la sonde nucléaire.

IV.3.3 Autres substitutions

Cette dernière partie regroupe les premiers résultats encore partiels obtenus avec d'autres substitutions. Certains comportements sont encourageants.

a. $Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$

Dans la bibliographie, on répertorie quelques études sur la substitution partielle du gallium par de l'aluminium mais aucune sur celle de l'étain [5, 10, 26, 28]. Ainsi, nous avons élaboré le composé $Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$, en suivant le protocole de synthèse de Mn_3GaC , afin de déterminer ses propriétés cristallographiques, magnétiques et magnétocaloriques.

Le diffractogramme obtenu aux rayons X présente une phase majoritaire qui s'indexe dans une maille cubique ($Pm\bar{3}m$) de paramètre $a = 3,9806$ (1) Å et quelques impuretés : du carbone libre, des traces de MnO , $MnSn_2$ et d'étain (Figure IV.23). Bien que la teneur en aluminium soit faible, son insertion entraîne une nette diminution du volume de la maille.

Les mesures magnétiques effectuées sur $Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$ indiquent clairement une transition de type paramagnétique-ferromagnétique à $T_C = 216$ K (Figure IV.24). Il est à noter que la température de Curie de ce composé est nettement inférieure à celles des composés purs Mn_3SnC et Mn_3AlC , respectivement de 293 K et 279 K [20, 22].

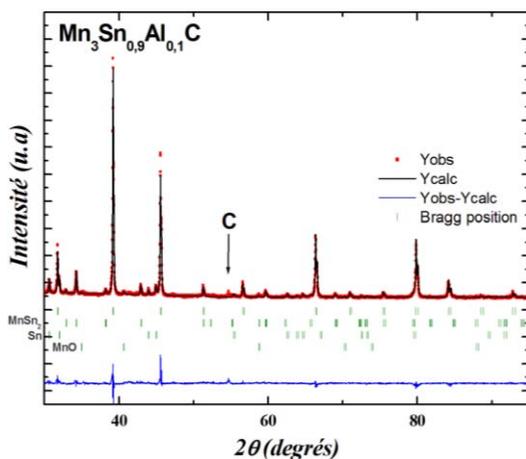


Figure IV.23 - Diffractogramme X de $Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$ (C : carbone libre)

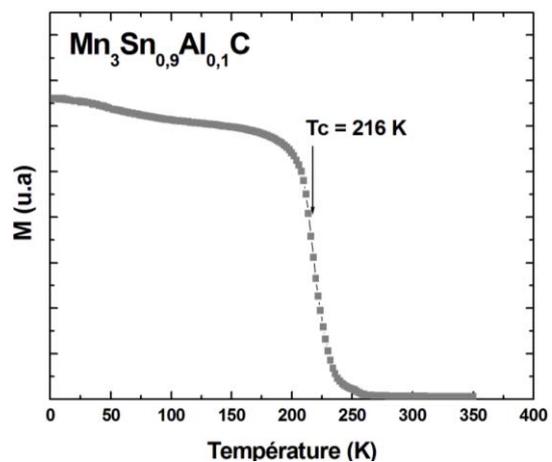


Figure IV.24 - Variation thermique de l'aimantation de $Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$ ($\mu_0H = 0,05T$)

Cette forte baisse de la température de transition a aussi été observée dans les composés $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xC$ étudiés précédemment, atteignant 165 K pour $Mn_3Zn_{0,3}Sn_{0,7}C$ [27] ; elle est due à la diminution des distances Mn-Mn lors de l'insertion d'aluminium qui modifierait alors les interactions d'échange entre les atomes de manganèse [24].

Le moment à saturation de 1,14 $\mu_B/u.f.$ est légèrement inférieur à celui de Mn_3SnC non substitué.

Les courbes de variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$, calculées à partir des isothermes magnétiques, sont centrées autour de la T_C et s'étendent sur un faible domaine en température : $\delta T_{FWHM} \approx 20$ K (Figure IV.25). Le Tableau IV.12 regroupe les grandeurs caractéristiques de l'effet magnétocalorique, où la capacité de réfrigération q a été calculée pour T_C à ± 30 K.

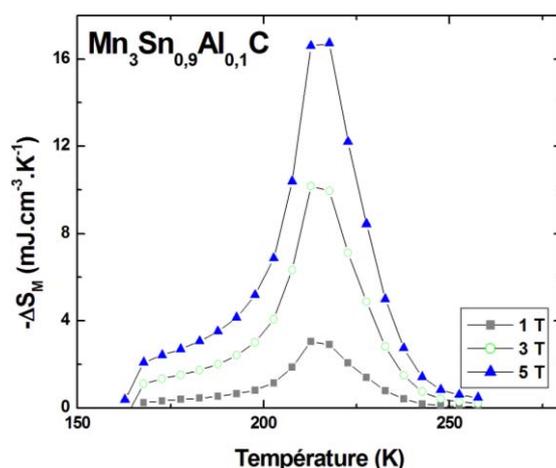


Figure IV.25 - Courbes de variation d'entropie magnétique du composé $Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

$Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$	$-\Delta S_{max} (mJ.cm^{-3}.K^{-1})$			$\delta T_{FWHM} (K)$			RCP ($mJ.cm^{-3}$)			q ($mJ.cm^{-3}$)		
	1T	3T	5T	1T	3T	5T	1T	3T	5T	1T	3T	5T
$T_C = 215$ K	3,1	10,2	16,7	20	22	23	61	224	385	80	277	459

Tableau IV.12 - Principales propriétés magnétocaloriques du composé $Mn_3Sn_{0,9}Al_{0,1}C$

De manière générale, les valeurs de l'entropie magnétique maximale et de la capacité de réfrigération (q et RCP) sont faibles par rapport à celles des autres composés déjà étudiés. De plus, la température de travail basse (215 K) et la faible étendue du pic magnétocalorique (23

K pour $\Delta H = 5$ T) ne permettent pas d'envisager son utilisation pour la réfrigération magnétique à température ambiante.

Toutefois, si le comportement des composés $Mn_3Sn_{1-x}Al_xC$ est comparable à celui des composés $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xC$, il est possible que l'insertion de l'aluminium à des taux plus élevés puisse faire augmenter les températures de transition vers la température ambiante [24].

b. $Mn_{3-x}Fe_xGaC$

A ce jour, très peu d'études sur la substitution du manganèse par un élément 3d dans le composé Mn_3GaC ont été réalisées. Des essais avec de faibles teneurs en métaux 3d ne dépassant pas $x = 0,15$ ont été menées avec des atomes de chrome, de cobalt et de fer [12, 13, 29, 30]. Pour ces taux de substitution, les propriétés magnétiques ne sont que légèrement altérées par rapport à celles de Mn_3GaC (baisse de l'aimantation et modification des températures de transition); et jusqu'alors, seules les propriétés magnétocaloriques des composés $Mn_{3-x}Co_xGaC$ ont été étudiées [30].

Très récemment en 2010, une étude magnétocalorique sur l'influence du fer dans le composé $Mn_{3-x}Fe_xSnC$ a été menée pour des teneurs en fer allant jusqu'à 0,20. Dans cette étude, l'insertion du fer a permis d'étendre le domaine de température de travail mais a aussi affecté les valeurs de l'aimantation qui diminuent continuellement avec l'insertion du fer [31].

Pour clore ce chapitre, trois compositions de $Mn_{3-x}Fe_xGaC$, $0,5 \leq x \leq 1,5$, ont été choisies pour suivre l'évolution des propriétés magnétocaloriques pour de fortes teneurs en fer. Ces composés ont été élaborés suivant le même mode de synthèse que Mn_3GaC .

- *Cristallochimie et mesures magnétiques*

Le contrôle par DRX nous révèle la cristallisation dans la structure cubique $Pm\bar{3}m$ pour toutes les compositions et la présence de quelques impuretés : du carbone (systématiquement), des traces de MnO et parfois de $FeSn$ (Figure IV.26). L'insertion de fer se traduit par une diminution linéaire du paramètre cristallin a (Figure IV.27). Ce résultat est en accord avec le fait que l'atome substituant a un rayon plus faible que celui du manganèse.

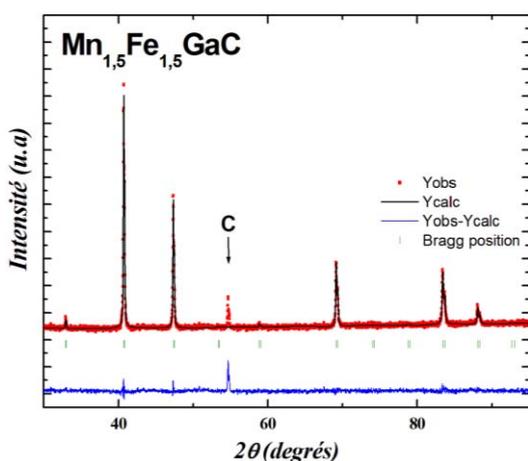


Figure IV.26 - Diffractogramme X de $Mn_{1,5}Fe_{1,5}GaC$ (C : carbone libre)

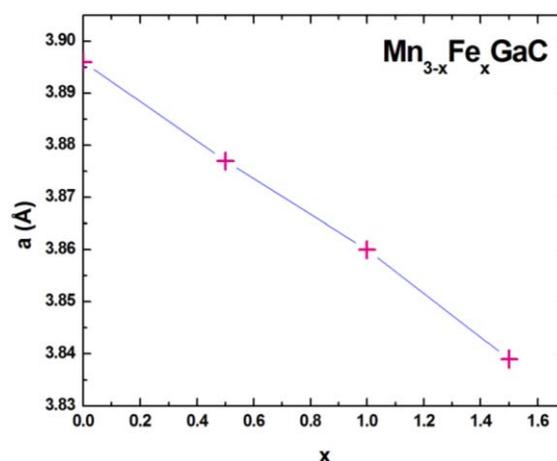


Figure IV.27 - Evolution du paramètre de maille a avec l'insertion de fer dans $Mn_{3-x}Fe_xGaC$

Les mesures d'aimantation $M(T)$ sur les échantillons Mn_2FeGaC et $Mn_{1,5}Fe_{1,5}GaC$ mettent en évidence le caractère ferromagnétique simple de ces composés ainsi que l'augmentation de la température de Curie avec la teneur en fer (Figure IV.28).

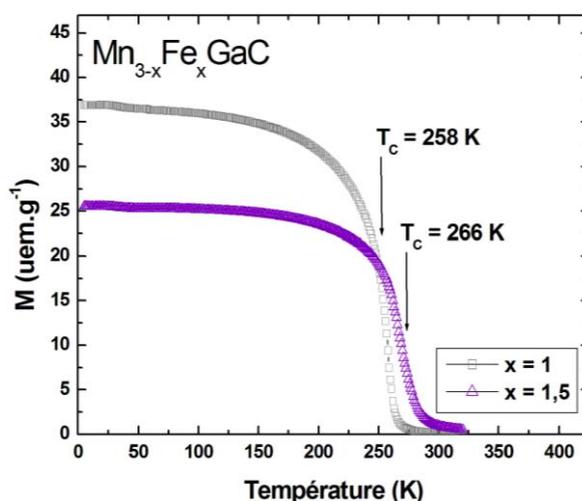


Figure IV.28 - Variation thermique de l'aimantation de Mn_2FeGaC et $Mn_{1,5}Fe_{1,5}GaC$ ($\mu_0H = 0,05T$)

Le composé faiblement substitué en fer, $Mn_{2,5}Fe_{0,5}GaC$, n'a pas pu être mesuré magnétiquement faute de temps. Il aurait été intéressant de savoir si le comportement magnétique typique de Mn_3GaC est conservé.

- *Propriétés magnétocaloriques*

Les propriétés magnétocaloriques des composés Mn_2FeGaC et $Mn_{1,5}Fe_{1,5}GaC$ ont été déterminées à partir des courbes de variation de l'entropie magnétique (Figure IV.29 et Figure IV.30) et sont récapitulées dans le Tableau IV.13. Les valeurs de la capacité de réfrigération q ont été calculées pour l'intervalle ± 30 K autour de la température de Curie.

Comme on peut l'observer sur les courbes ci-dessous (Figure IV.29 et Figure IV.30), les maxima de l'entropie magnétique se déplacent vers les hautes températures avec l'insertion du fer et diminuent également en amplitude (effets d'alliages). Cependant, cette insertion a permis d'élargir les courbes de variation d'entropie magnétique, c'est-à-dire d'augmenter l'intervalle de température de travail. Par conséquent, bien que les valeurs des maxima $-\Delta S_M(T)$ soient plus faibles pour le composé le plus riche en fer, les valeurs de la capacité de réfrigération sont tout à fait comparables entre ces deux composés jusqu'à une variation de champ de 3 T : l'élargissement de δT_{FWHM} avec la concentration en fer contrebalance la baisse du maximum de l'entropie magnétique.

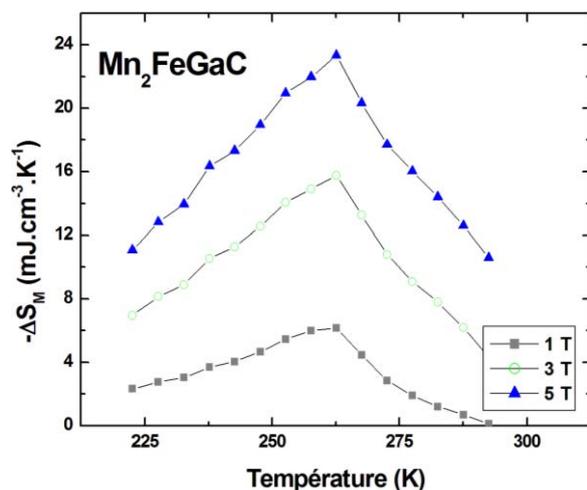


Figure IV.29 - Courbes de variation d'entropie magnétique de Mn_2FeGaC à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

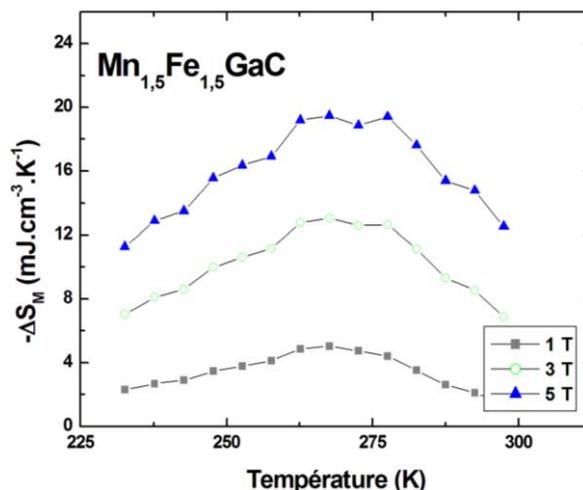


Figure IV.30 - Courbes de variation d'entropie magnétique de $Mn_{1,5}Fe_{1,5}GaC$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

Composé	$-\Delta S_{\max}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)			δT_{FWHM} (K)			RCP (mJ.cm ⁻³)			q (mJ.cm ⁻³)		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
Mn ₂ FeGaC	6,2	15,8	23,3	39	55	65	240	867	1517	212	663	1060
Mn _{1,5} Fe _{1,5} GaC	5,0	13,0	19,5	51	67	71	257	874	1383	218	638	997

Tableau IV.13 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés Mn₂FeGaC et Mn_{1,5}Fe_{1,5}GaC

En résumé, bien que l'on n'ait conservé que la transition ferromagnétique-paramagnétique du composé Mn₃GaC lors de l'insertion du fer ($x \geq 1$), les capacités de réfrigération magnétique sont aussi compétitives pour les composés Mn₂FeGaC et Mn_{1,5}Fe_{1,5}GaC que pour le composé Mn₃GaC dans cette zone de transition (contrairement au composé Mn₃Sn_{0,9}Al_{0,1}C) avec l'avantage de travailler à des températures plus proches de la température ambiante. Le composé le plus faiblement substitué, Mn_{2,5}Fe_{0,5}GaC, n'a pas été caractérisé magnétiquement ni magnétocaloriquement. L'étude de ce composé ainsi que celle d'autres compositions moins riches en fer serait intéressante afin d'établir le diagramme de phases magnétiques de cette solution solide.

IV.4 Conclusion

Dans cette étude des composés Mn₃Ga_{1-x}M_xC et Mn₃M_{1-x}M'_xC, nous avons voulu par le jeu des substitutions moduler les températures de transition pour d'éventuelles applications dans le domaine de la réfrigération magnétique à l'ambiante. Ces travaux, nous ont permis de stabiliser deux nouvelles solutions solides :

- Mn_{1-x}Fe_xGaC, où l'étude de cette solution solide pour des teneurs plus faibles en fer permettrait d'établir un diagramme magnétique complet,
- et Mn₃In_{1-x}Al_xC avec son composé Mn₃In_{0,5}Al_{0,5}C, déficitaire en carbone, au comportement proche de Mn₃GaC.

La teneur en carbone est d'ailleurs un facteur déterminant dans le comportement magnétique de ces composés. Son contrôle permettrait, en plus de connaître sa teneur exacte, d'évaluer les stœchiométries correspondantes à l'établissement d'un comportement magnétique particulier. La sonde nucléaire pourrait être un des moyens envisagés pour caractériser la concentration en carbone de ces composés.

Enfin, l'étude des propriétés magnétocaloriques de ces composés a été réalisée au niveau des transitions magnétiques du premier ordre (quand les composés présentaient un état antiferromagnétique à basses températures) et de celles du second ordre. Cette dernière transition à T_C est souvent négligée dans les études magnétocaloriques récentes [14, 30, 32] pourtant les performances magnétocaloriques au voisinage de cette température sont tout à fait comparables à celles observées à T_t en termes de capacité de réfrigération. La figure ci-dessous résume les pouvoirs de réfrigération RCP de tous les composés analysés. Les triangles pointant vers le haut représentent les RCP de l'effet magnétocalorique conventionnel et ceux pointant vers le bas, l'effet magnétocalorique inverse (Figure IV.31). Pour les matériaux présentant les deux transitions, les RCP à T_t et T_C sont du même ordre de grandeur malgré le fort effet magnétocalorique ($|\Delta S_M^{\max}|$) détecté à la transition du premier ordre T_t .

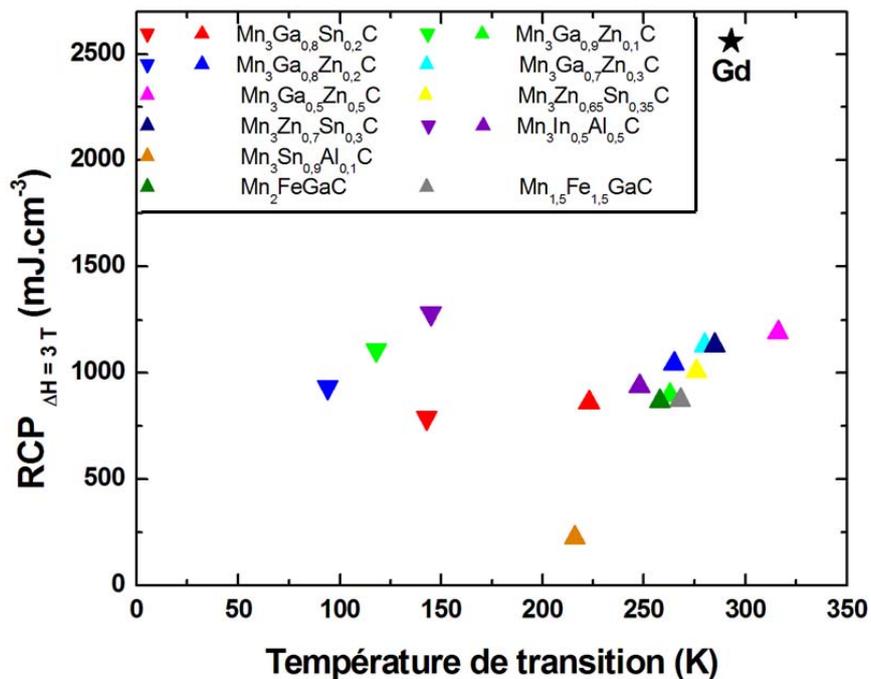


Figure IV.31 - Pouvoir de refroidissement relatif des différents composés $Mn_3M_{1-x}M'_x C$ pour une variation de champ de 3 T

Les performances magnétocaloriques de ces matériaux restent toutefois inférieures à celle du gadolinium et leur emploi, tel quel, comme matériau magnétoréfrigérant est peu probable. Cependant, leur utilisation sous forme de composite peut être intéressante (élargissement du domaine de travail, effet magnétocalorique constant) dans un dispositif évacuant la chaleur dans un réfrigérateur magnétique ou une pompe à chaleur.

Références bibliographiques

- [1] D. Fruchart, E.F. Bertaut, F. Sayetat, M. Nasr Eddine, R. Fruchart, J.P. Sénateur, *Solid State Commun.*, 8 (1970) 91-99.
- [2] D. Fruchart, E.F. Bertaut, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 44 (1978) 781.
- [3] J.-P. Bouchaud, R. Fruchart, R. Pauthenet, M. Guillot, H. Bartholin, F. Chaisse, *J. Appl. Phys.*, 37 (1966) 971-972.
- [4] M.-H. Yu, L.H. Lewis, A.R. Moodenbaugh, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 10128-10130.
- [5] K. Kamishima, T. Goto, T. Sasaki, T. Kanomata, T. Inami, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71 (2002) 922.
- [6] T. Kanomata, M. Kikuchi, T. Kaneko, K. Kamishima, M.I. Bartashevich, H.A. Katori, T. Goto, *Solid State Commun.*, 101 (1997) 811-814.
- [7] M.-H. Yu, L.H. Lewis, A.R. Moodenbaugh, *J. Magn. Magn. Mater.*, 299 (2006) 317-326.
- [8] L.H. Lewis, D. Yoder, A.R. Moodenbaugh, D.A. Fischer, M.H. Yu, *J. Phys. Condens. Matter*, 18 (2006) 1677-1686.
- [9] M.E. Fruchart, M.G. Lorthioir, R. Fruchart, *Mater. Res. Bull.*, 8 (1973) 21-29.
- [10] T. Kanomata, H. Yasui, H. Yoshida, T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.*, 70 (1987) 263-264.
- [11] T. Kanomata, T. Kawashima, H. Yoshida, T. Kaneko, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 4824-4826.
- [12] T. Harada, K. Nishimura, T. Kanomata, T. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32S3 (1993) 280.
- [13] T. Harada, K. Tsuda, R. Chiba, T. Kanomata, T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144 (1995) 135-136.
- [14] T. Tohei, H. Wada, T. Kanomata, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 1800-1802.
- [15] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, (1921) 5-17.
- [16] T. Kanomata, T. Kaneko, Y. Nakagawa, *J. Solid State Chem.*, 96 (1992) 451-454.
- [17] J.P. Sénateur, D. Boursier, P. L'Héritier, G. Lorthioir, M.E. Fruchart, G. Le Caer, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 603-614

- [18] F. Grandjean, A. Gerard, *J. Phys. F*, 6 (1976) 451-467.
- [19] K. Motizuki, H. Nagai, *J. Phys. C*, 21 (1988) 5251-5258.
- [20] A. Kenmotsu, T. Shinohara, H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 32 (1972) 377.
- [21] D. Fruchart, E.F. Bertaut, B. Le Clerc, L.D. Khoï, P. Veillet, G. Lorthioir, M.E. Fruchart, R. Fruchart, *J. Solid State Chem.*, 8 (1973) 182-188.
- [22] B.S. Wang, P. Tong, Y.P. Sun, X. Luo, X.B. Zhu, G. Li, X.D. Zhu, S.B. Zhang, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, *EPL*, 85 (2009) 47004.
- [23] Y. Wen, C. Wang, Y. Sun, M. Nie, L. Fang, Y. Tian, *Solid State Commun.*, 149 (2009) 1519-1522.
- [24] Y.B. Li, W.F. Li, W.J. Feng, Y.Q. Zhang, Z.D. Zhang, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 024411.
- [25] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect And Its Applications*, Institute of Physics Publishing, 2003.
- [26] K. Kamishima, T. Goto, T. Kanomata, *Physica B*, 237-238 (1997) 561-562.
- [27] G. Lorthioir, M.E. Fruchart, M. Nardin, P. l'Héritier, R. Fruchart, *Mater. Res. Bull.*, 8 (1973) 1027-1034.
- [28] Y. Kasamatsu, T. Kanomata, T. Kaneko, T. Hihara, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 (2004) E591-E592.
- [29] T. Harada, T. Kanomata, H. Yoshida, T. Kaneko, *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 23 (1999) 421-423.
- [30] T. Tohei, H. Wada, T. Kanomata, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 (2004) E585-E586.
- [31] B.S. Wang, P. Tong, Y.P. Sun, W. Tang, L.J. Li, X.B. Zhu, Z.R. Yang, W.H. Song, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 (2010) 163-168.
- [32] R. Burriel, L. Tocado, E. Palacios, T. Tohei, H. Wada, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290-291 (2005) 715-718.

Chapitre V - Mn_3Sn_2 et ses dérivés

V.1 Introduction

Alors que jusqu'à récemment les diagrammes de phases Mn-Sn ne signalaient l'existence que d'un composé défini « Mn_2Sn », les travaux non publiés de B. Malaman avaient montré qu'il existe en fait au voisinage de cette composition deux phases différentes : une phase « haute température » non stœchiométrique et une phase « basse température » stœchiométrique [1]. Ces travaux ont été confirmés et précisés en 1997 par Stange et al. [2] qui ont déterminé le diagramme de phases (Figure V.1) et ont montré que le domaine d'homogénéité de la forme non stœchiométrique évoluait avec la température. Le composé stœchiométrique Mn_3Sn_2 est stable en dessous de 813 K ; au-delà de cette température, se forme la phase non stœchiométrique $Mn_{2-x}Sn$.

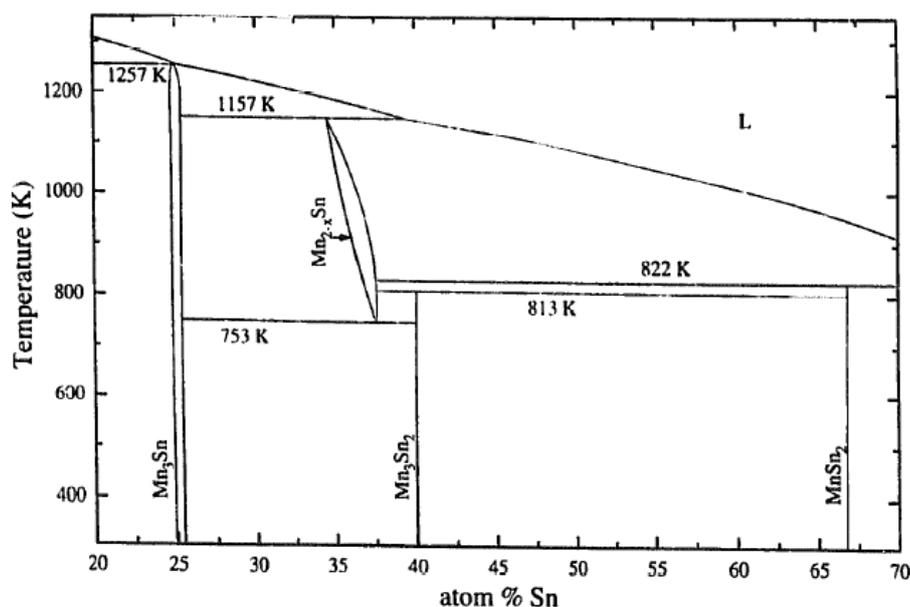


Figure V.1 - Diagramme de phase partiel du système binaire Mn-Sn d'après [2]

La phase dite « haute température » $Mn_{2-x}Sn$, non stœchiométrique, est de structure hexagonale $P6_3/mmc$ et possède une maille intermédiaire des mailles NiAs et Ni_2In (Figure V.2 et Figure V.3). Le type NiAs se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes de métalloïde dont les sites octaédriques sont complètement occupés par les atomes du métal de transition. Les bipyramides trigonales, complètement vides dans NiAs et complètement pleines dans Ni_2In , sont partiellement occupées par les atomes de métal de transition dans $Mn_{2-x}Sn$. Des surstructures, dues à une mise en ordre des lacunes, ont été détectées par diffraction électronique [3].

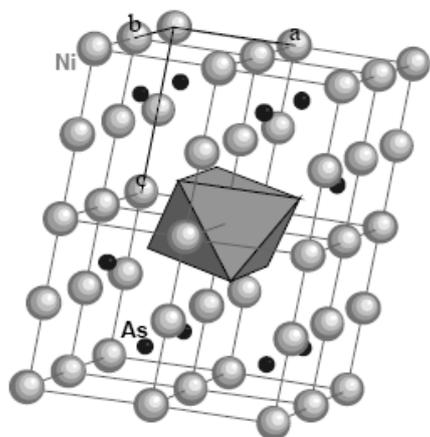


Figure V.2 - Structure type NiAs ($P6_3/mmc$)

Atome	x	y	z	Occupation
Mn ($2a$)	0	0	0	1,00
Mn ($2d$)	1/3	2/3	3/4	0,639(9)
Sn ($2c$)	1/3	2/3	1/4	0,943(16)

Tableau V.1 - Positions atomiques de $Mn_{2-x}Sn$ ($x=0,2$) d'après [2]

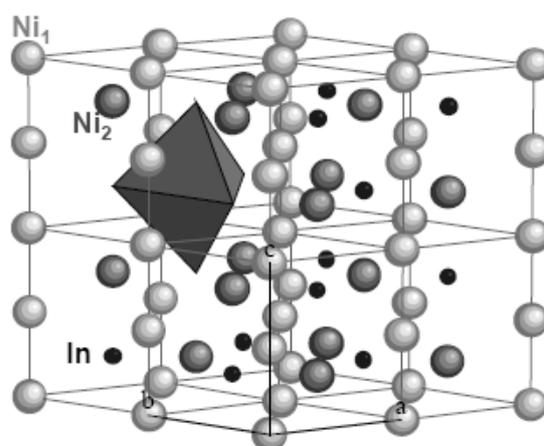


Figure V.3 - Structure type Ni_2In ($P6_3/mmc$)

$Mn_{2-x}Sn$	$P6_3/mmc$
$a = b$	$\sim 4,40 \text{ \AA}$
c	$\sim 5,41 \text{ \AA}$

Tableau V.2 - Paramètres de maille de $Mn_{2-x}Sn$ ($x=0,2$) d'après [2]

Les paramètres cristallins relatifs à la phase haute température sont récapitulés dans Tableau V.1. Dans la littérature, cette phase est connue sous de multiples dénominations : Mn_2Sn , Mn_5Sn_3 , Mn_7Sn_4 , $Mn_{1,77}Sn$ ou $Mn_{1,74}Sn$ [4-7] qui compliquent le travail bibliographique.

La phase stœchiométrique Mn_3Sn_2 , dite « basse température », isotype de Ni_3Sn_2 , cristallise dans une maille orthorhombique $Pnma$ (Figure V.4) qui peut être vue comme une surstructure ordonnée du type Ni_2In lacunaire. Elle se décrit à partir de la maille orthohexagonale $Pbnm$ de ce dernier, affectée d'une distorsion orthorhombique de $\sim 1,6 \%$: $a_{Mn_3Sn_2} \approx b_{ortho} = \sqrt{3} a_{hex}$; $b_{Mn_3Sn_2} = c_{ortho} = c_{hex}$; $c_{Mn_3Sn_2} \approx a_{ortho} = 2a_{hex}$. Les positions

atomiques, détaillées dans le Tableau V.3, montrent que les atomes de manganèse sont répartis sur deux sites cristallographiques distincts : les sites $8d$ et les sites $4c$; et les atomes d'étain sur deux sites $4c$.

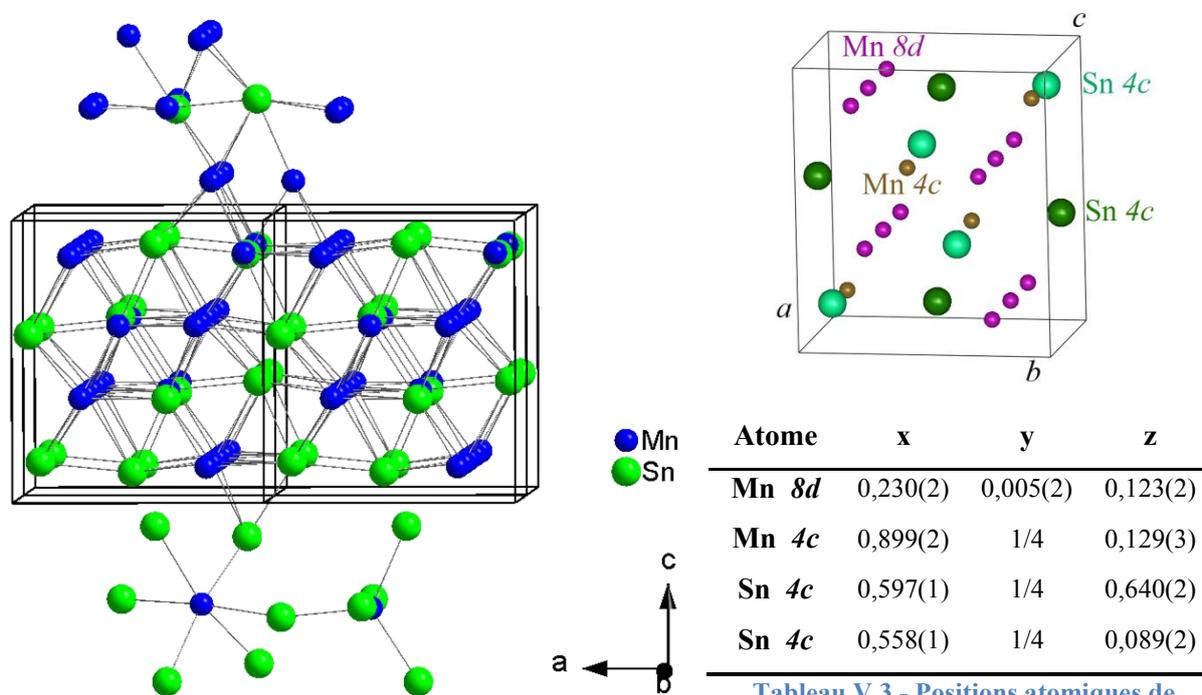


Figure V.4 - Vue 3D de la structure $Pnma$ de Mn_3Sn_2

Tableau V.3 - Positions atomiques de Mn_3Sn_2 d'après [2]

En synthétisant à nouveau le composé Mn_3Sn_2 , les paramètres cristallins affinés à partir du diffractogramme X (Figure V.5) sont comparables à ceux de la littérature (Tableau V.4) [2].

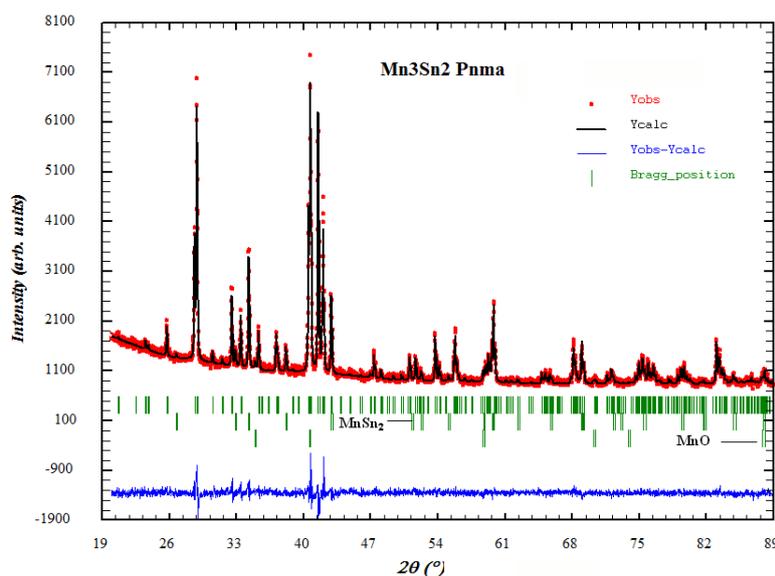


Figure V.5 - Diffractogramme X ($Cu K\alpha$) du composé Mn_3Sn_2

Mn_3Sn_2 $Pnma$	
a	7,556 (1) Å
b	5,499 (1) Å
c	8,585 (1) Å
Volume	356,83 (1) Å ³

Tableau V.4 - Paramètres de maille « basse température » de Mn_3Sn_2

Au cours de la thèse de H. Ihou-Mouko [8], le composé Mn_3Sn_2 a été caractérisé magnétiquement et magnétocaloriquement. Les structures magnétiques correspondantes ont

été déterminés plus récemment : Mn_3Sn_2 présentent deux transitions de nature ferromagnétique à $T_{C1} \sim 262$ K et $T_{C2} \sim 227$ K ainsi qu'une troisième transition $T_t \sim 197$ K où l'on observe une diminution continue de l'aimantation en champ faible causée par une réorientation de spin [9]. A T_{C1} , la transition est du type paramagnétique - ferromagnétique suivie d'une transition de type ferromagnétique - ferromagnétique canté à T_{C2} . La dernière, à T_t , correspond à une réorientation de la composante ferromagnétique depuis l'axe \vec{b} vers l'axe \vec{c} (Figure V.6).

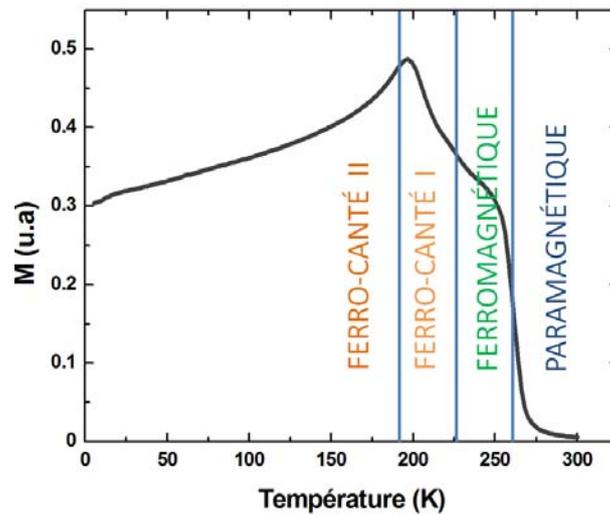


Figure V.6 - Evolution thermique de l'aimantation de Mn_3Sn_2 ($\mu_0H = 0,05T$)

Ce comportement magnétique atypique se traduit par la présence de deux pics de la variation d'entropie magnétique sur les courbes magnéto-caloriques représentées sur la Figure V.7 [10].

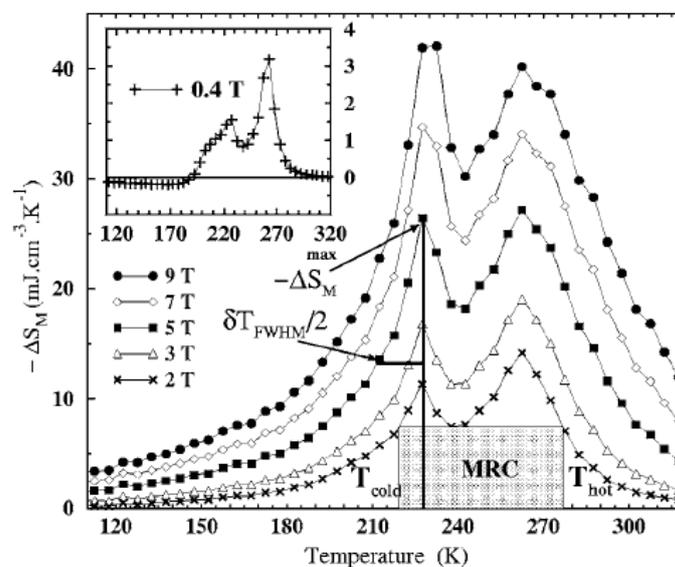


Figure V.7 - Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de Mn_3Sn_2 d'après [10]

L'existence de ces deux maxima d'entropie magnétique au sein d'une seule et même phase est un phénomène plutôt rare. Ce comportement est proche de celui des matériaux composites impliquant deux phases ayant des températures de transition différentes. L'aimantation maximale mesurée à 5 K est de $\sim 5,4 \mu_B/\text{u.f.}$ sous 9 T.

Un premier essai de substitution de l'étain par le gallium a été réalisé lors de la thèse de H. Ihou-Mouko [8]. La substitution par le gallium conduit progressivement à la stabilisation de la forme hexagonale. Ainsi pour des concentrations supérieures à 0,1, il y a coexistence des deux phases jusqu'à la stabilisation de la phase haute température à partir d'une concentration de 0,4 en gallium

Cette évolution structurale se manifeste au niveau du comportement magnétocalorique (Figure V.8), où la réponse magnétocalorique à deux pics de Mn_3Sn_2 disparaît dès $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}$, au profit d'une réponse classique à un pic, entraînant ainsi une chute de la capacité de refroidissement q .

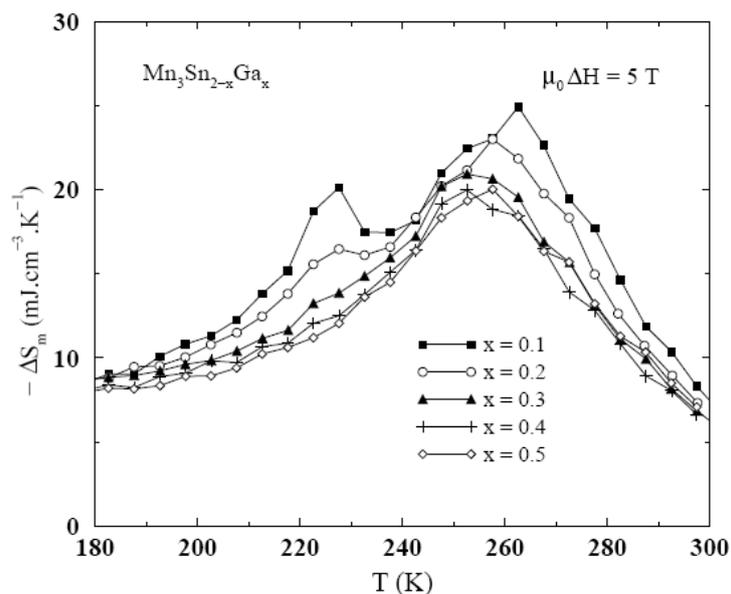


Figure V.8 – Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Ga}_x$ d'après [8]

Au cours de la thèse de Q. Recour [11], d'autres essais de substitution ont été réalisés sur les sites d'étain mais également sur les sites de manganèse.

Les substitutions sur les sous-réseaux de manganèse par du cobalt ou du nickel entraînent une dégradation des propriétés magnétocaloriques mais restent intéressantes du point de vue fondamental. Dans ces composés, la substitution conduit à la stabilisation d'une structure antiferromagnétique incommensurable en cours de résolution. En revanche, la substitution du manganèse par le fer permet de faire évoluer les températures de transitions : d'augmenter T_{C1}

mais de diminuer T_{C2} et T_t (Figure V.9) tout en conservant cependant l'aimantation maximale autour $\sim 5,4 \mu_B/u.f.$ à 5 K.

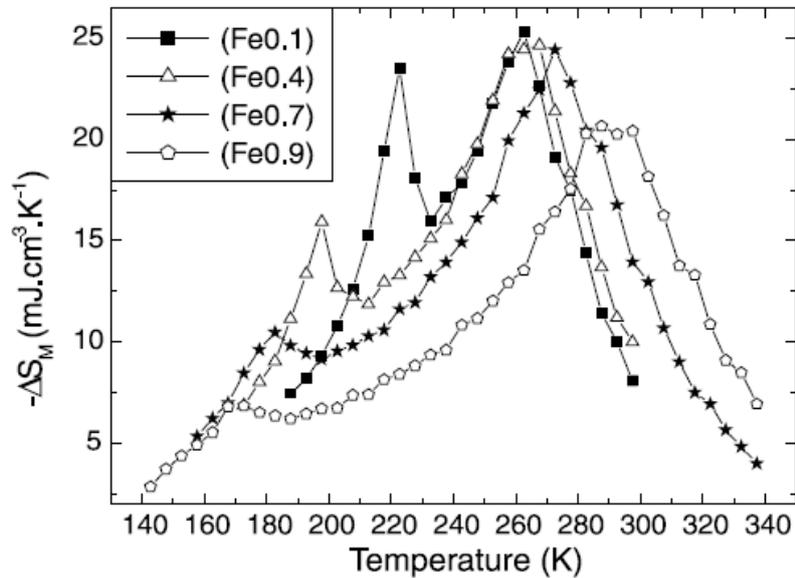


Figure V.9 - Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ d'après [12]

Par conséquent, le domaine de travail s'est considérablement élargi passant d'environ 80 degrés pour Mn_3Sn_2 à environ 150 degrés pour $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ et s'est rapproché de la température ambiante.

Les substitutions sur les sites d'étain sont moins fructueuses. Elles sont limitées (tout au plus 0,1 pour l'indium) ou conduisent à la stabilisation de la forme hexagonale aux propriétés magnétocaloriques moins intéressantes (substitutions par du gallium ou du germanium).

Après les résultats prometteurs obtenus avec la substitution du manganèse par le fer et pour poursuivre l'étude sur l'effet des substitutions sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3Sn_2 , de nouveaux essais de substitution ont été réalisés dans un premier temps sur les alliages $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$. Dans un deuxième temps, des alliages du type $(Mn, Fe, Cr)_3Sn_2$ seront étudiés. Ces travaux de substitutions visent à améliorer la réponse magnétocalorique de ces composés pour d'éventuelles applications. Enfin, les premiers résultats concernant la résistance à la corrosion de Mn_3Sn_2 seront présentés.

V.2 Les solutions solides $Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}X_y$ (X = Ga, Ge, In)

Afin d'examiner l'effet des diverses substitutions sur les propriétés magnétocaloriques, nous avons tout d'abord retenu trois compositions en fer ($x = 0, 3 ; 0,5$ et $0,9$). L'étain a été substitué par du gallium, du germanium et de l'indium. Pour les substitutions au gallium et au germanium, notre choix s'est arrêté sur les concentrations $y = 0,1 ; 0,3$ et $0,5$. La substitution à l'indium s'est limitée aux concentrations $y = 0,05 ; 0,1$ et $0,15$.

V.2.1 Synthèse et diffraction des rayons X

Tous les échantillons ont été synthétisés en ampoule de silice. Le mélange stœchiométrique a subi un premier traitement thermique de cinq jours à 475°C . Une fois réduit en poudre puis pastillé, les échantillons ont été recuits pendant une semaine à 750°C pour faciliter la diffusion. Un recuit final est effectué à 475°C afin de favoriser la formation de la forme orthorhombique, avec un broyage intermédiaire.

Pour les substitutions au gallium et au germanium, l'analyse des diagrammes de diffraction X (Figure V.10) révèle, quelle que soit la concentration en fer, une évolution structurale avec la teneur en substituant X croissante :

- pour $y = 0,1$, tous les échantillons sont isotypes de Ni_3Sn_2 (*Pnma*) ou sous la forme basse température (BT)
- pour $y = 0,3$, les échantillons contiennent les deux variétés cristallines (type Ni_3Sn_2 et Ni_2In lacunaire), avec une proportion majoritaire de la forme haute température. Seul $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,7}Ga_{0,3}$ reste isotype de Ni_3Sn_2
- pour $y = 0,5$, tous les échantillons sont isotypes de Ni_2In lacunaire, autrement dit sous la forme haute température (HT).

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec les pseudo-ternaires $Mn_3Sn_{2-x}X_x$.

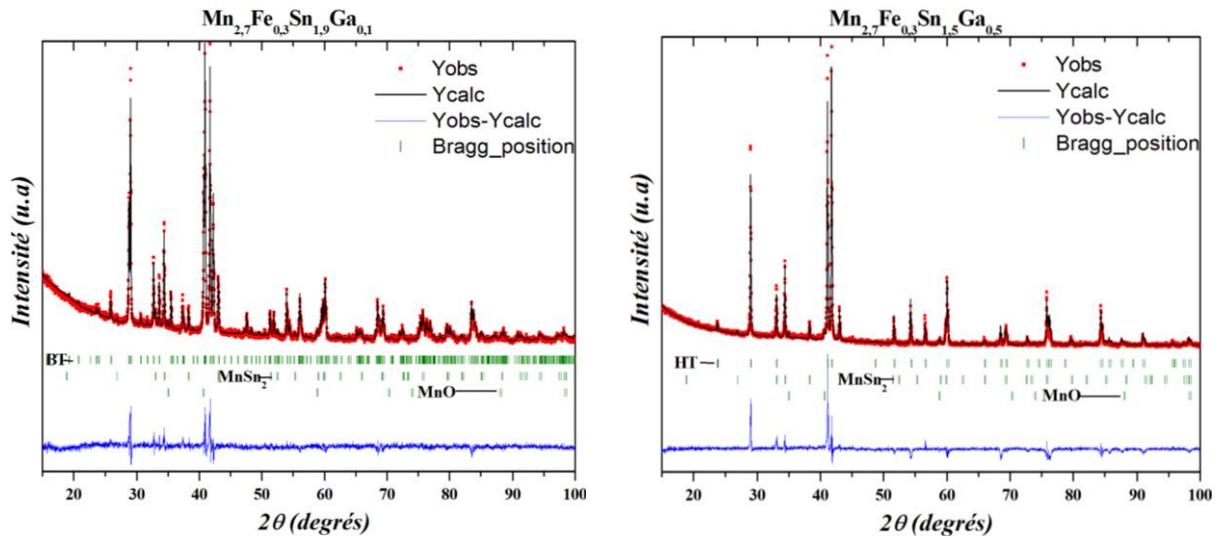


Figure V.10 - Diffractogrammes (Cu K α) des échantillons Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ga_{0,1} et Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,5}Ga_{0,5}

Les tableaux V.5 et V.6 résument les proportions massiques des différentes phases présentes en fonction du taux de dopage, où les composés faiblement substitués (en Ga ou Ge) cristallisent principalement sous la forme basse température (BT).

Composé	BT	HT	autres
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	82 %	7 %	11 %
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,7} Ga _{0,3}	28 %	55 %	17 %
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,5} Ga _{0,5}	0 %	86 %	14 %
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	89 %	0 %	11 %
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,7} Ga _{0,3}	13 %	72 %	15 %
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,5} Ga _{0,5}	0 %	86 %	14 %
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	75 %	0 %	25 %
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,7} Ga _{0,3}	62 %	0 %	38 %
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,5} Ga _{0,5}	0 %	70 %	30 %

Tableau V.5 - Proportions massiques des différentes phases présentes, HT = type Mn_{2-x}Sn et BT = type Mn₃Sn₂

Composé	BT	HT	autres
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	82 %	0 %	18 %
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,7} Ge _{0,3}	14 %	60 %	26 %
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,5} Ge _{0,5}	0 %	70 %	30 %
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	85 %	0 %	15 %
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,7} Ge _{0,3}	10 %	60 %	30 %
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,5} Ge _{0,5}	0 %	70 %	30 %
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	80 %	0 %	20 %
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,7} Ge _{0,3}	9 %	64 %	27 %
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,5} Ge _{0,5}	0 %	78 %	22 %

Tableau V.6 - Proportions massiques des différentes phases présentes, HT = type Mn_{2-x}Sn et BT = type Mn₃Sn₂

Seuls les paramètres cristallins affinés pour les échantillons présentant majoritairement la phase « basse température » de Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}Ga_y et Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}Ge_y sont rassemblés dans le Tableau V.7. On peut constater pour les composés Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}Ga_y, que l'insertion du gallium influe peu sur les paramètres de maille ; les volumes observés pour ces composés diffèrent peu de ceux de Mn_{3-x}Fe_xSn₂ ce qui peut s'expliquer par de faibles écarts par rapport à la composition nominale en fer. Dans le cas des composés Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}Ge_y, la diminution des paramètres de maille avec la teneur en germanium est marquée.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	7,5239 (5)	5,4744 (3)	8,5469 (4)	352,04 (4)
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	7,5056 (7)	5,4615 (5)	8,5211 (9)	349,30 (6)
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	7,4795 (9)	5,4421 (6)	8,483 (1)	345,32 (7)
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,7} Ga _{0,3}	7,439 (1)	5,4000 (5)	8,598 (1)	345,43 (7)
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	7,5132 (7)	5,4608 (5)	8,5288 (9)	349,92 (6)
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	7,4935 (7)	5,4482 (5)	8,4995 (9)	346,97 (6)
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	7,4618 (8)	5,4250 (6)	8,4554 (9)	342,28 (6)

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn ₂	7,523 (1)	5,480 (1)	8,536 (1)	351,91
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn ₂	7,506 (1)	5,469 (1)	8,511 (1)	349,38
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn ₂	7,471 (2)	5,440 (1)	8,466 (1)	344,08

Tableau V.7 - Paramètres de maille des composés Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}Ga_y, Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}Ge_y et Mn_{3-x}Fe_xSn₂ d'après [12]

Ces variations des paramètres de maille concordent bien avec l'évolution des rayons des atomes insérés : le germanium ($r_{\text{Ge}} = 1,369 \text{ \AA}$) ayant un rayon plus petit que le gallium ($r_{\text{Ga}} = 1,411 \text{ \AA}$) et l'étain ($r_{\text{Sn}} = 1,545 \text{ \AA}$) [13].

Pour les substitutions à l'indium, l'analyse des diffractogrammes de rayons X (Figure V.11) montre clairement que tous les composés sont isotypes de Ni₃Sn₂ (~85 à 95 % en masse). Ces résultats étaient attendus puisque les teneurs théoriques en indium choisies ne dépassent pas 0,15.

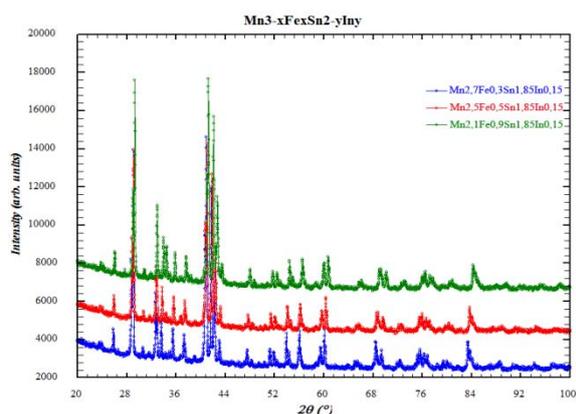


Figure V.11 - Diffractogrammes des composés Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,85}In_{0,15} (x = 0, 3 à 0,9)

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,85} In _{0,15}	7,5352 (6)	5,4809 (4)	8,5528 (7)	353,24 (4)
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,85} In _{0,15}	7,5115 (6)	5,4672 (4)	8,5168 (7)	349,76 (5)
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,85} In _{0,15}	7,4697 (7)	5,4366 (5)	8,4625 (9)	343,66 (6)

Tableau V.8 - Paramètres de maille de Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}In_y

Dans le Tableau V.8, l'insertion de l'indium conduit à une augmentation des paramètres de maille qui est en accord avec le fait que l'atome inséré a un rayon ($r_{\text{In}} = 1,663 \text{ \AA}$) supérieur à celui de l'étain [13].

Tous les échantillons contiennent des impuretés :

- pour les composés les moins substitués, on note la présence de MnSn_2 (~10-15 % en masse),
- pour les composés les plus riches en fer, la présence de FeSn (~20% en masse),
- et des traces de MnO , présent dans tous les composés (~3-5% en masse).

Ces impuretés présentent toutes des comportements magnétiques de type antiferromagnétique ; leurs températures de Néel sont récapitulées dans le Tableau V.9.

Composé	FeSn	MnSn ₂	MnO
T _N	368 K [14]	325 K, 73 K [15]	120 K [16]

Tableau V.9 – Températures de Néel des principales impuretés

D'une manière générale, la substitution du métalloïde (l'étain) par un métalloïde de plus petit rayon (germanium et gallium), conduit à une baisse du volume de la maille et s'accompagne d'une déstabilisation de la phase orthorhombique basse température jusqu'à sa disparition au profit de la phase haute température ($x \geq 0,3$). A l'inverse l'insertion d'atomes d'indium, plus gros que l'étain, augmente le volume de la maille et conserve la phase basse température. Ce résultat doit être relativisé en raison des faibles teneurs en indium réellement insérées mesurées à la microsonde de Castaing. Pour une teneur nominale de 0,15 en indium, la teneur mesurée à la microsonde est de l'ordre de 0,08 à 0,10. Les concentrations réelles des composés au gallium et au germanium sont, quant à elles, très voisines des compositions nominales.

Nous avons centré l'étude magnétique et magnétocalorique sur les échantillons ne contenant que la forme « basse température » orthorhombique.

V.2.2 Propriétés magnétiques

Des mesures magnétiques ont été effectuées pour évaluer l'influence du volume de la maille sur les propriétés magnétiques de ces nouveaux composés.

Compte tenu des différences entre les compositions nominales et réelles pour les composés à l'indium, nous comparerons dans la suite de notre étude, les composés de formulation $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{1,85}\text{In}_{0,15}$ (dont les teneurs mesurées sont proches de 0,1) aux deux autres échantillons $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}$ et $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{1,9}\text{Ge}_{0,1}$.

a. Mesures magnétiques

La variation thermique de l'aimantation des échantillons $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,9}X_{0,1}$ (avec $X = Ga, Ge$ et In) entre 5 K et 320 K sous un champ appliqué μ_0H de 0,05T en mode FC est représentée sur la Figure V.12.

Dans la plupart des cas, on retrouve les trois transitions magnétiques (T_{C1} , T_{C2} et T_t) en accord avec la préservation de la structure orthorhombique.

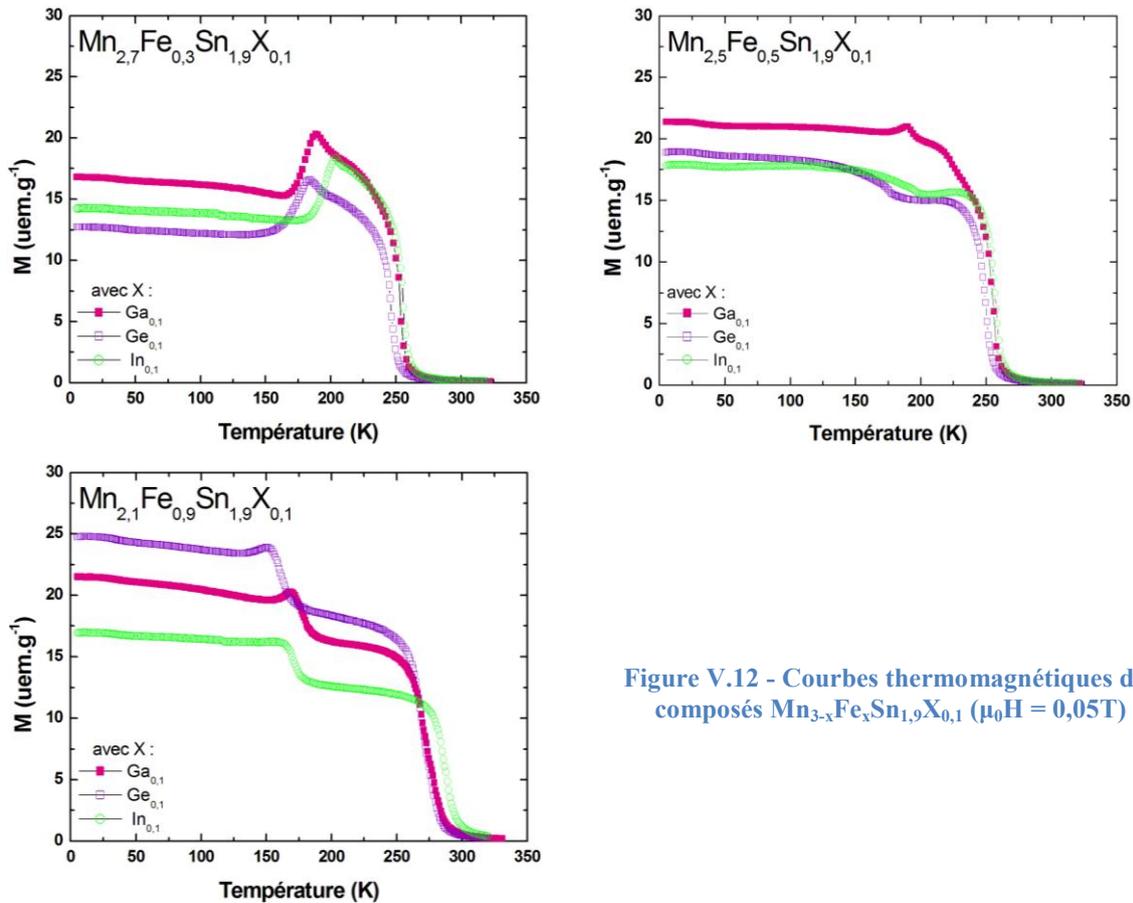


Figure V.12 - Courbes thermomagnétiques des composés $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,9}X_{0,1}$ ($\mu_0H = 0,05T$)

Pour $x = 0,3$, la diminution de l'aimantation en dessous de T_t est clairement visible. Elle est peu marquée lorsque $x = 0,9$. Enfin lorsque $x = 0,5$, on ne distingue plus que les deux transitions de type ferromagnétique (à T_{C1} et T_{C2}) quand $X = Ge$ ou In . Pour le composé $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$, une anomalie supplémentaire de faible amplitude est observée et pourrait correspondre à T_t .

Le Tableau V.10 regroupe les températures de transition et les aimantations maximales mesurées à 5 K sous 9 T.

On observe, dans tous les cas, que les températures de transition des composés substitués sont souvent inférieures à celles des pseudo-ternaires $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$, d'autant plus que le rayon atomique du métalloïde substituant est petit.

Composé	T_{C1} (K)	T_{C2} (K)	T_t (K)	M (μ_B/u.f.)
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	254	194	184	5,2
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	256	192	186	5,3
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} Ga _{0,1}	270	177	165	5,1
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,7} Ga _{0,3}	229	179	169	4,9
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	246	191	175	4,8
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	251	176	-	4,9
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} Ge _{0,1}	271	162	145	4,8
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} In _{0,1}	251	195	182	4,9
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} In _{0,1}	257	195	-	5
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} In _{0,1}	291	169	155	5,1

Composé	T_{C1} (K)	T_{C2} (K)	T_t (K)
Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn ₂	259	208	206
Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn ₂	261	193	190
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn ₂	290	171	164

Tableau V.10 - Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}X_y$ et $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ d'après [12]

Les aimantations à saturation, déterminées à 5 K, (non corrigées des impuretés présentes) sont de l'ordre de 5 μ_B/u.f. pour tous les échantillons (Tableau V.10).

On constate qu'en raison des faibles taux de substitution les comportements magnétiques sont proches de ceux des alliages parents $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$.

L'évaluation du comportement magnétique de ces composés a été complétée par l'étude de leur structure magnétique par diffraction neutronique.

b. Diffraction des neutrons

La structure magnétique du composé Mn_3Sn_2 a récemment été résolue par Mazet *et al.* par diffraction des neutrons et spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn [9] (Figure V.13). De l'ambiante à 2 K, le composé Mn_3Sn_2 passe par différents états magnétiques, schématisés sur la Figure V.14, se succédant à T_{C1} (~262 K), T_{C2} (~227 K) et T_t (~197 K).

Cette étude a confirmé la nature ferromagnétique des transitions du second ordre à T_{C1} et T_{C2} observées lors des mesures magnétiques. Elles correspondent à la mise en ordre indépendante

des moments magnétiques des deux sites Mn. Les modes magnétiques de Mn $8d$ et Mn $4c$ des trois groupes d'espace magnétiques possibles de $Pnma$ associés au vecteur d'onde $k = (0,0,0)$ et possédant un mode ferromagnétique sont regroupés dans le Tableau V.11.

Les différents arrangements magnétiques de Mn_3Sn_2 sont représentés sur la Figure V.14. Ainsi entre T_{C1} et T_{C2} , le site Mn $4c$ s'ordonne ferromagnétiquement suivant \vec{b} (F_y) et polarise le site Mn $8d$ (F_y). A T_{C2} , les moments du site Mn $8d$ s'ordonnent selon un arrangement ferromagnétique canté avec la composante ferromagnétique selon \vec{b} et la composante antiferromagnétique selon \vec{a} ($A_{B_x}F_{B_y}$) alors que les moments du site Mn $4c$ restent ordonnés ferromagnétiquement selon \vec{b} (F_y). A T_t , les composantes ferromagnétiques des deux sous-réseaux se réorientent suivant l'axe \vec{c} (F_z et $A_{B_x}F_{B_z}$).

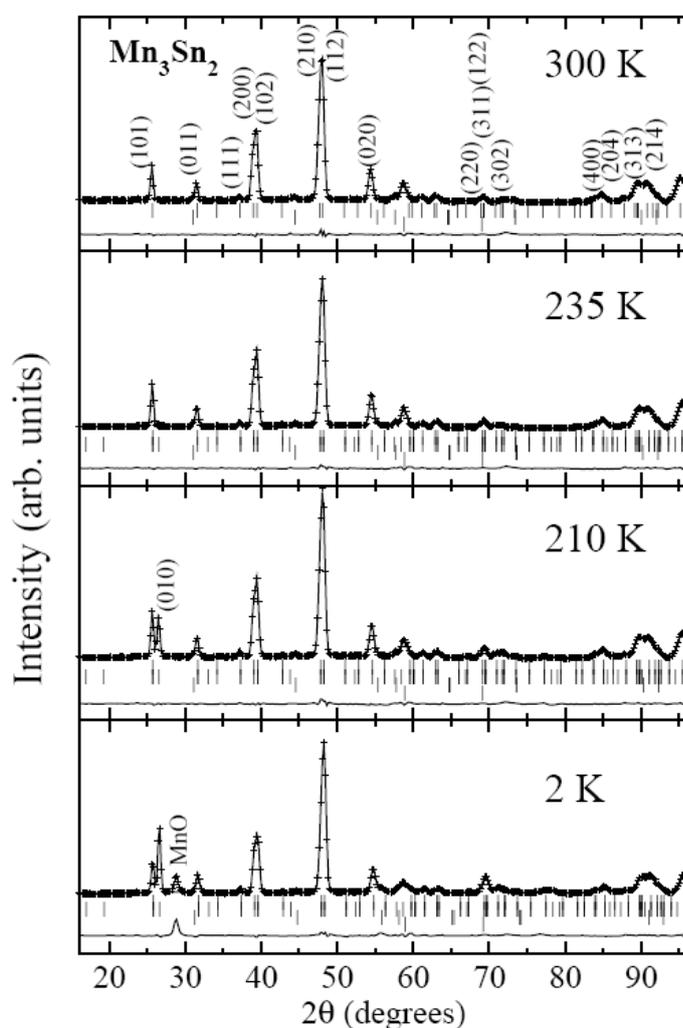


Figure V.13 - Diagrammes de diffraction neutronique à 300K, 235K, 210K et 2K de Mn_3Sn_2 d'après [9]

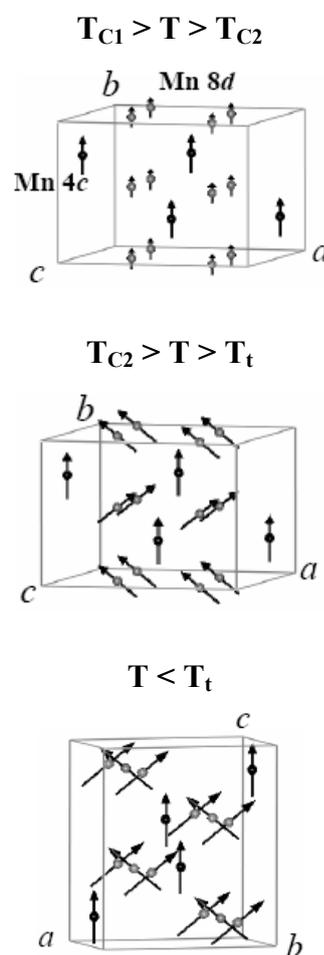


Figure V.14 - Représentation des structures magnétiques de Mn_3Sn_2 d'après [9]

	$Pn'm'a$		$Pnm'a'$			$Pn'ma'$			
	Γ_{2g}		Γ_{3g}			Γ_{4g}			
Position 4c	C_x	F_z	F_x	C_z	F_y				
1	+	+	+	+	+				
2	+	+	+	+	+				
3	-	+	+	-	+				
4	-	+	+	-	+				
Position 8d	G_{Bx}	C_{By}	F_{Bz}	F_{Bx}	A_{By}	G_{Bz}	A_{Bx}	F_{By}	C_{Bz}
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	-	+	+	+	-	-	-	+	+
3	+	-	+	+	-	+	-	+	-
4	-	-	+	+	+	-	+	+	-
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	-	+	+	+	-	-	-	+	+
7	+	-	+	+	-	+	-	+	-
8	-	-	+	+	+	-	+	+	-

Tableau V.11 - Les différents modes magnétiques des sites 4c et 8d des trois groupes d'espace magnétiques de $Pnma$ associés au vecteur de propagation $k = (0,0,0)$ incluant un mode ferromagnétique d'après [9, 17]

Les modifications de la structure magnétique de Mn_3Sn_2 se manifestent dans l'évolution thermique des intensités de certains pics magnétiques (Figure V.15). Ainsi, en partant du domaine paramagnétique à 300 K, la première transition à T_{C1} se traduit par une élévation de l'intensité du pic (101). A T_{C2} , le pic antiferromagnétique (010) apparaît. La transition entre les deux états ferromagnétiques cantés est associée à la baisse de l'intensité du pic (101) et à l'augmentation de l'intensité des pics (011) et (220)+(122)+(311).

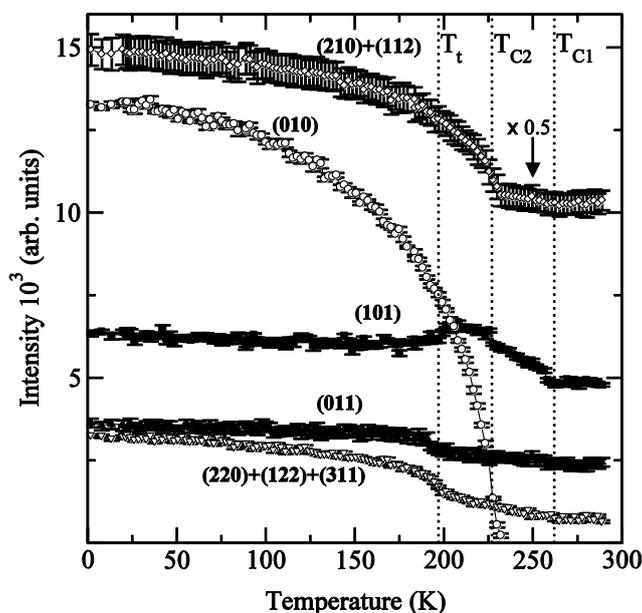


Figure V.15 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température [9]

Les positions cristallographiques de Mn_3Sn_2 et les moments portés par les sites Mn $8d$ et Mn $4c$ issus des affinements neutroniques sont donnés dans les tableaux V.12 et V.13.

Atom	Position	x	y	z
Mn1	$8d$	0.2245(11)	0.0036(16)	0.1229(22)
Mn2	$4c$	0.9079(14)	1/4	0.1299(16)
Sn1	$4c$	0.5969(9)	1/4	0.6426(14)
Sn2	$4c$	0.5610(9)	1/4	0.0932(10)
$a = 7.5646(10) \text{ \AA} ; b = 5.5099(6) \text{ \AA} ; c = 8.5975(12) \text{ \AA}$				
$B_{iso} = 1.15(8) \text{ \AA}^2 ; R_n = 2.8 \% ; R_{wp} = 5.7 \%$				

Tableau V.12 - Caractéristiques cristallographiques du composé Mn_3Sn_2 après affinement des données neutrons à température ambiante d'après [9]

		235 K	210 K	2 K
	mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{By}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
Mn $8d$	$m_x (\mu_B)$	-	1.49(2)	2.32(2)
	$m_y (\mu_B)$	0.83(4)	1.18(3)	-
	$m_z (\mu_B)$	-	-	1.85(4)
	$m (\mu_B)$	0.83(4)	1.90(3)	2.97(3)
	mode	F_y	F_y	F_z
Mn $4c$	$m_x (\mu_B)$	-	-	-
	$m_y (\mu_B)$	1.53(7)	1.79(6)	-
	$m_z (\mu_B)$	-	-	2.30(6)
	$m (\mu_B)$	1.53(7)	1.79(6)	2.30(6)
$R_{mag}, R_{wp} (\%)$		14.1, 6.1	8.5, 6.4	5.8, 7.7

Tableau V.13 – Affinement des moments magnétiques des sites Mn $8d$ et Mn $4c$ à partir des données neutrons d'après [9]

On ne dispose à l'heure actuelle d'aucune information sur les structures magnétiques des pseudo-ternaires $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$.

Une série de diffractogrammes neutroniques a été enregistrée entre 300 K et 2 K à l'aide du diffractomètre D1B (ILL, $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) sur des échantillons $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,9}Ga_{0,1}$ et $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,9}Ge_{0,1}$. La contribution nucléaire des différentes impuretés parfaitement identifiées a été prise en compte au cours des affinements. Les affinements ont été effectués à l'aide du programme FullProf [18] en utilisant les taux d'occupation des atomes Sn, Ga et Ge, issus des expériences de diffraction des rayons X, ces derniers ayant montré que l'atome substituant se répartit équitablement sur les deux sites $4c$. Les taux d'occupation du fer et du manganèse seront, quant à eux, déterminés lors des affinements neutrons en raison de la forte différence du facteur de diffusion magnétique b pour ces deux éléments ($b_{Mn} = -3,75$ et $b_{Fe} = 9,45$).

- Composés $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,9}Ga_{0,1}$ et $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,9}Ge_{0,1}$ dans l'état paramagnétique

Les diagrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique des composés au gallium et au germanium sont caractéristiques de la seule diffraction d'origine nucléaire. Les conditions d'extinctions du groupe d'espace $Pnma$ sont vérifiées (Figure V.16). Les réflexions d'origine nucléaire correspondant aux impuretés $MnSn_2$ et MnO sont également indiquées. Les principaux résultats des affinements menés sur ces échantillons sont regroupés dans les tableaux suivants (Tableau V.14, Tableau V.15, Tableau V.16, Tableau V.17, Tableau V.18 et Tableau V.19).

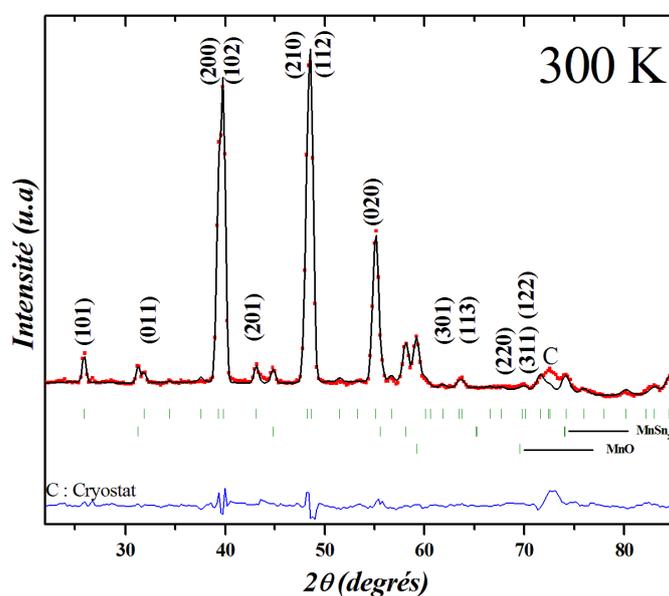


Figure V.16 - Diffractogramme neutronique du composé $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$ à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn_1	$8d$	0,235 (2)	0,001 (4)	0,142 (2)	0,938 (5)
Fe_1	$8d$	0,235 (2)	0,001 (4)	0,142 (2)	0,062 (5)
Mn_2	$4c$	0,754 (16)	1/4	0,039 (13)	0,774 (6)
Fe_2	$4c$	0,754 (16)	1/4	0,039 (13)	0,226 (6)
Sn_1	$4c$	0,600 (1)	1/4	0,648 (2)	0,954
Ga_1	$4c$	0,600 (1)	1/4	0,648 (2)	0,046
Sn_2	$4c$	0,562 (1)	1/4	0,098 (1)	0,962
Ga_2	$4c$	0,562 (1)	1/4	0,098 (1)	0,038

Tableau V.14 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$ à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn ₁	8d	0,226 (2)	0,008 (3)	0,126 (3)	0,933 (3)
Fe ₁	8d	0,226 (2)	0,008 (3)	0,126 (3)	0,067 (3)
Mn ₂	4c	0,922 (5)	1/4	0,109 (4)	0,580 (2)
Fe ₂	4c	0,922 (5)	1/4	0,109 (4)	0,420 (2)
Sn ₁	4c	0,594 (1)	1/4	0,639 (2)	0,966
Ga ₁	4c	0,594 (1)	1/4	0,639 (2)	0,034
Sn ₂	4c	0,562 (1)	1/4	0,090 (1)	0,970
Ga ₂	4c	0,562 (1)	1/4	0,090 (1)	0,030

Tableau V.15 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ga_{0,1} à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn ₁	8d	0,227 (2)	0,001 (1)	0,121 (3)	0,911 (3)
Fe ₁	8d	0,227 (2)	0,001 (1)	0,121 (3)	0,089 (3)
Mn ₂	4c	0,909 (1)	1/4	0,124 (1)	0,378 (4)
Fe ₂	4c	0,909 (1)	1/4	0,124 (1)	0,622 (4)
Sn ₁	4c	0,598 (1)	1/4	0,639 (1)	0,966
Ga ₁	4c	0,598 (1)	1/4	0,639 (1)	0,034
Sn ₂	4c	0,558 (1)	1/4	0,088 (1)	0,970
Ga ₂	4c	0,558 (1)	1/4	0,088 (1)	0,030

Tableau V.16 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ga_{0,1} à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn ₁	8d	0,229 (1)	0,007 (2)	0,123 (2)	0,964 (2)
Fe ₁	8d	0,229 (1)	0,007 (2)	0,123 (2)	0,036 (2)
Mn ₂	4c	0,757 (20)	1/4	0,079 (15)	0,740 (4)
Fe ₂	4c	0,757 (20)	1/4	0,079(15)	0,260 (4)
Sn ₁	4c	0,599 (1)	1/4	0,637 (1)	0,952
Ge ₁	4c	0,599 (1)	1/4	0,637 (1)	0,048
Sn ₂	4c	0,563 (1)	1/4	0,092 (1)	0,958
Ge ₂	4c	0,563 (1)	1/4	0,092 (1)	0,042

Tableau V.17 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ge_{0,1} à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn₁	<i>8d</i>	0,224 (1)	0,002 (3)	0,123 (3)	0,951 (4)
Fe₁	<i>8d</i>	0,224 (1)	0,002 (3)	0,123 (3)	0,049 (4)
Mn₂	<i>4c</i>	0,910 (3)	1/4	0,121 (4)	0,548 (4)
Fe₂	<i>4c</i>	0,910 (3)	1/4	0,121 (4)	0,452 (4)
Sn₁	<i>4c</i>	0,599 (1)	1/4	0,638 (1)	0,874
Ge₁	<i>4c</i>	0,599 (1)	1/4	0,638 (1)	0,126
Sn₂	<i>4c</i>	0,559 (1)	1/4	0,092 (1)	0,936
Ge₂	<i>4c</i>	0,559 (1)	1/4	0,092 (1)	0,064

Tableau V.18 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ge_{0,1} à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn₁	<i>8d</i>	0,220 (3)	0,015 (4)	0,112 (4)	0,888 (4)
Fe₁	<i>8d</i>	0,220 (3)	0,015 (4)	0,112 (4)	0,112 (4)
Mn₂	<i>4c</i>	0,931 (2)	1/4	0,116 (2)	0,316 (4)
Fe₂	<i>4c</i>	0,913 (2)	1/4	0,116 (2)	0,684 (4)
Sn₁	<i>4c</i>	0,601 (1)	1/4	0,636 (2)	0,904
Ge₁	<i>4c</i>	0,601 (1)	1/4	0,636 (2)	0,096
Sn₂	<i>4c</i>	0,560 (1)	1/4	0,090 (1)	0,952
Ge₂	<i>4c</i>	0,560 (1)	1/4	0,090 (1)	0,048

Tableau V.19 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ge_{0,1} à 300 K

Pour tous les composés, les affinements montrent clairement que le fer se localise préférentiellement sur le site *4c*. En conséquence, pour l'affinement des structures magnétiques, nous utiliserons le facteur de diffusion magnétique du manganèse pour le site *8d* et celui du fer pour le site *4c*.

- Structures magnétiques des composés $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}$ et $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ge}_{0,1}$

Sur toute la gamme de température étudiée, les thermogrammes neutroniques des deux compositions sont semblables à ceux du composé non substitué. Le thermodiffractogramme de $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}$ est représenté sur la Figure V.17.

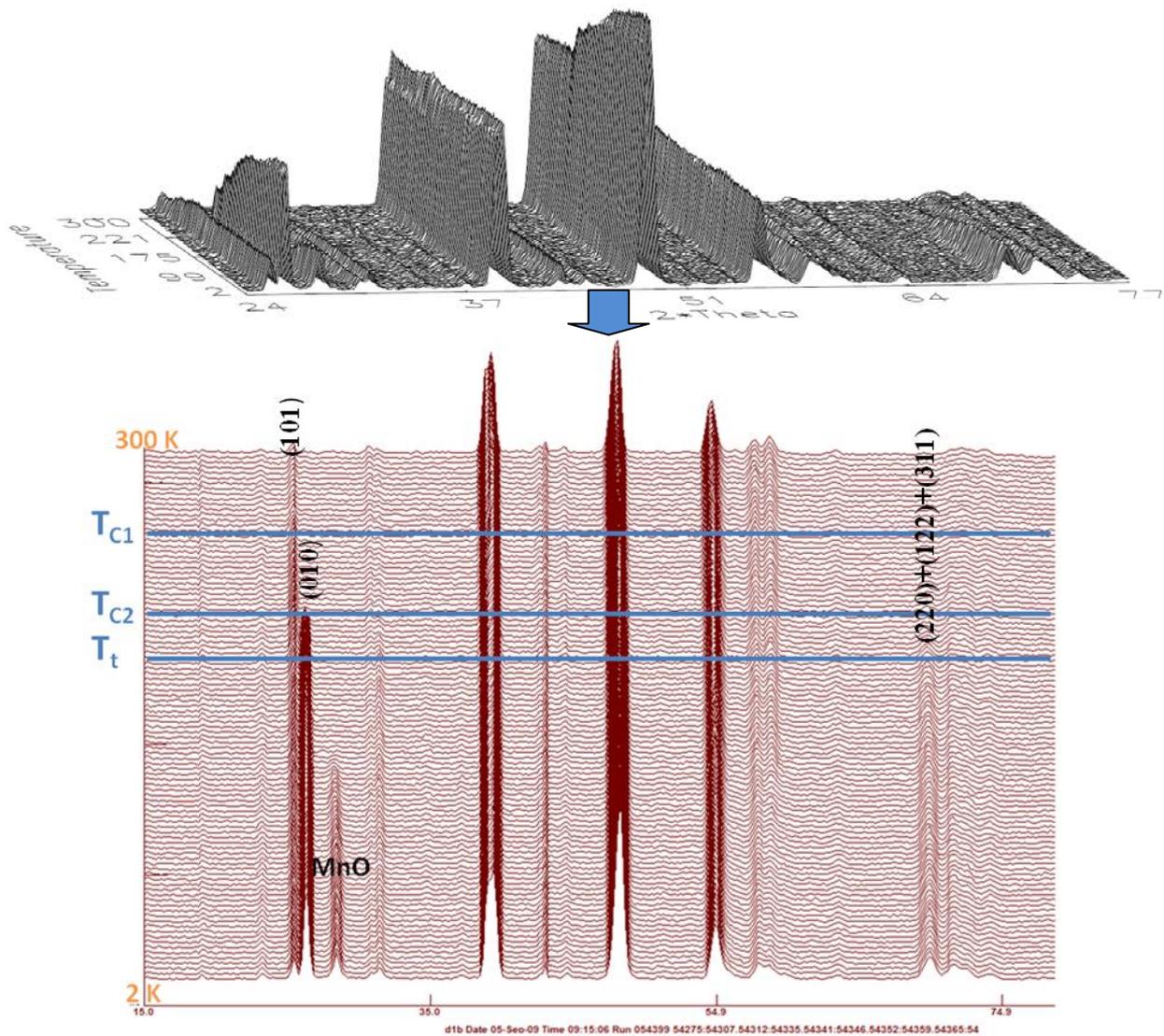


Figure V.17 - Diagrammes neutroniques de $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}$ en fonction de la température enregistrés sur D1B (ILL)

L'évolution thermique de l'intensité de certains pics de diffraction est représentée sur la Figure V.18 et la Figure V.19. Le comportement de ces deux composés est analogue à celui de Mn_3Sn_2 (Figure V.15) :

- à T_{C1} , l'intensité de certaines raies augmente ; en particulier (101)
- à T_{C2} , la raie antiferromagnétique (010) apparaît

- à T_t , les intensités des pics (011) et (220)+(122)+(311) augmentent et celle du pic (101) diminue.

Les affinements ont donc été menés en considérant la même séquence de structures magnétiques que celle observée dans Mn_3Sn_2 :

- les deux sites, $4c$ et δd , sont ferromagnétiques (F_y et F_{By}) avec des moments suivant l'axe \vec{b} pour $T_{C1} > T > T_{C2}$

- le site $4c$ est ferromagnétique suivant \vec{b} (F_y) et le site δd est ferromagnétique canté suivant \vec{b} avec une composante antiferromagnétique suivant \vec{a} ($A_{Bx}F_{By}$) pour $T_{C2} > T > T_t$

- le site $4c$ est ferromagnétique suivant \vec{c} (F_z) et le site δd est canté ferromagnétiquement suivant \vec{c} avec une composante antiferromagnétique suivant \vec{a} ($A_{Bx}F_{Bz}$) pour $T < T_t$

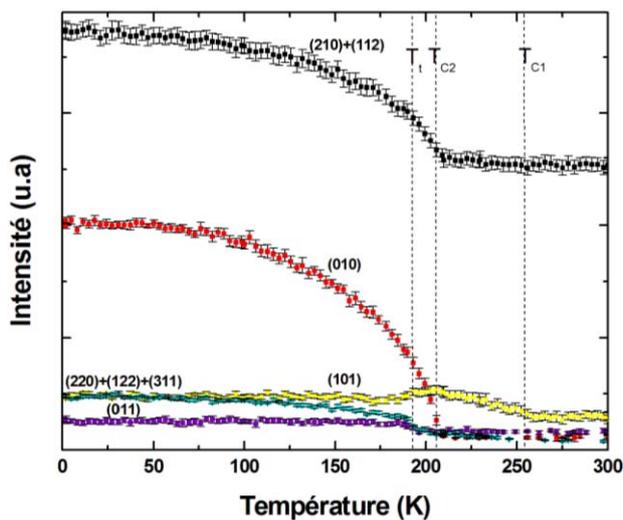


Figure V.18 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$

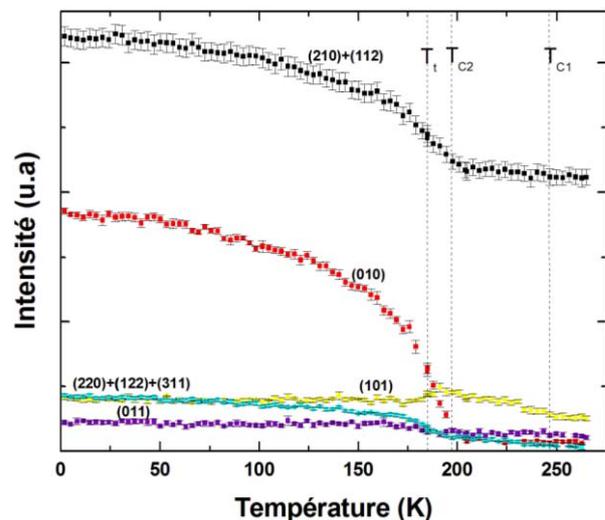


Figure V.19 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

Les hypothèses conduisent à des affinements de bonne qualité (Figure V.20 et Figure V.21).

Les moments magnétiques affinés et les principaux facteurs de confiance sont rassemblés dans les tableaux suivants (Tableau V.20 et Tableau V.21).

On note que le moment magnétique du site 4c, occupé préférentiellement par les atomes de fer est significativement réduit par rapport à sa valeur dans Mn_3Sn_2 . Ce résultat n'est pas surprenant : dans les binaires intermétalliques T-X (T = Mn ou Fe, X = Ge ou Sn), le manganèse porte souvent un moment de plus grande amplitude que le fer. Toutefois, la contribution ferromagnétique de ces composés à 2 K est comparable à celle de Mn_3Sn_2 et s'élève à $\sim 1,8 \mu_B$ par atome magnétique pour $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}$ et $\sim 1,9 \mu_B$ par atome magnétique pour $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ge}_{0,1}$.

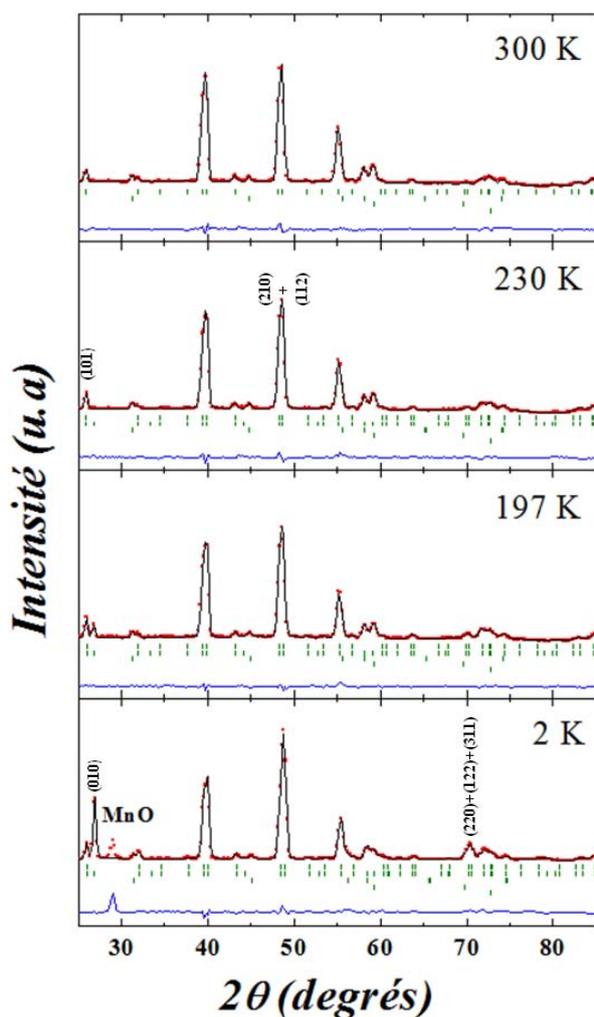


Figure V.20 - Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}$

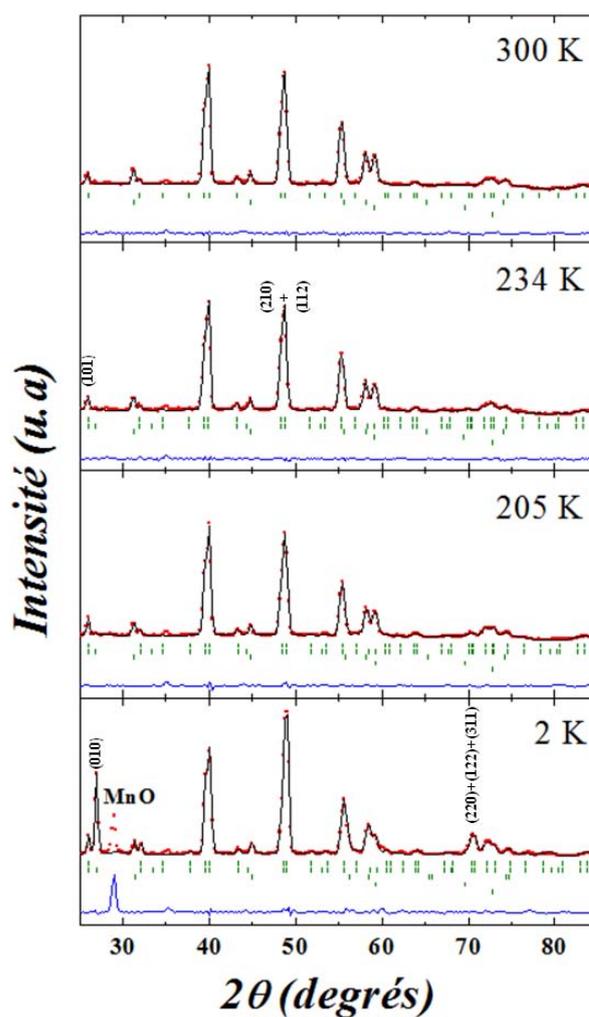


Figure V.21 - Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1,9}\text{Ge}_{0,1}$

		230 K	197 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{By}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x (\mu_B)$		0,74 (2)	2,02 (2)
	$m_y (\mu_B)$	0,79 (12)	1,34 (4)	
	$m_z (\mu_B)$			2,20 (4)
	$m (\mu_B)$	0,79 (12)	1,54 (4)	2,99 (4)
Fe 4c	Mode	F_y	F_y	F_z
	$m_x (\mu_B)$			
	$m_y (\mu_B)$	0,45 (17)	0,95 (10)	
	$m_z (\mu_B)$			1,10 (9)
	$m (\mu_B)$	0,45 (17)	0,95 (10)	1,10 (9)
R_{mag} (%)		10,5	10,2	5,1
R_{wp} (%)		9,3	8,3	9,1

Tableau V.20 - Résultats des affinements neutroniques du composé $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$

		234 K	205 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{By}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x (\mu_B)$		0,29 (4)	2,02 (2)
	$m_y (\mu_B)$	0,73 (6)	1,33 (4)	
	$m_z (\mu_B)$			2,22 (4)
	$m (\mu_B)$	0,73 (6)	1,36 (4)	3,00 (4)
Fe 4c	Mode	F_y	F_y	F_z
	$m_x (\mu_B)$			
	$m_y (\mu_B)$	0,17 (18)	0,99 (12)	
	$m_z (\mu_B)$			1,36 (10)
	$m (\mu_B)$	0,17 (18)	0,99 (12)	1,36 (10)
R_{mag} (%)		8,9	6,2	5,7
R_{wp} (%)		7,4	6,9	8,2

Tableau V.21 - Résultats des affinements neutroniques du composé $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

- Structures magnétiques des composés $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$ et $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

Les thermogrammes neutroniques des deux compositions présentent des similitudes avec ceux du composé non substitué. Le thermodiffractogramme de $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$ est représenté sur la Figure V.22.

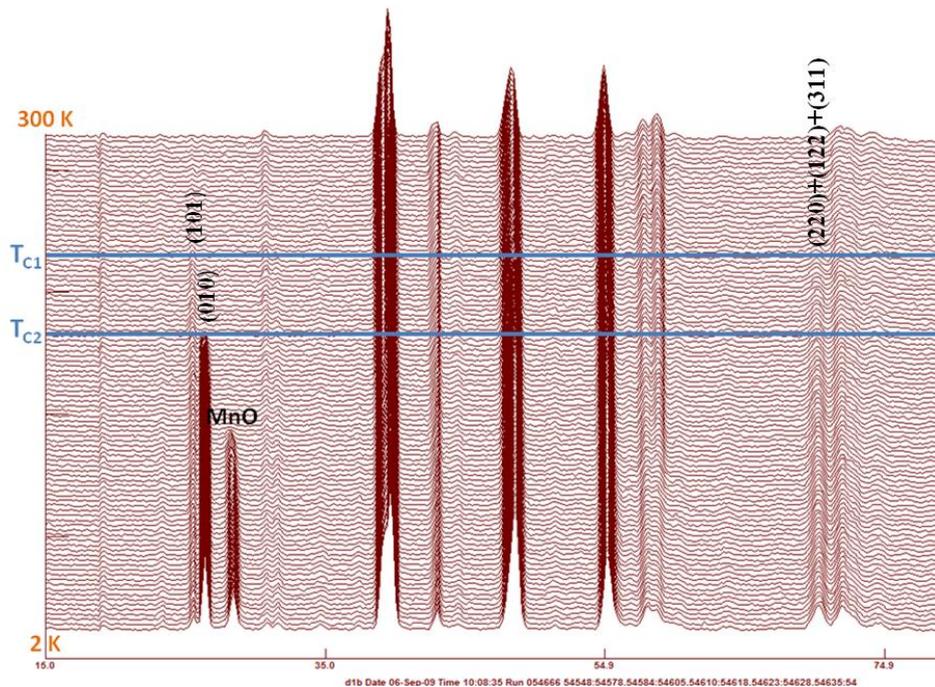


Figure V.22 - Thermodiffractogrammes neutroniques de $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$ enregistrés sur D1B (ILL)

L'observation de l'évolution des intensités des pics magnétiques (Figure V.23 et Figure V.24) confirme d'une part leur similarité : l'intensité des pic (101), (011) et (220)+(122)+(311) évoluent continûment après T_{C1} et ne présentent pas de variations caractéristiques d'une réorientation des composantes ferromagnétiques [9] ; ce qui suggère que leur comportement est différent de celui du binaire parent Mn_3Sn_2 . Il est à noter que l'anomalie détectée sur les courbes d'aimantation $M(T)$ de $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$, pouvant correspondre à une T_t , ne se manifeste pas dans le suivi thermique des intensités neutroniques (Figure V.23).

L'affinement des structures magnétiques suivant la séquence de Mn_3Sn_2 ne semble donc pas adapté. Nous nous sommes alors orientés vers un autre modèle en nous référant aux évolutions des intensités des pics magnétiques et aux modes magnétiques autorisés [17]. L'intensité des pics (011) et (220)+(122)+(311) est d'autant plus grande que les composantes

ferromagnétiques sont suivant l'axe \vec{c} . L'apparition du pic antiferromagnétique (010) indique, quant à elle, la présence d'une composante de type A_{Bx} .

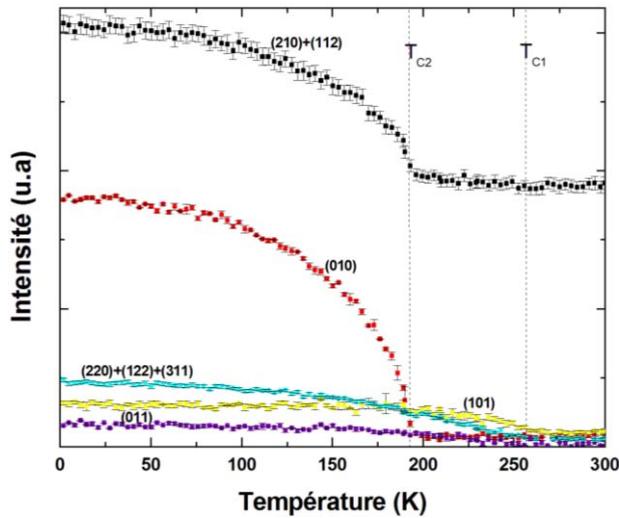


Figure V.23 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$

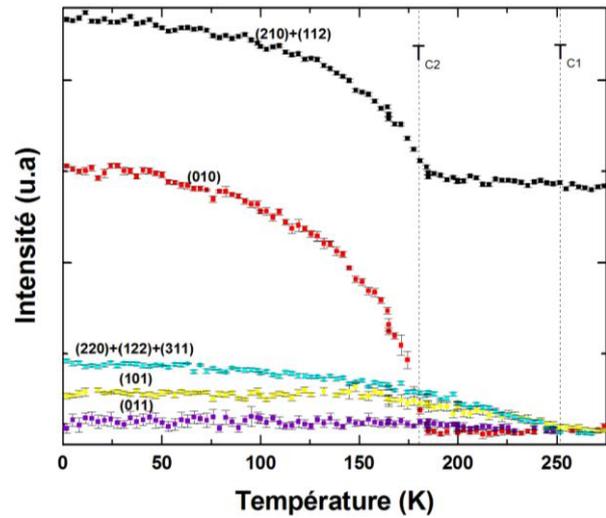


Figure V.24 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

Le modèle magnétique que nous avons testé se décrit de la manière suivante :

- entre T_{C1} et T_{C2} , les sites $8d$ et $4c$ s'ordonneraient ferromagnétiquement selon l'axe \vec{c} (F_{Bz}, Fz)
- après T_{C2} , les moments Mn $8d$ s'arrangeraient de manière cantée avec la composante ferromagnétique suivant \vec{c} et la composante antiferromagnétique suivant \vec{a} ($A_{Bx}F_{Bz}$) et les moments du site $4c$ resteraient ordonnés ferromagnétiquement suivant \vec{c} .

D'après les résultats des affinements, ce modèle semble approprié (Figure V.25 et Figure V.26) pour la description des structures magnétiques de $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$ et $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$.

Les essais menés en plaçant la composante ferromagnétique suivant \vec{b} (dans l'un et/ou l'autre des deux domaines de température) conduisent à des affinements de moins bonne qualité.

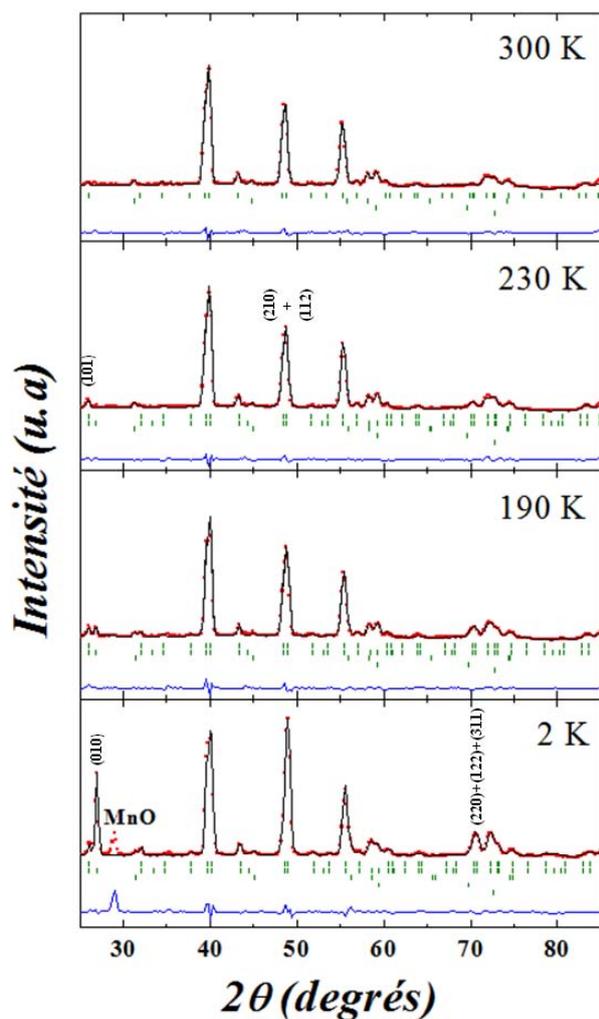


Figure V.25 - Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}$

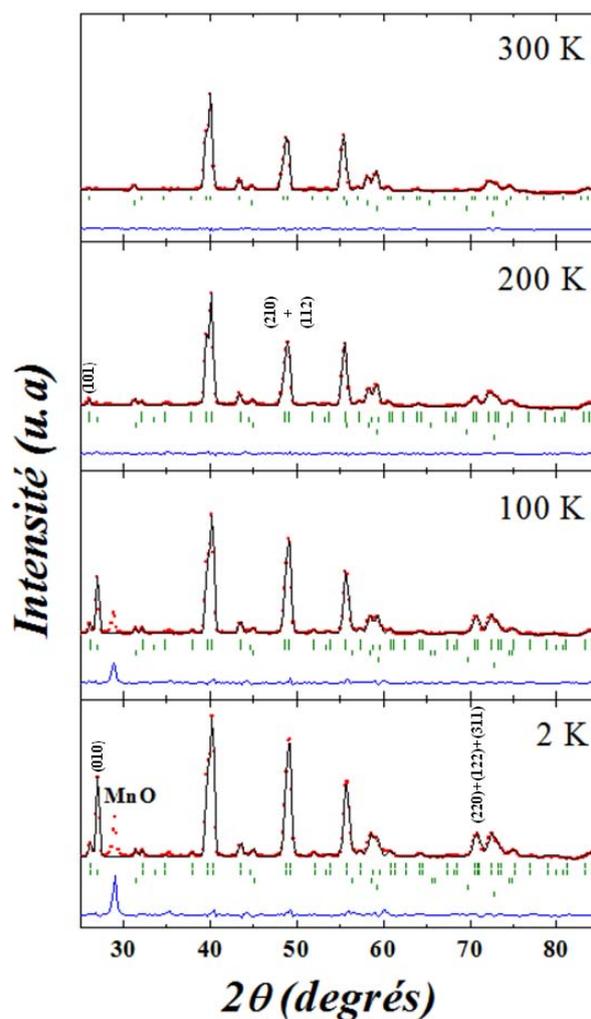


Figure V.26 - Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.9}\text{Ge}_{0.1}$

Comme pour les composés $\text{Mn}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sn}_{1.9}\text{X}_{0.1}$, les moments magnétiques sont plus faibles sur le site $4c$ contrairement à Mn_3Sn_2 (Tableau V.22 et Tableau V.23). Dans ces deux composés, la contribution ferromagnétique s'élève à $\sim 1,8 \mu_B$ par atome magnétique à 2 K.

		230 K	190 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x (\mu_B)$		0,62 (2)	1,92 (2)
	$m_y (\mu_B)$			
	$m_z (\mu_B)$	0,90 (7)	1,29 (4)	2,08 (6)
	$m (\mu_B)$	0,90 (7)	1,43 (4)	2,83 (5)
Fe 4c	Mode	F_z	F_z	F_z
	$m_x (\mu_B)$			
	$m_y (\mu_B)$			
	$m_z (\mu_B)$	0,65 (10)	1,17 (8)	1,32 (10)
	$m (\mu_B)$	0,65 (10)	1,17 (8)	1,32 (10)
R_{mag} (%)		12,8	6,3	7,2
R_{wp} (%)		9,3	6,1	7,7

Tableau V.22 - Résultats des affinements neutroniques du composé $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$

		200 K	100K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x (\mu_B)$		1,69 (1)	1,86 (2)
	$m_y (\mu_B)$			
	$m_z (\mu_B)$	1,31 (3)	1,89 (5)	2,05 (6)
	$m (\mu_B)$	1,31 (3)	2,54 (4)	2,77 (5)
Fe 4c	Mode	F_z	F_z	F_z
	$m_x (\mu_B)$			
	$m_y (\mu_B)$			
	$m_z (\mu_B)$	1,20 (6)	1,46 (8)	1,47 (10)
	$m (\mu_B)$	1,20 (6)	1,46 (8)	1,47 (10)
R_{mag} (%)		7,2	5,9	7,5
R_{wp} (%)		6,9	8,0	10,2

Tableau V.23 - Résultats des affinements neutroniques du composé $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

- Structures magnétiques des composés $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$ et $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

Les composés $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}X_{0,1}$ ($X = Ga, Ge$) présentent trois transitions magnétiques comme Mn_3Sn_2 . Toutefois, l'évolution thermique des pics magnétiques de ces deux composés (Figure V.27 et Figure V.28) est très différente de celle du composé Mn_3Sn_2 . L'évolution de l'intensité des raies ferromagnétiques est inverse de celle observée dans Mn_3Sn_2 . L'intensité du groupe de raies (220)+(122)+(311), et dans une moindre mesure, celle de la raie (011) diminuent à T_t alors que l'intensité de la raie (101) augmente à cette température. L'apparition du pic antiferromagnétique (010) confirme la présence d'une composante de type A_{Bx} pour $T \leq T_{C2}$.

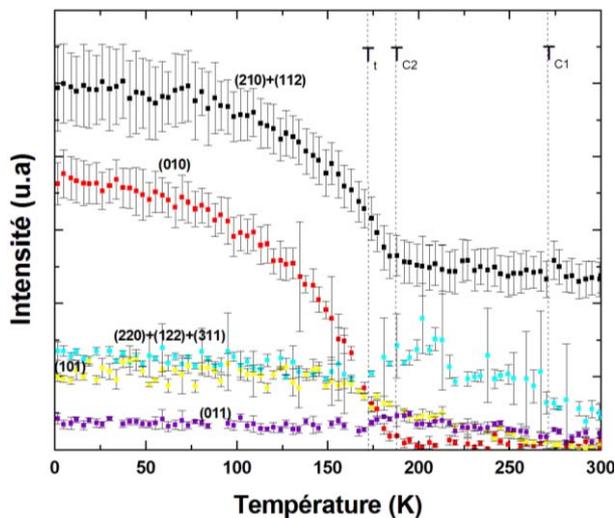


Figure V.27 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$

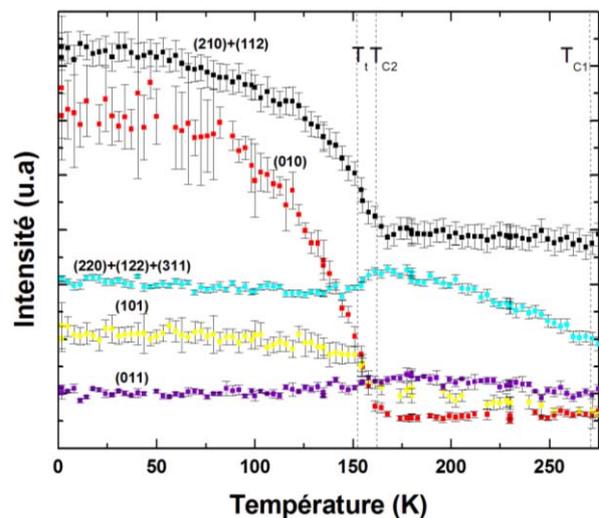


Figure V.28 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

Le comportement magnétique serait le suivant :

- A T_{C1} , les deux sites sont ferromagnétiques avec leurs moments suivant l'axe \vec{c} (F_z, F_{Bz})
- A T_{C2} , le site $4c$ reste ferromagnétique suivant \vec{c} (F_z) et le site $8d$ s'ordonne ferromagnétiquement suivant \vec{c} et antiferromagnétiquement suivant \vec{a} ($A_{Bx}F_{Bz}$).
- A T_t , les moments des deux sous-réseaux se réorientent suivant l'axe \vec{b} ($F_y, A_{Bx}F_{By}$)

La bonne qualité des affinements réalisés dans cette hypothèse (Figure V.29 et Figure V.30) corrobore cette description magnétique, les affinements pour d'autres orientations des composantes ferromagnétiques étant de moins bonne résolution.

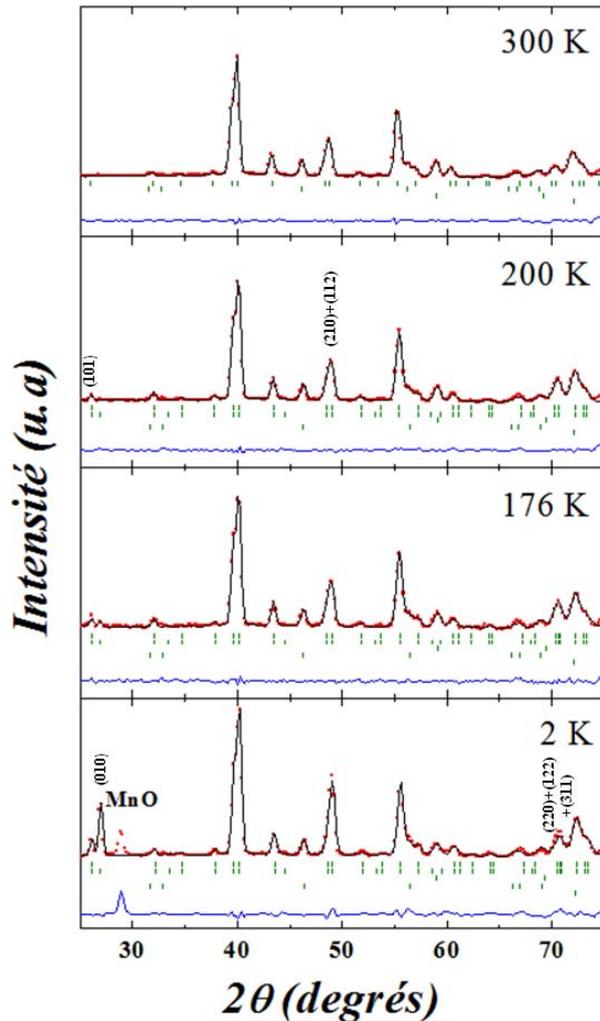


Figure V.29 - Diffractogrammes neutroniques du composé $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$

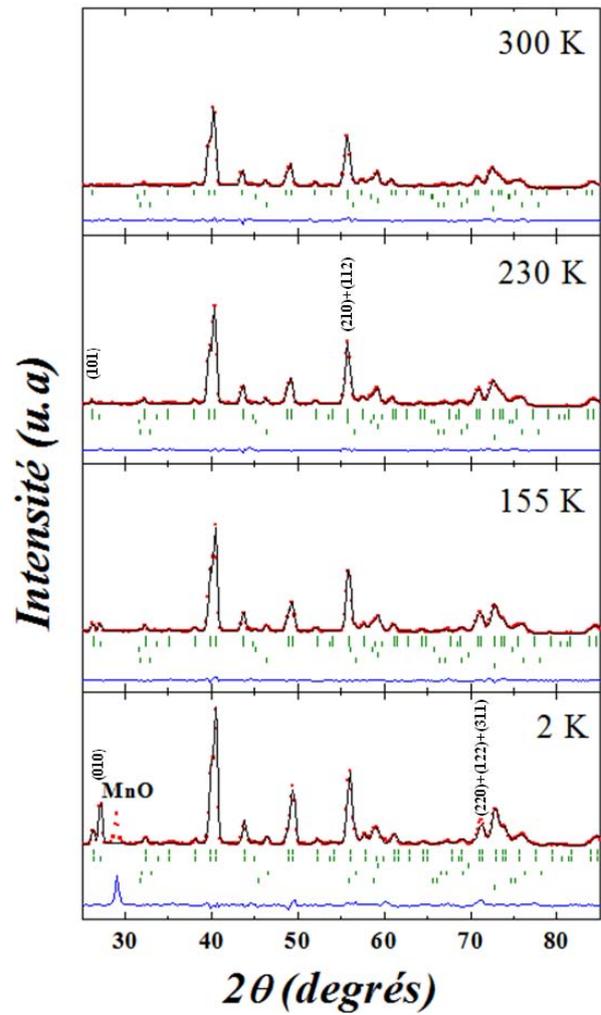


Figure V.30 - Diffractogrammes neutroniques du composé $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

La contribution des composantes ferromagnétiques à 2 K s'affine à $\sim 1,7 \mu_B$ par atome magnétique, un peu plus faible que ceux des composés moins riches en fer.

		200 K	176 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{By}$
	$m_x (\mu_B)$		0,45 (4)	1,66 (2)
	$m_y (\mu_B)$			2,02 (7)
	$m_z (\mu_B)$	1,91(5)	1,89 (6)	
	$m (\mu_B)$	1,91(5)	1,94 (6)	2,62 (6)
Fe 4c	Mode	F_z	F_z	F_y
	$m_x (\mu_B)$			
	$m_y (\mu_B)$			1,16 (6)
	$m_z (\mu_B)$	1,18 (5)	1,20 (8)	
	$m (\mu_B)$	1,18 (5)	1,20 (8)	1,16 (6)
R_{mag} (%)		4,8	6,3	6,5
R_{wp} (%)		7,5	10,9	10,7

Tableau V.24 - Résultats des affinements neutroniques du composé $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ga_{0,1}$

		230 K	155K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{By}$
	$m_x (\mu_B)$		0,62 (2)	1,49(2)
	$m_y (\mu_B)$			1,94 (6)
	$m_z (\mu_B)$	1,40 (4)	1,79 (5)	
	$m (\mu_B)$	1,40 (4)	1,90 (5)	2,45 (5)
Fe 4c	Mode	F_z	F_z	F_y
	$m_x (\mu_B)$			
	$m_y (\mu_B)$			1,29 (6)
	$m_z (\mu_B)$	0,68 (7)	0,89 (6)	
	$m (\mu_B)$	0,68 (7)	0,89 (6)	1,29 (6)
R_{mag} (%)		4,2	6,8	6,3
R_{wp} (%)		6,7	7,7	9,3

Tableau V.25 - Résultats des affinements neutroniques du composé $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}Ge_{0,1}$

Cette étude par diffraction des neutrons des alliages $Mn_{2-x}Fe_xSn_{1,9}X_{0,1}$ ($X = Ga, Ge$) montrent l'influence de la substitution en fer sur les structures magnétiques. Compte tenu des teneurs limitées en métalloïde, il est fort probable que les comportements soient proches de ceux des alliages pseudo-ternaires $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$.

Une autre conséquence de cette teneur limitée en $X = Ga$ ou Ge , est le comportement très voisin des deux séries d'alliages. Nous avons montré que le fer se localise très préférentiellement sur le site $4c$. La conséquence de cette distribution en fer est que, contrairement à ce qui est observé dans Mn_3Sn_2 , le moment du site $4c$ est inférieur à celui du site $8d$.

Les alliages pauvres en fer ($x = 0,3$) se comportent comme Mn_3Sn_2 (Figure V.31) :

- pour $T_{C1} \geq T \geq T_{C2}$, les moments des sites $8d$ et $4c$ s'arrangent ferromagnétiquement suivant l'axe \vec{b} (F_{By}, F_y)
- pour $T_{C2} \geq T \geq T_t$, les moments portés par le site $8d$ s'ordonnent de manière canté avec la composante ferromagnétique selon \vec{b} et la composante antiferromagnétique selon \vec{a} ($A_{Bx}F_{By}$) autour des moments du site $4c$ restés ordonnés ferromagnétiquement selon \vec{b} (F_y).
- à $T < T_t$, les composantes ferromagnétiques des deux sous-réseaux se réorientent suivant l'axe \vec{c} (F_z et $A_{Bx}F_{Bz}$).

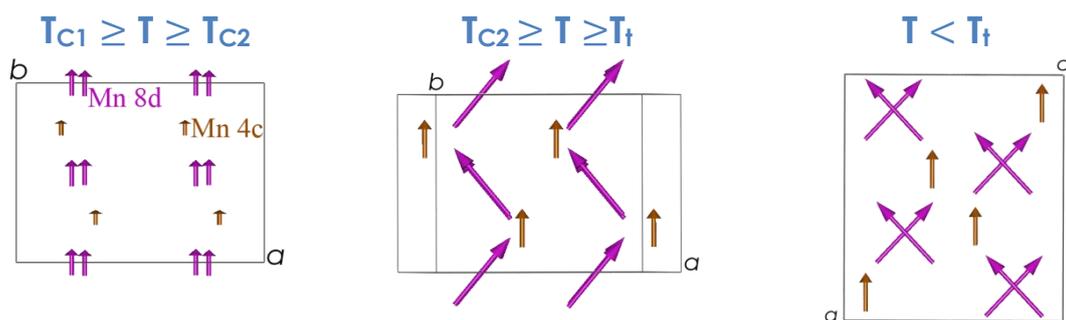


Figure V.31 - Représentation des structures magnétiques des composés $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}X_{0,1}$ ($X = Ga, Ge$)

Dans les alliages riches en fer ($x = 0,9$), l'orientation des composantes ferromagnétiques est inverse de celle observée dans Mn_3Sn_2 (Figure V.32) :

- pour $T_{C1} \geq T \geq T_{C2}$, les moments (portés par $8d$ et $4c$) sont suivant l'axe \vec{c} (F_{Bz}, F_z)
- pour $T_{C2} \geq T \geq T_t$, le site $8d$ se réarrange ferromagnétiquement canté suivant l'axe \vec{c}
- en dessous de T_t , les composantes ferromagnétiques des deux sous-réseaux se réorientent suivant l'axe \vec{b} (F_y et $A_{Bx}F_{By}$)

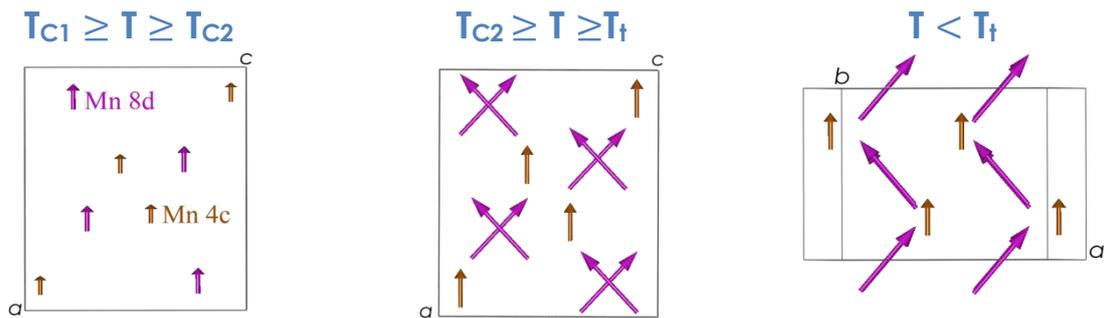


Figure V.32 - Représentation des structures magnétiques des composés $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}X_{0,1}$ (X = Ga, Ge)

Pour les teneurs intermédiaires ($x = 0,5$), la composante ferromagnétique est suivant l'axe \vec{c} dans tout le domaine ordonné (Figure V.33).



Figure V.33 - Représentation des structures magnétiques des composés $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}X_{0,1}$ (X = Ga, Ge)

Bien que l'aimantation des dérivés au fer soit proche de celle de Mn_3Sn_2 ($\sim 1,8 \mu_B$ par atome magnétique), la substitution au fer influence également l'amplitude des moments magnétiques et l'angle de canting (ou l'angle entre le moment porté par le site $8d$ et l'axe de facile aimantation).

Composé	Mn_3Sn_2	$Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_{1,9}X_{0,1}$		$Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}X_{0,1}$		$Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_{1,9}X_{0,1}$		
			Ga _{0,1}	Ge _{0,1}	Ga _{0,1}	Ge _{0,1}	Ga _{0,1}	Ge _{0,1}
$m_{ferro} (\mu_B)$	4c	2,3	1,10	1,36	1,32	1,47	1,16	1,29
$m_{ferro} (\mu_B)$	8d	1,85	2,20	2,22	2,08	2,05	2,02	1,94
$m_{antiferro} (\mu_B)$	8d	2,32	2,02	2,02	1,92	1,86	1,66	1,49
$m_{total} (\mu_B)$	8d	2,97	2,99	3,00	2,83	2,77	2,62	2,45
Canting α (°)		51	42,5	42,3	42,7	42,2	39,4	37,5

Tableau V.26 - Moments magnétiques des sites 4c et 8d et angles de canting α à 2K

On note (Tableau V.26) que le moment du site 4c est significativement réduit dans les composés au fer. Cette baisse est compensée par une augmentation de la composante ferromagnétique du site 8d. Le moment total du site 8d baissant également avec la substitution au fer, cet affaiblissement du moment total s'accompagne d'une réduction de l'angle de canting ($\alpha = \tan^{-1} \frac{m_{AF8d}}{m_{F8d}}$), légèrement plus fermé ($\alpha \sim 40^\circ$) dans les composé au fer que dans Mn_3Sn_2 ($\alpha \sim 51^\circ$).

V.2.3 Propriétés magnétocaloriques

Les caractéristiques magnétocaloriques des pseudo-ternaires au fer déterminées lors de la thèse de Q. Recour [11-12]C, sont résumées dans le Tableau V.27. Ces données permettront de juger de l'influence des substitutions des sous-réseaux d'étain sur les capacités de réfrigération.

Compound	$-\Delta S_{M1}$ ($\text{mJ cm}^{-3} \text{K}^{-1}$)	δT_{FWHM} (K)	RCP ₁ (mJ cm^{-3})	$-\Delta S_{M2}$ ($\text{mJ cm}^{-3} \text{K}^{-1}$)	δT_{FWHM} (K)	RCP ₂ (mJ cm^{-3})	q (mJ cm^{-3})
$\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$	25.4	50	1270	23.5	35	820	1780
$\text{Mn}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Sn}_2$	25.8	52	1340	20.4	40	820	1830
$\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$	25.8	52	1340	19.4	34	660	1830
$\text{Mn}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sn}_2$	24.6	56	1380	15.9	38	600	1920
$\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	23.9	58	1390	12.8	48	610	1850
$\text{Mn}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sn}_2$	25.3	62	1570	11.5	46	530	1890
$\text{Mn}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_2$	24.4	62	1510	10.5	50	520	1910
$\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	23.0	60	1380	8.4	47	400	1780
$\text{Mn}_{2,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Sn}_2$	20.6	66	1350	6.9	48	330	1960

Tableau V.27 - Données magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) pour une variation de champ de 5 T d'après [12]

Les propriétés magnétocaloriques de chaque alliage ont été déterminées indirectement grâce aux courbes d'aimantation enregistrées tous les 5 K de 0 à 5 T par pas de 0,2 T.

Pour les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-y}\text{X}_y$ au gallium et au germanium (Figure V.34 et Figure V.35), l'évolution structurale « basse température-haute température » se répercute sur les courbes de variation de l'entropie magnétique $-\Delta S_M(T)$.

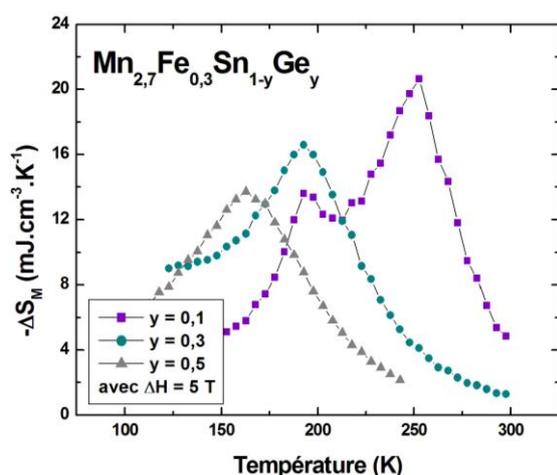


Figure V.34 - Variations d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$)

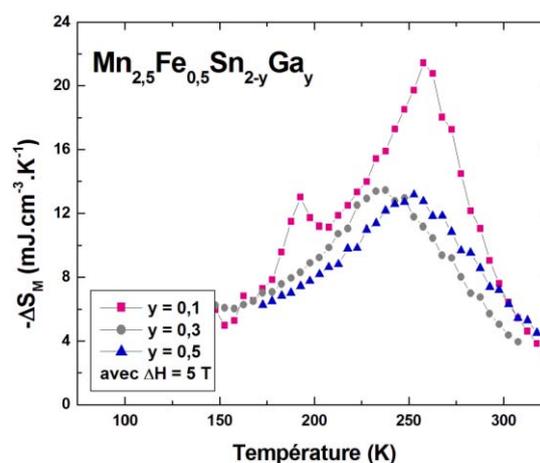


Figure V.35 - Variations d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_{2-y}\text{Ga}_y$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$)

Quelle que soit la teneur en fer, on retrouve pour les faibles teneurs en métalloïde ($y = 0,1$) la structure à deux pics de Mn_3Sn_2 et des pseudo-ternaires $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$. Cependant, les maxima sont de plus faible amplitude (Figure V.34 et Figure V.35) et décroissent avec l'insertion du fer ; ce phénomène est plus marqué pour le pic à basse température.

Sur les figures V.36 à V.38, l'évolution des courbes de variation d'entropie magnétique en fonction de l'insertion en fer a été représentée pour les trois composés pour différentes variations de champ. De ces courbes, les principales caractéristiques magnétocaloriques de chaque composé ont été déterminées et regroupées dans les tableaux V.28 à V.30. Pour une concentration en fer donnée, la comparaison de ces données montre des propriétés étonnamment comparables entre les diverses substitutions :

- les amplitudes $|\Delta S_{M1}|$ et $|\Delta S_{M2}|$ sont plus faibles que celles des composés $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$
- et un élargissement de l'étendue en température pour les deux pics (δT_{FWHM}).

Ce dernier effet permet de préserver les bonnes capacités de réfrigération des pseudo-ternaires au fer.

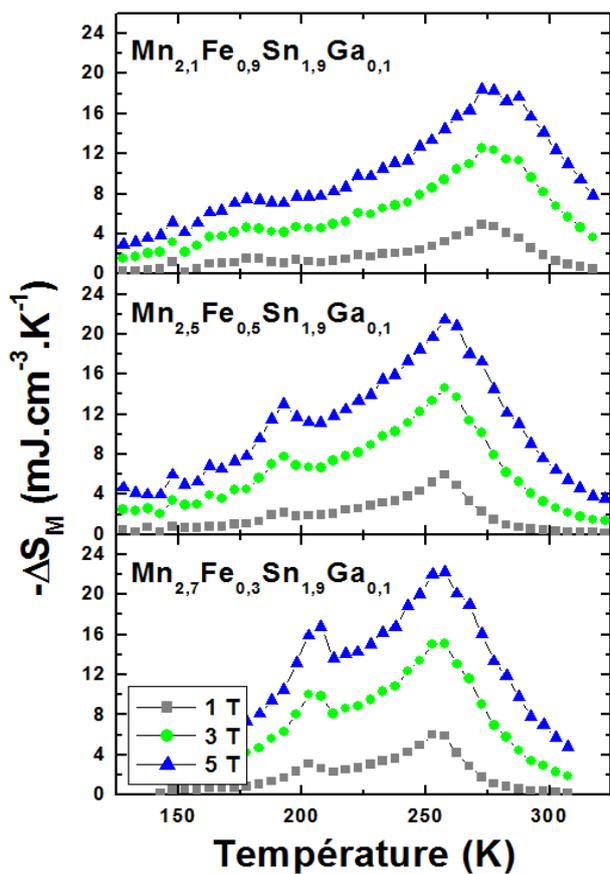


Figure V.36 - Courbes de variation d'entropie magnétique de $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

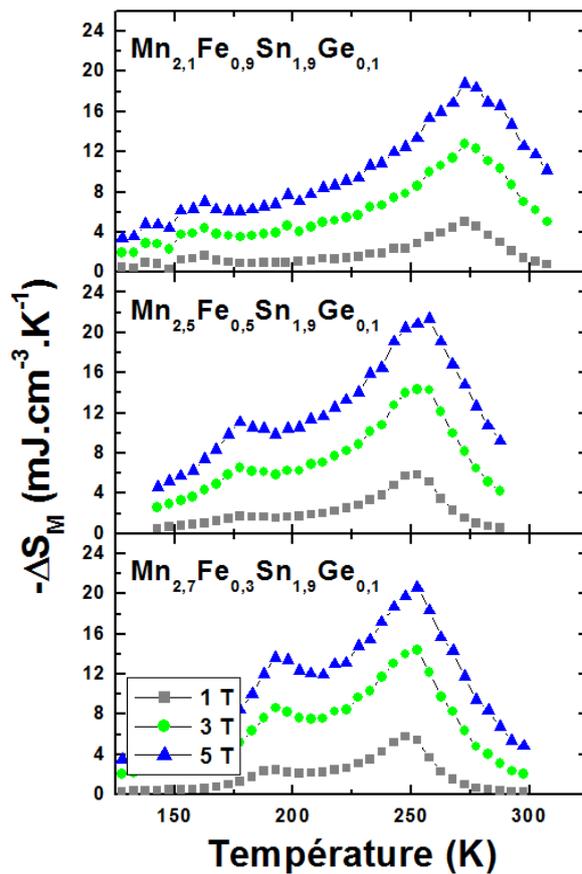


Figure V.37 - Courbes de variation d'entropie magnétique de $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{1.9}\text{Ge}_{0.1}$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

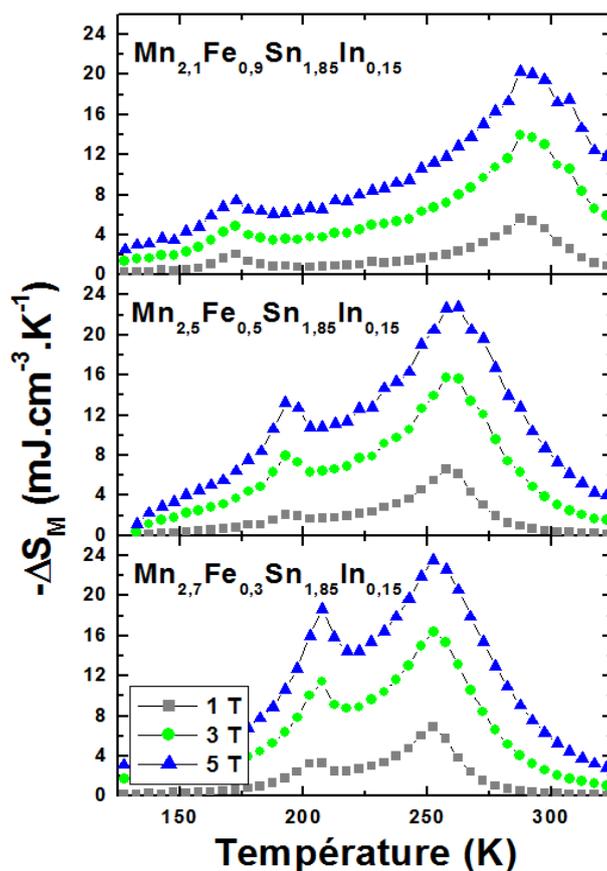


Figure V.38 - Courbes de variation d'entropie magnétique de $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1.85}In_{0.15}$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

Composé	$Mn_{2.7}Fe_{0.3}Sn_{1.9}Ga_{0.1}$			$Mn_{2.5}Fe_{0.5}Sn_{1.9}Ga_{0.1}$			$Mn_{2.1}Fe_{0.9}Sn_{1.9}Ga_{0.1}$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{\max 1}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	6,1	15,1	22,3	6,0	14,6	21,4	4,9	12,5	18,4
$-\Delta S_{\max 2}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	3,1	10,3	16,8	2,2	7,8	13,0	1,6	4,6	7,5
δT_{1FWHM} (K)	36	44	58	26	46	64	49	68	86
RCP ₁ (mJ.cm ⁻³)	218	664	1292	156	674	1372	241	851	1586
δT_{2FWHM} (K)	30	35	46	24	40	44	40	50	74
RCP ₂ (mJ.cm ⁻³)	94	361	774	156	310	573	63	231	556
$\delta T_{q_{1,2}}$ (K)	115	115	115	125	125	125	155	155	155
$q_{1,2}$ (mJ.cm ⁻³)	313	1056	1715	318	1054	1705	330	1039	1683

Tableau V.28 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés $Mn_{3-x}Fe_xSn_{1.9}Ga_{0.1}$

Composé	Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,9} Ge _{0,1}			Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,9} Ge _{0,1}			Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,9} Ge _{0,1}		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{\max 1}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	5,8	14,4	20,7	5,9	14,4	21,4	5,0	12,8	18,8
$-\Delta S_{\max 2}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	2,5	8,6	13,6	1,7	6,6	11,1	1,7	4,4	7,0
δT_{1FWHM} (K)	35	48	60	36	61	77	41	66	82
RCP ₁ (mJ.cm ⁻³)	205	692	1239	211	877	1647	206	843	1540
δT_{2FWHM} (K)	28	40	46	38	46	50	40	50	46
RCP ₂ (mJ.cm ⁻³)	70	345	627	66	302	553	66	220	321
$\delta T_{q_{1,2}}$ (K)	115	115	115	135	135	135	170	170	170
q _{1,2} (mJ.cm ⁻³)	301	990	1542	323	1076	1744	327	1059	1712

Tableau V.29 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés Mn_{3-x}Fe_xSn_{1,9}Ge_{0,1}

Composé	Mn _{2,7} Fe _{0,3} Sn _{1,85} In _{0,15}			Mn _{2,5} Fe _{0,5} Sn _{1,85} In _{0,15}			Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn _{1,85} In _{0,15}		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{\max 1}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	6,9	16,4	23,6	6,6	15,7	22,7	5,6	13,9	20,3
$-\Delta S_{\max 2}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	3,3	11,4	18,6	2,1	7,9	13,2	2,1	4,8	7,5
δT_{1FWHM} (K)	24	40	56	31	52	66	38	62	79
RCP ₁ (mJ.cm ⁻³)	165	656	1320	204	817	1501	213	866	1605
δT_{2FWHM} (K)	32	36	54	30	40	42	21	39	47
RCP ₂ (mJ.cm ⁻³)	106	412	1006	62	318	555	43	189	350
$\delta T_{q_{1,2}}$ (K)	105	105	105	125	125	125	175	175	175
q _{1,2} (mJ.cm ⁻³)	321	1035	1664	323	1068	1723	338	1115	1809

Tableau V.30 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés Mn_{3-x}Fe_xIn_{1,85}In_{0,15}

De manière générale, l'influence du fer semble être le facteur le plus déterminant sur la forme de la réponse magnétocalorique, alors que la substitution des sous-réseaux d'étain module légèrement l'étendue en température. Ainsi pour les composés faiblement substitués en fer, le comportement magnétocalorique est identique à celui de Mn₃Sn₂ ; la quasi-constance de la variation thermique de l'entropie magnétique est idéale pour des cycles d'Ericsson. Pour les composés riches en fer, la dépendance linéaire de la variation d'entropie magnétique vis-à-vis de la température semble plus adaptée pour des cycles AMR.

V.3 Les solutions solides $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$

Pour conclure ce chapitre concernant les dérivés de Mn_3Sn_2 , nous avons étudié des alliages du type $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$. La double substitution Fe/Cr, éléments encadrant le manganèse dans la classification périodique, pourrait permettre d'approcher les moments élevés de Mn_3Sn_2 tout en bénéficiant de l'angle de canting réduit des dérivés au fer. D'autre part, l'ajout de chrome pourrait être intéressant pour la résistance à la corrosion bien que nous n'ayons pas pu, faute de temps, examiner les alliages de ce point de vue.

V.3.1 Synthèse et diffraction des rayons X

Cinq doubles substitutions sur le manganèse ont été élaborées pour cette étude. Les teneurs choisies en chrome pour $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ sont comprises entre $x = 0,1$ et $0,9$. La méthode de synthèse est la même que précédemment : une succession de recuits à 475°C et à 750°C suivis d'un dernier recuit à 475°C .

Les clichés de diffraction des rayons X, rassemblés sur la Figure V.39, s'indexent tous dans le groupe d'espace $Pnma$.

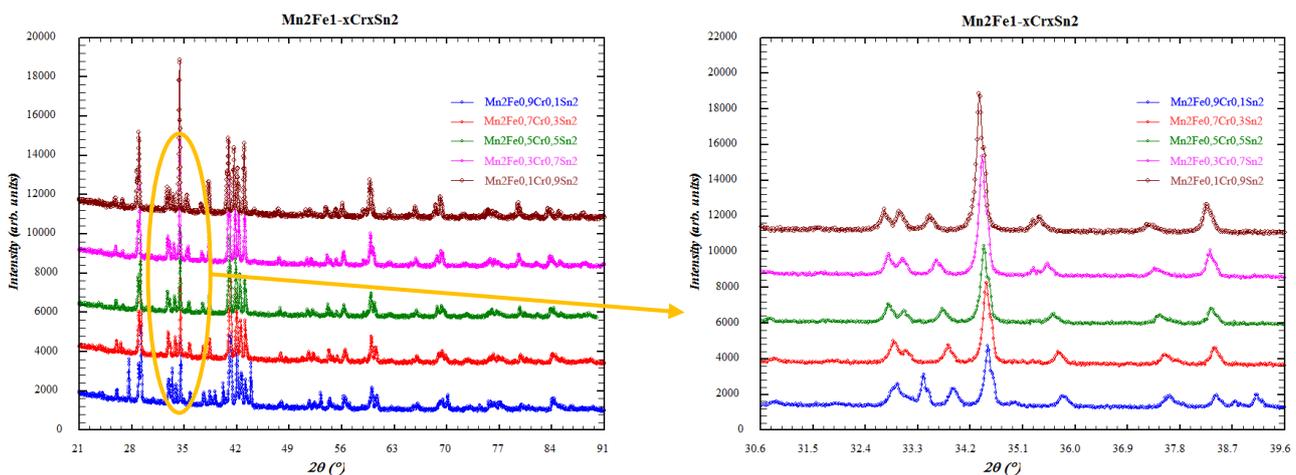


Figure V.39 - Diffractogrammes (Cu K_α) des échantillons des composés $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$

Le déplacement des raies de diffraction vers les petits angles indiquent une dilatation du volume de la maille liée à l'insertion de chrome.

D'après les résultats des affinements X, les composés cristallisent tous dans la phase basse température. Les échantillons contiennent des impuretés : MnSn₂, MnO et FeSn dans des proportions pouvant varier avec le taux de substitution (Tableau V.31). Ainsi, au fur et à mesure que la concentration en chrome augmente, la quantité présente de MnSn₂ passe de ~10% dans le composé Mn₂Fe_{0,9}Cr_{0,1}Sn₂ à ~35% dans Mn₂Fe_{0,1}Cr_{0,9}Sn₂. Des traces de MnO sont présentes dans tous les composés alors que la présence de FeSn est seulement retrouvée dans le composé Mn₂Fe_{0,9}Cr_{0,1}Sn₂.

Composé	BT	HT	autres
Mn ₂ Fe _{0,9} Cr _{0,1} Sn ₂	70 %	0 %	30 %
Mn ₂ Fe _{0,7} Cr _{0,3} Sn ₂	80 %	0 %	20 %
Mn ₂ Fe _{0,5} Cr _{0,5} Sn ₂	76 %	0 %	24 %
Mn ₂ Fe _{0,3} Cr _{0,7} Sn ₂	70 %	0 %	30 %
Mn ₂ Fe _{0,1} Cr _{0,9} Sn ₂	65 %	0 %	35 %

Tableau V.31 - Proportions massiques des différentes phases présentes, HT = type Mn_{2-x}Sn et BT = type Mn₃Sn₂

L'affinement des paramètres cristallins de la phase basse température est résumé dans le Tableau V.32. Les valeurs des paramètres de maille confirment bien les premières observations des diffractogrammes : l'insertion de chrome augmente le volume des composés Mn₂Fe_{1-x}Cr_xSn₂.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
Mn ₂ Fe _{0,9} Cr _{0,1} Sn ₂	7,476 (1)	5,440 (1)	8,476 (1)	344,8 (1)
Mn ₂ Fe _{0,7} Cr _{0,3} Sn ₂	7,487 (1)	5,444 (1)	8,497 (1)	346,4 (1)
Mn ₂ Fe _{0,5} Cr _{0,5} Sn ₂	7,504 (1)	5,456 (1)	8,518 (1)	348,8 (1)
Mn ₂ Fe _{0,3} Cr _{0,7} Sn ₂	7,520 (1)	5,460 (1)	8,550 (1)	351,1 (1)
Mn ₂ Fe _{0,1} Cr _{0,9} Sn ₂	7,542 (1)	5,473 (1)	8,582 (1)	354,2 (1)

Tableau V.32 - Paramètres de maille des composés Mn₂Fe_{1-x}Cr_xSn₂

Les paramètres de maille affinés diffèrent peu de ceux des composés pseudo-ternaires Mn_{3-x}Fe_xSn₂. Les volumes des mailles sont comparables et restent inférieurs à ceux du composé Mn₃Sn₂ (V = 356,83 Å³) (Figure V.40).

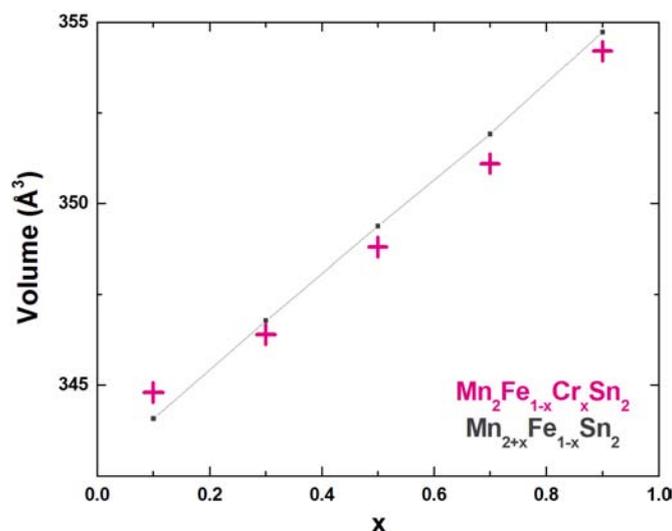


Figure V.40 - Comparaison des volumes de maille des composés $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_2$

Des mesures magnétiques ont été réalisées afin de déterminer l'influence du chrome sur les propriétés magnétiques de ces nouveaux composés.

V.3.2 Propriétés magnétiques

c. Mesures magnétiques

Les courbes d'aimantation en fonction de la température ont été mesurées en FC entre 5 K et 340 K sous un champ appliqué $\mu_0 H$ de 0,05T (Figure V.41).

L'observation de ces courbes d'aimantation met en exergue trois comportements magnétiques distincts suivant la teneur en chrome. Pour les composés à faible teneur en chrome ($x = 0,1$ et $0,3$), le comportement magnétique est semblable à celui du composé $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$: seulement deux transitions magnétiques sont présentes à T_{C1} , T_{C2} . Pour les composés à forte teneur en chrome ($x = 0,7$ et $0,9$), il n'y a qu'une transition de type paramagnétique-ferromagnétique. Le comportement de $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$ semble intermédiaire aux deux comportements précédents. L'étude par la diffraction des neutrons pourrait permettre d'élucider ce dernier point.

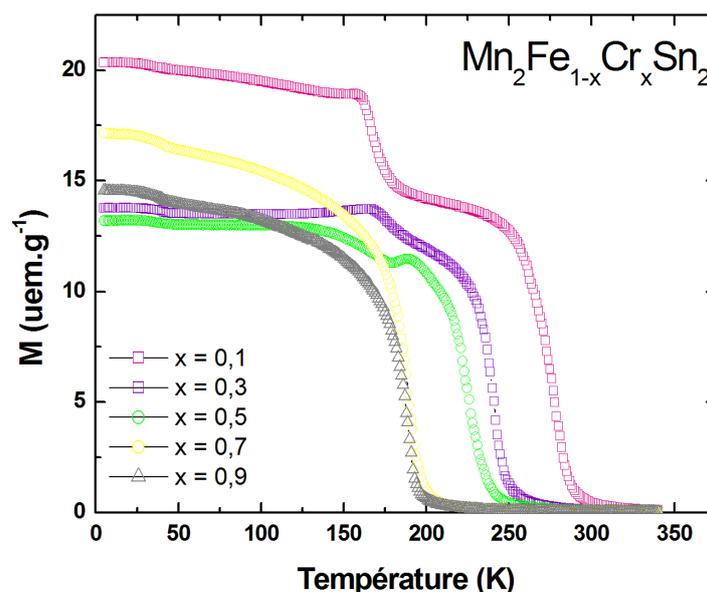


Figure V.41 - Courbes thermomagnétiques des composés $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ ($\mu_0H = 0,05T$)

Les températures de transition et l'aimantation à 5K de chaque composition sont données dans le Tableau V.33. Un abaissement significatif de T_{C1} est observé alors que les températures de transitions T_{C2} augmentent légèrement. Au-delà d'une teneur de 0,5 en chrome, les composés sont ferromagnétiques avec des températures de transition plus basses ($T_C = 188$ K pour $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_2$).

Les aimantations mesurées à 5 K sont de l'ordre de $4,5 \mu_B/\text{u.f.}$ pour les composés les moins substitués et chutent autour de $3,5 \mu_B/\text{u.f.}$ pour les composés riches en chrome. Toutefois, ces valeurs d'aimantation sont à nuancer. En effet, ces composés présentent une proportion massique d'impuretés d'environ 30%. La prise en compte de ces impuretés conduirait à des valeurs d'aimantation comparables à celle des composés au fer pour les composés faiblement substitués ($x \leq 0,5$) mais restant plus faibles pour les fortes substitutions ($x \geq 0,7$).

Composé	T_{C1} (K)	T_{C2} (K)	M ($\mu_B/\text{u.f.}$)
$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_2$	278	166	4,6
$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$	240	176	4,4
$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$	224	184	4,2
$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$	190	-	3,7
$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_2$	188	-	3,4

Tableau V.33 - Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$

De manière générale, la structure « basse température » reste stable tout au long de la solution solide $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ ($x = 0,1$ à $0,9$). Du point de vue magnétique, l'insertion du chrome conduit à une disparition de la T_t . Pour les composés faiblement substitués, le comportement magnétique est *a priori* proche du composé $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$; alors que les composés les plus substitués ne présentent qu'une seule transition magnétique. Enfin, les substitutions au chrome entraînent une baisse de l'aimantation donc probablement de l'amplitude de l'effet magnétocalorique.

L'étude par diffraction des neutrons de ces composés permettra ainsi de déterminer la répartition des atomes de chrome et de fer dans la maille $Pnma$ ($b_{\text{Cr}} = 3,63$, $b_{\text{Mn}} = -3,75$ et $b_{\text{Fe}} = 9,45$) et de préciser leur comportement magnétique.

d. Diffraction des neutrons

Une série de diffractogrammes neutroniques a été enregistrée entre 300 K et 2 K à l'aide du diffractomètre D1B (ILL, $\lambda = 2,52$ Å) sur trois échantillons $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ ($x = 0,3$, $0,5$ et $0,7$). La contribution nucléaire des différentes impuretés parfaitement identifiées a été prise en compte au cours des affinements. Les affinements ont été effectués à l'aide du programme FullProf [18] pour déterminer les positions cristallographiques, la distribution atomique des atomes de manganèse, de fer et de chrome sur les sous-réseaux $8d$ et $4c$ et de résoudre les structures magnétiques.

- **Le composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$**

Le diagramme du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$ enregistré dans le domaine paramagnétique est caractéristique de la seule diffraction d'origine nucléaire. Les conditions d'extinctions du groupe d'espace $Pnma$ sont vérifiées (Figure V.42). Les réflexions correspondant aux impuretés MnSn_2 , MnO et au vanadium du cryostat sont également indiquées. Les principaux résultats des affinements sont regroupés dans le Tableau V.34.

Comme pour les composés étudiés précédemment, le fer s'insère préférentiellement sur le site $4c$. Le chrome, quant à lui, ne s'insère que sur le site $4c$. La teneur en chrome, déterminée par les neutrons, indique une sous stœchiométrie ($\text{Cr}_{0,2}$ au lieu de $\text{Cr}_{0,3}$).

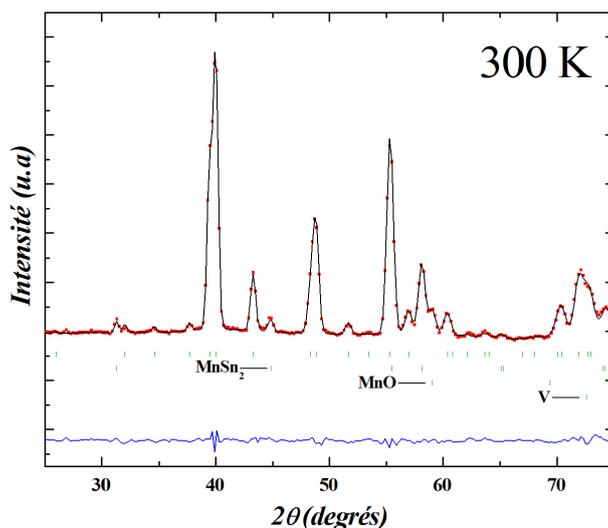


Figure V.42 - Diffractogramme neutronique du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$ dans le domaine paramagnétique

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn₁	<i>8d</i>	0,226 (1)	0,009 (3)	0,145 (3)	0,875 (2)
Fe₁	<i>8d</i>	0,226 (1)	0,009 (3)	0,145 (3)	0,125 (2)
Mn₂	<i>4c</i>	0,911 (1)	1/4	0,128 (1)	0,304 (2)
Fe₂	<i>4c</i>	0,911 (1)	1/4	0,128 (1)	0,496 (2)
Cr	<i>4c</i>	0,911 (1)	1/4	0,128 (1)	0,200 (2)
Sn₁	<i>4c</i>	0,597 (1)	1/4	0,640 (1)	1
Sn₂	<i>4c</i>	0,559 (1)	1/4	0,093 (1)	1

Tableau V.34 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$ à 300 K

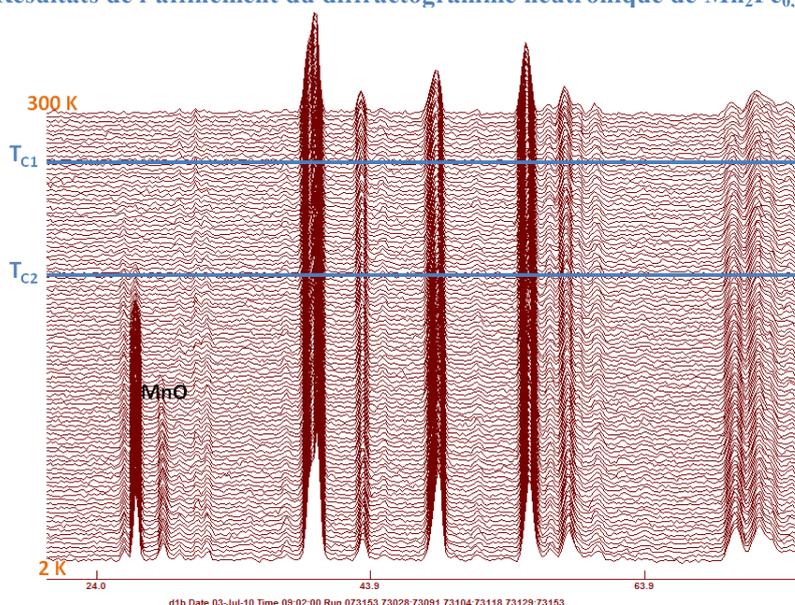


Figure V.43 - Thermodiffraction neutronique de $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$ enregistrés sur D1B (ILL)

Pour la résolution des structures magnétiques, nous considérerons, une fois de plus, que le facteur de diffusion magnétique du manganèse pour le site $8d$ et celui du fer pour le site $4c$.

Les deux transitions magnétiques signalées aux mesures magnétiques (Figure V.43) se manifestent sur les thermogrammes neutroniques (de 2 K à 300 K).

Le suivi thermique des pics magnétiques (Figure V.44) montre une croissance continue du groupe de raies $(220)+(122)+(311)$ dès T_{C1} . A partir de T_{C2} , l'intensité de la raie (101) augmente et le pic antiferromagnétique (010) apparaît. Cette évolution des intensités rappelle celle observée dans les composés $Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn_{1,9}X_{0,1}$ ($X = Ga$ ou Ge).

Le composé a été affiné en considérant la séquence suivante (Figure V.45) :

- à T_{C1} , les moments des sites $8d$ et $4c$ sont alignés ferromagnétiquement suivant l'axe \vec{c}
- à T_{C2} , le site $8d$ s'ordonne ferromagnétiquement suivant l'axe \vec{c} et antiferromagnétiquement suivant l'axe \vec{a} . Les moments du site $4c$ restent orientés ferromagnétiquement suivant l'axe \vec{b} .

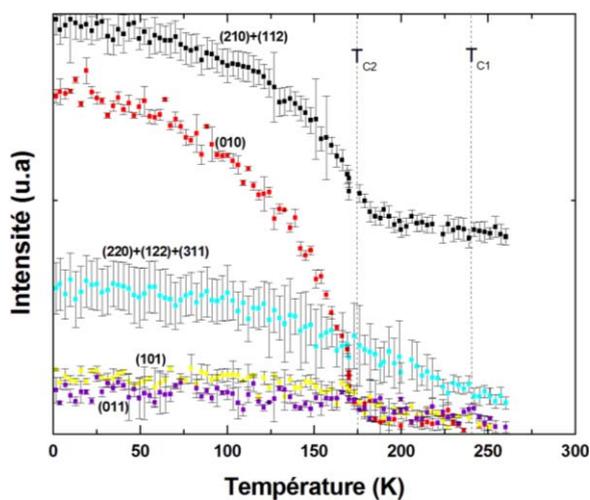


Figure V.44 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $Mn_2Fe_{0,7}Cr_{0,3}Sn_2$

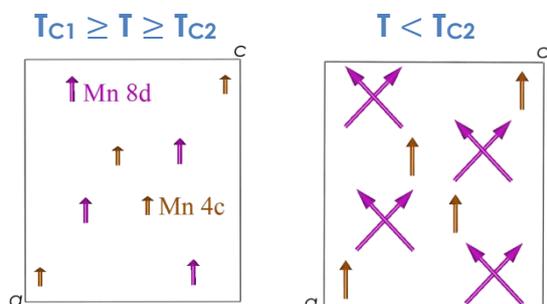


Figure V.45 - Représentation des structures magnétiques du composé $Mn_2Fe_{0,7}Cr_{0,3}Sn_2$

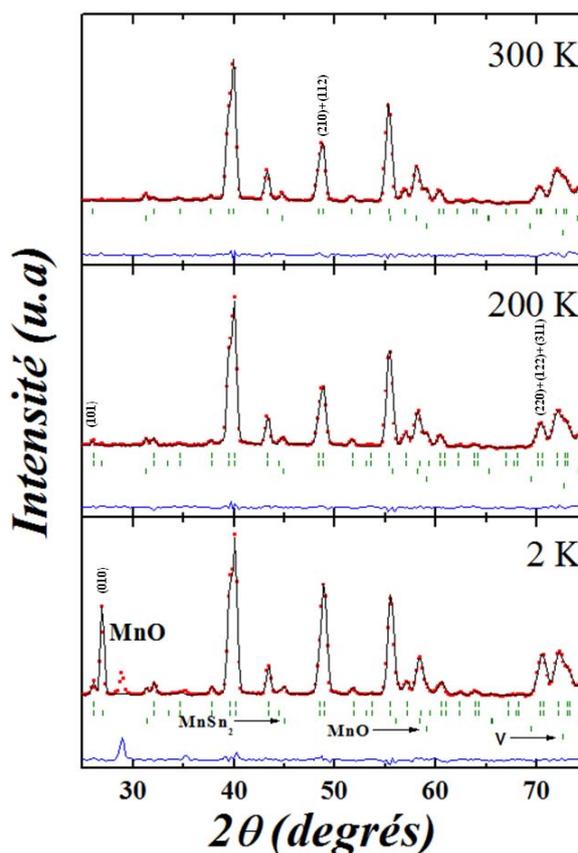


Figure V.46 - Diffractogrammes neutroniques du composé $Mn_2Fe_{0,7}Cr_{0,3}Sn_2$

La qualité des affinements du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$ (Figure V.46) corroborent notre modèle magnétique. Une autre séquence, légèrement différente, a été testée : où à T_{C1} , les moments seraient tous suivant l'axe \vec{b} . Cependant, les affinements sont de moins bonne qualité.

Les moments magnétiques affinés et les principaux facteurs de confiance sont rassemblés dans le Tableau V.35. Comme pour les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{1,9}\text{X}_{0,1}$ étudiés précédemment, le moment magnétique porté par le site $4c$ est de plus faible amplitude que celui du site $8d$.

La contribution ferromagnétique de ce composé à 2 K est $\sim 1,6 \mu_B$ par atome magnétique. L'angle de canting α , entre la composante ferromagnétique et celle antiferromagnétique du site $8d$, est de $\sim 43^\circ$, nettement inférieur à celui du binaire Mn_3Sn_2 ($\sim 51^\circ$).

		200 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x (\mu_B)$		1,65 (1)
	$m_y (\mu_B)$		
	$m_z (\mu_B)$	0,75 (6)	1,74 (3)
	$m (\mu_B)$	0,75 (6)	2,40 (3)
Fe 4c	Mode	F_z	F_z
	$m_x (\mu_B)$		
	$m_y (\mu_B)$		
	$m_z (\mu_B)$	0,61 (7)	1,28 (4)
	$m (\mu_B)$	0,61 (7)	1,28 (4)
R_{mag} (%)		12,8	3,9
R_{wp} (%)		6,1	6,1

Tableau V.35 - Résultats des affinements neutroniques du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$

- Le composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$

Les positions cristallographiques et les distributions atomiques ont été déterminées à partir du diffractogramme enregistré dans le domaine paramagnétique (Figure V.47). Les réflexions correspondant aux impuretés MnSn_2 , MnO , au chrome et au vanadium du cryostat sont également indiquées. Les résultats de ces affinements sont regroupés dans le Tableau V.36.

Dans ce composé, les atomes de fer occupent les deux sous-réseaux ($8d$ et $4c$) et plus particulièrement le site $4c$. Les taux d'occupation du chrome suggèrent une légère différence de composition avec la composition nominale ($\sim\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,53}\text{Cr}_{0,4}\text{Sn}_2$). Ceci explique d'ailleurs la présence de chrome libre dans ce composé (uniquement).

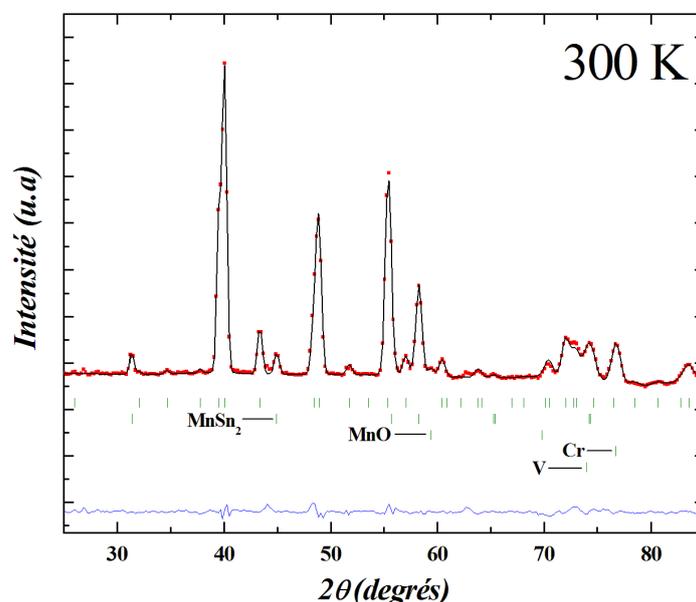


Figure V.47 - Diffractogramme neutronique du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$ dans le domaine paramagnétique

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn_1	$8d$	0,236 (1)	0,011 (4)	0,138 (3)	0,848 (2)
Fe_1	$8d$	0,236 (1)	0,011 (4)	0,138 (3)	0,052 (2)
Cr_1	$8d$	0,236 (1)	0,011 (4)	0,138 (3)	0,100 (2)
Mn_2	$4c$	0,899 (1)	1/4	0,130 (2)	0,376 (2)
Fe_2	$4c$	0,899 (1)	1/4	0,130 (2)	0,424 (2)
Cr_2	$4c$	0,899 (1)	1/4	0,130 (2)	0,200 (2)
Sn_1	$4c$	0,599 (1)	1/4	0,639 (1)	1
Sn_2	$4c$	0,555 (1)	1/4	0,095 (1)	1

Tableau V.36 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$ à 300 K

Les thermodiffractogrammes neutroniques (de 2 K à 300 K) présentent les deux transitions mesurées aux mesures magnétiques. L'évolution thermique des intensités (Figure V.48) ressemble à celle de $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$ (entre autre, la croissance continue des raies (220)+(122)+(311) dès T_{C1}). Le modèle magnétique de $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$ a par conséquent été repris pour ces affinements. L'autre séquence magnétique, où à T_{C1} les composantes ferromagnétiques sont suivant l'axe \vec{b} , a aussi été utilisée. Les affinements sont de meilleure qualité avec le premier modèle (Figure V.49).

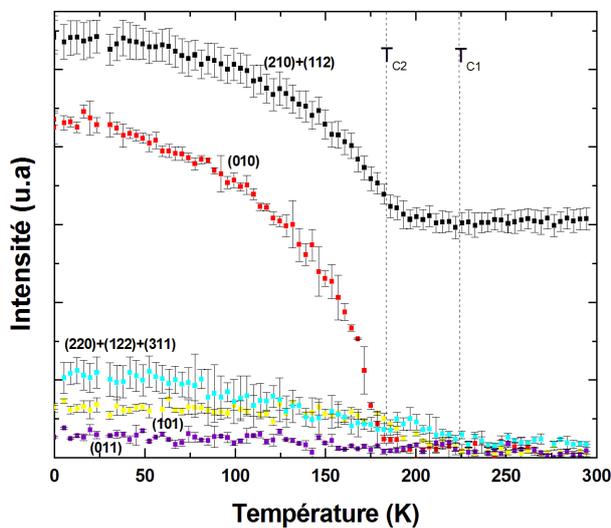


Figure V.48 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$

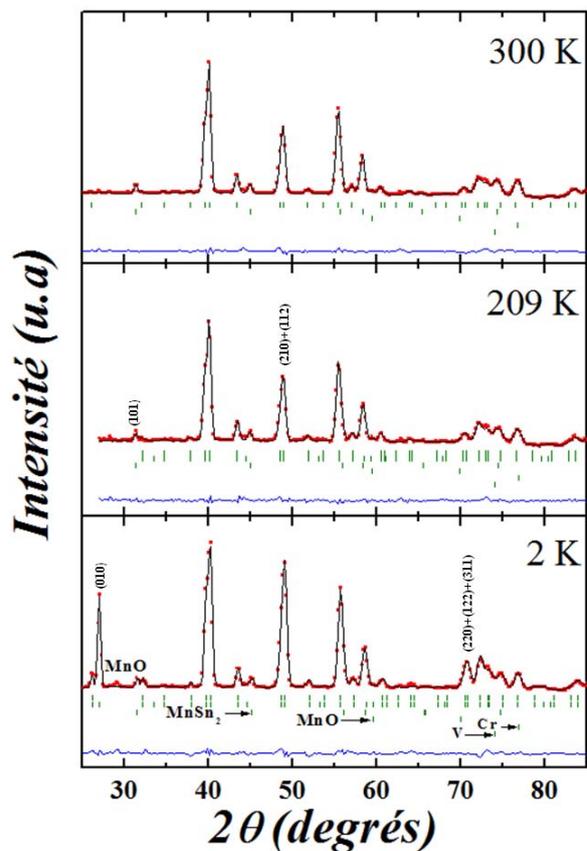


Figure V.49 - Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$

Les résultats des affinements (Tableau V.37) montrent une baisse du moment porté par le site $8d$, due probablement à l'insertion du chrome sur ce site, mais le moment magnétique du site $8d$ reste bien supérieur à celui du site $4c$. Les composantes ferromagnétiques des deux sous-réseaux sont d'égales amplitudes et s'abaissent à $\sim 1,4 \mu_B$ par atome magnétique.

L'angle de canting α , entre la composante ferromagnétique et celle antiferromagnétique du site $8d$ est de l'ordre de $\sim 51^\circ$, comparable au composé Mn_3Sn_2 .

		209 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x (\mu_B)$		1,76 (2)
	$m_y (\mu_B)$		
	$m_z (\mu_B)$	0,08 (20)	1,44 (6)
	$m (\mu_B)$	0,08 (20)	2,28 (4)
Fe 4c	Mode	F_z	F_z
	$m_x (\mu_B)$		
	$m_y (\mu_B)$		
	$m_z (\mu_B)$	0,83 (12)	1,42 (7)
	$m (\mu_B)$	0,83 (12)	1,42 (7)
R_{mag} (%)		19,7	8,4
R_{wp} (%)		6,1	10,0

Tableau V.37 - Résultats des affinements neutroniques du composé $Mn_2Fe_{0,5}Cr_{0,5}Sn_2$

- **Le composé $Mn_2Fe_{0,3}Cr_{0,7}Sn_2$**

Le diagramme affiné dans le domaine paramagnétique, caractéristique de la diffraction d'origine nucléaire, nous renseigne sur les positions cristallographiques et sur les distributions atomiques du composé (Tableau V.38).

Les atomes de chrome et de fer occupent préférentiellement le site $4c$. Pour cette composition riche en chrome, la composition déterminée aux neutrons est voisine de la composition nominale.

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn₁	$8d$	0,234 (11)	0,008 (0)	0,143 (27)	0,888 (23)
Fe₁	$8d$	0,234 (11)	0,008 (0)	0,143 (27)	0,012 (23)
Cr₁	$8d$	0,234 (11)	0,008 (0)	0,143 (27)	0,100 (23)
Mn₂	$4c$	0,897 (36)	1/4	0,139 (41)	0,386 (48)
Fe₂	$4c$	0,897 (36)	1/4	0,139 (41)	0,120 (48)
Cr₂	$4c$	0,897 (36)	1/4	0,139 (41)	0,494 (48)
Sn₁	$4c$	0,602 (7)	1/4	0,647 (9)	1
Sn₂	$4c$	0,557 (6)	1/4	0,099 (10)	1

Tableau V.38 - Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $Mn_2Fe_{0,3}Cr_{0,7}Sn_2$ à 300 K

Les diffractogrammes neutroniques, réalisés entre 2 K et 300 K, ne présentent qu'une seule transition magnétique (Figure V.50).

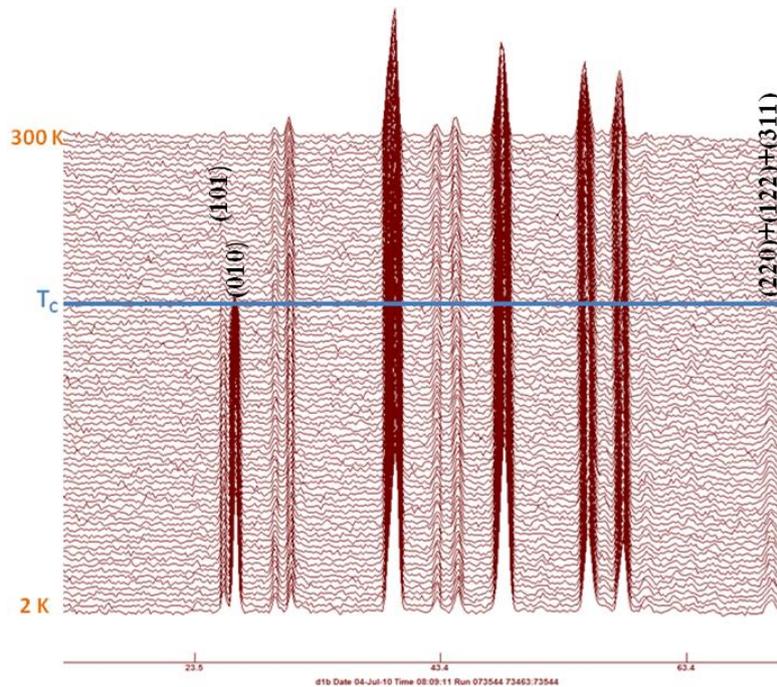


Figure V.50 - Diagrammes neutroniques en fonction de la température de $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$ enregistrés sur D1B (ILL)

Le suivi thermique des pics magnétiques (Figure V.51) montre, à T_C , la croissance de la raie antiferromagnétique (010) et celle de la raie (101), suggérant un moment suivant l'axe \vec{b} .

Le composé semble présenter une structure (Figure V.52) :

- ferromagnétique suivant l'axe \vec{b} pour le site $4c$ (F_y)
- et ferromagnétique cantée suivant l'axe \vec{b} pour le site $8d$ ($A_{Bx}F_{By}$)

Cette structure magnétique conduit à un affinement de bonne qualité (Figure V.53), les résultats sont reportés dans le Tableau V.39. L'angle de canting α s'aggrandit à $\sim 54^\circ$. Les moments ferromagnétiques portés les deux sites sont de mêmes amplitudes et la contribution ferromagnétique à 2 K est de $\sim 1,5 \mu_B$ par atome magnétique.

Cette diminution de moments s'accorde bien avec celle observée lors des mesures macroscopiques.

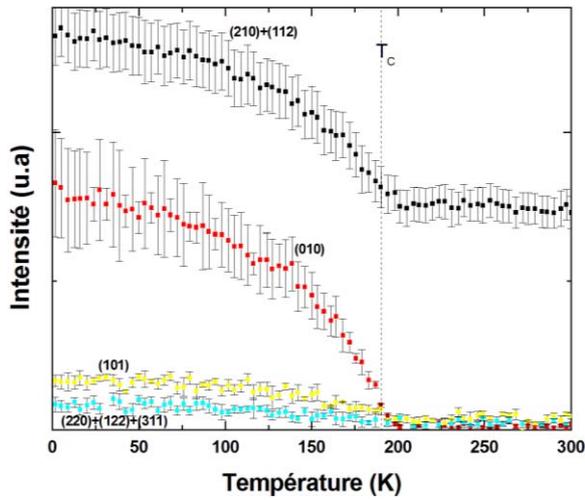


Figure V.51 - Evolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$

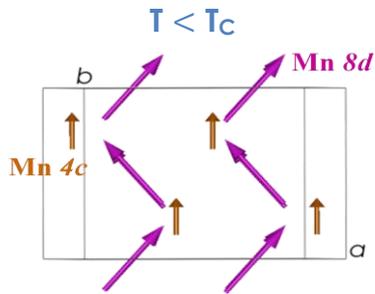


Figure V.52 - Représentation des structures magnétiques du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$

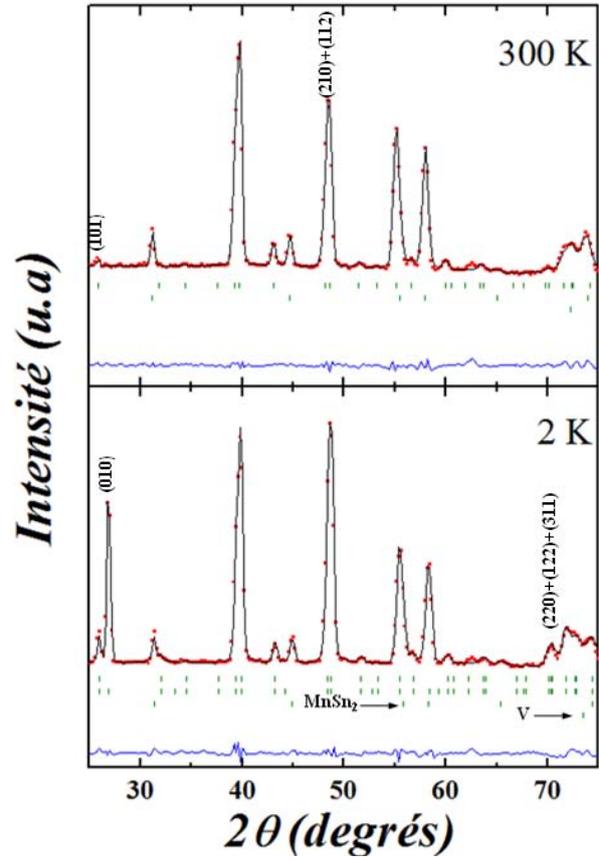


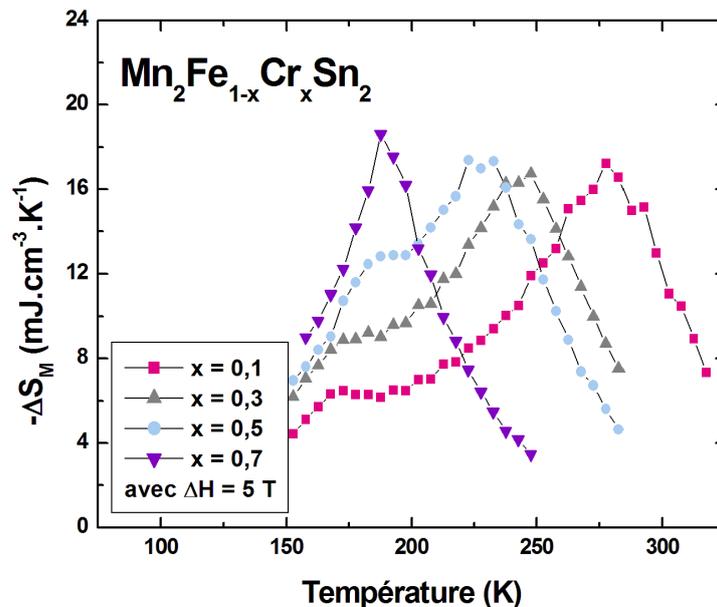
Figure V.53 - Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$

2 K		
Mn 8d	Mode	$A_{B_x}F_{B_y}$
	$m_x (\mu_B)$	2,07 (10)
	$m_y (\mu_B)$	1,50 (25)
	$m_z (\mu_B)$	
	$m (\mu_B)$	2,56 (21)
Fe 4c	Mode	F_y
	$m_x (\mu_B)$	
	$m_y (\mu_B)$	1,52 (25)
	$m_z (\mu_B)$	
	$m (\mu_B)$	1,52 (25)
$R_{mag} (\%)$		5,6
$R_{wp} (\%)$		9,7

Tableau V.39 - Résultats des affinements neutroniques du composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$

V.3.3 Propriétés magnétocaloriques

Les variations d'entropie magnétique $-\Delta S_M(T)$ (Figure V.54) de chaque composé ont été calculées à partir des courbes d'aimantation $M(H)$ à des températures encadrant les températures de transition.



Le déplacement des maxima de $-\Delta S_M(T)$, illustrent bien la diminution rapide de T_{C1} vers les basses températures et l'augmentation moins rapide de T_{C2} avec l'insertion du chrome jusqu'à une coalescence de ces deux transitions en un simple pic, signe du comportement ferromagnétique à partir d'une teneur de 0,7 en chrome (Figure V.54).

Les variations thermiques des entropies magnétiques des échantillons ont été regroupées sur la Figure V.55. On remarque pour les composés $Mn_2Fe_{0,9}Cr_{0,1}Sn_2$ et $Mn_2Fe_{0,7}Cr_{0,3}Sn_2$, une réponse magnétocalorique à deux pics semblable à celle des composés $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$. Dans le cas du composé $Mn_2Fe_{0,5}Cr_{0,5}Sn_2$ le pic à T_{C2} commence se confondre avec le pic à T_{C1} .

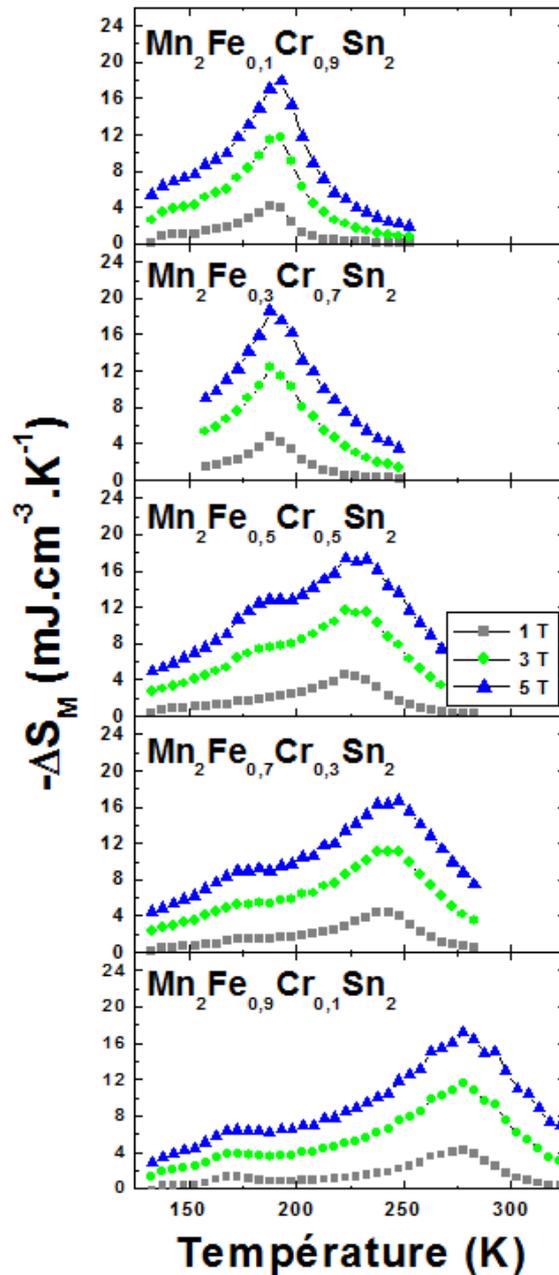


Figure V.55 - Courbes de variation d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ à des variations de champ de 1 T, 3 T, 5 T

Les valeurs caractéristiques (Tableau V.40 et Tableau V.41) sont inférieures à celles des substitutions étudiées précédemment. En effet, comme les températures de transitions se rapprochent avec l'insertion du chrome, la zone de travail se réduit et affectent alors les valeurs de la capacité de réfrigération. De plus, les données n'ont pas été rectifiées des impuretés présentes (30% massique) : la réponse magnétocalorique est ici quelque peu sous-estimée comme lors de la détermination des aimantations à saturation.

Composé	$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_2$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{\max 1} (\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1})$	4,4	11,8	17,6	4,4	11,1	16,6	4,5	11,7	17,4
$-\Delta S_{\max 2} (\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1})$	1,5	4,2	6,9	1,5	5,3	8,9	2,3	7,8	12,9
$\delta T_{1\text{FWHM}} (\text{K})$	50	62	70	47	58	74	40	62	78
$\text{RCP}_1 (\text{mJ.cm}^{-3})$	221	730	1229	206	644	1231	181	724	1356
$\delta T_{2\text{FWHM}} (\text{K})$	22	30	36	50	76	82	66	82	88
$\text{RCP}_2 (\text{mJ.cm}^{-3})$	34	128	247	74	402	730	150	641	1132
$\delta T_{q_{1,2}} (\text{K})$	165	165	165	120	120	120	85	85	85
$q_{1,2} (\text{mJ.cm}^{-3})$	288	978	1599	261	848	1362	232	744	1188

Tableau V.40 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

Composé	$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_2$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{\max} (\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1})$	4,6	12,4	18,6	4,2	11,7	17,9
$\delta T_{\text{FWHM}} (\text{K})$	29	45	56	28	38	48
$\text{RCP} (\text{mJ.cm}^{-3})$	135	559	1042	118	446	859
$\delta T_q (\text{K})$	60	60	60	60	60	60
$q (\text{mJ.cm}^{-3})$	154	496	798	188	436	722

Tableau V.41 - Principales propriétés magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

En résumé, l'insertion du chrome permet de conserver la structure orthorhombique même pour de forte substitution ($x_{\text{Cr}} = 0,9$). Des modifications dans le comportement magnétique, et par conséquent des propriétés magnétocaloriques, sont observées : la réponse magnétocalorique à deux pics pour les composés faiblement substitués se réduit à un pic pour le composé $\text{Mn}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{Sn}_2$. Toutefois, les capacités de réfrigération sont peu altérées mais les températures de travail s'éloignent de l'ambiante avec l'ajout de chrome.

V.4 Etude préliminaire de corrosion du composé Mn_3Sn_2

Après les études magnétique et magnéto-calorique des dérivés de Mn_3Sn_2 , une étude de corrosion du composé Mn_3Sn_2 a été menée afin de connaître son comportement au sein d'un éventuel démonstrateur de réfrigération magnétique. Comme dans l'étude précédente réalisée sur les alliages Gd-Tb ; le composé Mn_3Sn_2 a été qualifié dans trois milieux différents :

- les deux premiers milieux sont sans inhibiteur : l'eau ASTM D1384-87 et le propylène glycol à 40% massique
- et le dernier milieu avec inhibiteurs : le Zitrec S usagé.

La caractérisation électrochimique du composé Mn_3Sn_2 a été réalisée sur un montage classique à trois électrodes (Photo V.1). Le même programme de mesures décrit dans le paragraphe III.2.5 a été repris pour étudier le composé Mn_3Sn_2 :

- une séquence « suivi de potentiel-polarisation linéaire » répétée 48 fois,
- terminée par une courbe de polarisation.

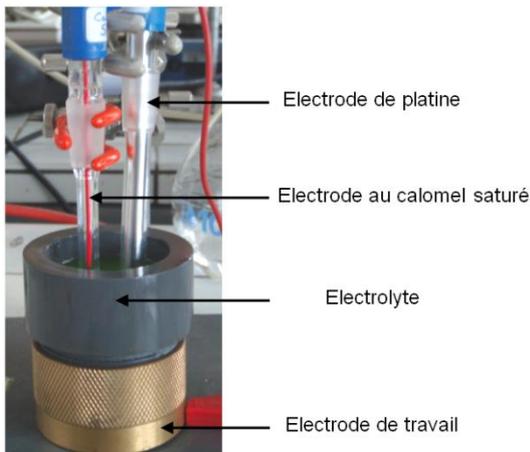


Photo V.1 - Photo du montage expérimental

Le composé Mn_3Sn_2 se présente sous forme de poudre et il n'est pas possible de réaliser des mesures de corrosion sur le produit tel quel. Il a donc tout d'abord été pastillé, recuit pendant trois jours à $450^\circ C$, enrobé dans une résine puis poli. L'échantillon « mis en forme » a été analysé deux fois dans chaque milieu électrolytique.

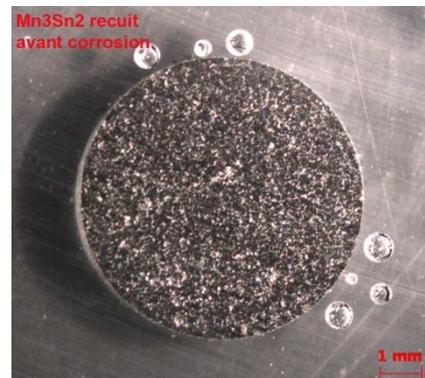


Photo V.2 - Pastille de Mn_3Sn_2 recuite

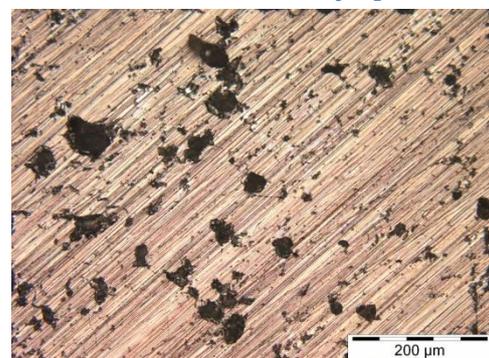


Photo V.3 – Surface de Mn_3Sn_2 observée au microscope optique avant corrosion

Les mesures ont été réalisées sans agitation, ni désaération et à température ambiante.

Le tracé de l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) du composé Mn_3Sn_2 durant 24 heures d'immersion dans les différents milieux électrolytiques sont regroupés dans la Figure V.56.

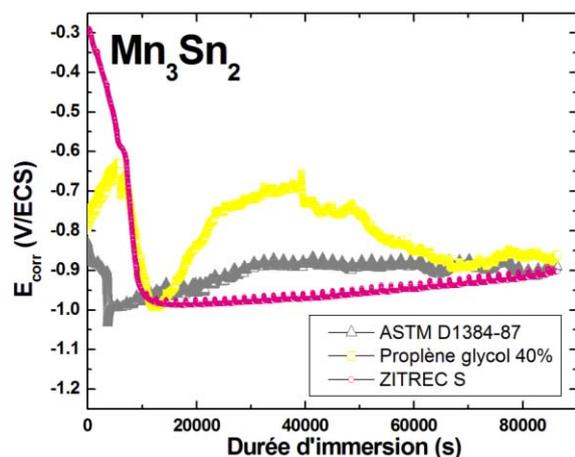


Figure V.56 - Suivi du potentiel de corrosion dans les différents milieux du composé Mn_3Sn_2

Milieu	Eau ASTM	Propylène glycol	Zitrec S
\bar{R}_P ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	$5,7 \pm 0,3$	$32,6 \pm 2,6$	$12,9 \pm 1,1$

Tableau V.42 - Résistance moyenne de polarisation (en $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$) déterminées sur 24 heures d'immersion dans les différents milieux

Dans tous les milieux, le potentiel commence à se stabiliser après 3 heures d'immersion. Les potentiels à l'abandon observés dans les trois milieux à l'équilibre sont très voisins et proches de -0,9 V/ECS. L'évolution de la résistance de polarisation R_p a été suivie en fonction du temps d'immersion, sur une période de 24 heures. D'après les valeurs moyennes de résistance de polarisation (Tableau V.42), le comportement de Mn_3Sn_2 dans le milieu « propylène glycol » est *a priori* meilleur que dans les deux autres milieux. La hiérarchie observée pour les alliages Gd-Tb ne se retrouvent pas pour le composé Mn_3Sn_2 . L'inhibiteur présent dans la solution de Zitrec S n'a donc aucune efficacité sur ce composé.

Les courbes potentiodynamiques observées pour chaque milieu, après 24 heures d'immersion, sont représentées sur la Figure V.57.

Un palier est observé dans tous les milieux dont un très long et bien défini dans le milieu Zitrec S. Toutefois, ce palier ne peut pas être qualifié de palier de passivation contrairement à celui observé dans les alliages Gd-Tb, et se situe au-delà de $10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. Dans le cas du composé Mn_3Sn_2 l'utilisation du Zitrec S n'améliore pas son comportement en corrosion. Ces observations rejoignent et vérifient celles tirées des suivis de potentiel.

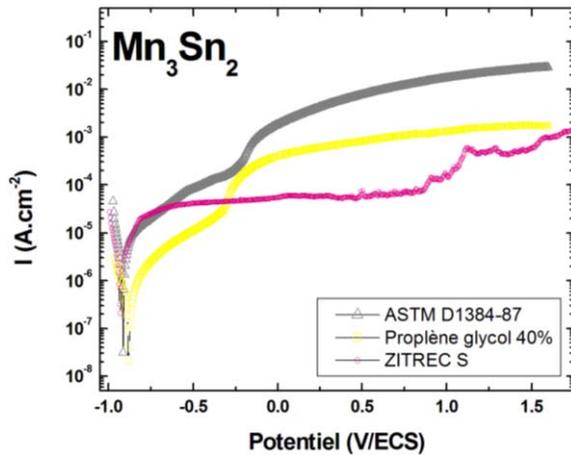


Figure V.57 - Courbes de polarisation des métaux obtenues après 24 heures d'immersion dans les différents milieux entre ($E_{corr} = -0,1V$) et ($E_{corr} = +1,6V$), $V_{balayage} = 1mV.s^{-1}$

Milieu	Eau ASTM	Propylène glycol	Zitrec S
E_{corr} (V)	- 0,91	- 0,97	- 0,93
I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	8,6	3,6	3,4
$R_{Pthéorique}$ ($k\Omega.cm^2$)	5,1	26,5	14,1

Tableau V.43 - Valeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes de polarisation des échantillons dans les différents milieux

Après l'extrapolation des droites de Tafel, les potentiels à l'abandon enregistrés dans chaque milieu sont peu différents et vérifient la tendance observée sur les suivis de potentiel. La densité de courant de corrosion (ou vitesse de corrosion), déterminée également à partir des droites de Tafel, est plus élevée dans l'eau ASTM que les deux autres milieux (Tableau V.43). Alors que dans les milieux propylène glycol à 40% massique et Zitrec S, les vitesses de corrosion sont du même ordre de grandeur (Tableau V.43). Enfin, les valeurs des résistances de polarisation extraites des courbes de polarisation sont, elles aussi, très proches de celles déterminées expérimentalement.

En bref, le composé Mn_3Sn_2 semble avoir un meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion dans le propylène glycol 40% massique, compte tenu des fortes valeurs de résistances de polarisation et des faibles densités de courant enregistrées.

Toutefois, il n'est pas aisé de désigner lequel de ces matériaux : le composé Mn_3Sn_2 ou les alliages Gd-Tb a un meilleur comportement en corrosion dans tel ou tel milieu. Certes les résistances de polarisation observées pour Mn_3Sn_2 sont meilleures dans l'eau ASTM et le propylène glycol que dans le cas des alliages Gd-Tb. Cependant, contrairement à l'étude précédente réalisée sur des métaux massifs, cette étude a été menée sur des poudres. Dans ce dernier cas, la surface de travail n'est pas plane comme dans le cas des métaux massifs mais présente des aspérités. En effet, les pastilles réalisées pour ces mesures, ont toutes une porosité de l'ordre de 20 à 25% qui augmentent par conséquent la surface de l'électrode. La surface (apparente) estimée lors des mesures en corrosion ne correspond pas à la surface réelle (ou spécifique) de l'électrode et est sous-évaluée : la surface spécifique est plus grande

que la surface apparente et peut même augmenter au cours du temps. Or, la résistance de polarisation est dépendante de la surface réelle de l'électrode de travail. Pour ces raisons, il est difficile d'établir une hiérarchie parmi tous nos métaux testés en corrosion.

Cette étude de corrosion constitue un aperçu du comportement de Mn_3Sn_2 dans des milieux possibles pour un prototype de réfrigération magnétique. La mise en forme de ce composé utilisée pour cette étude (pastille) n'est pas la plus optimale. Comme on peut le remarquer sur les photos ci-dessous, à la fin d'une mesure, la pastille peut être parfois très endommagée.

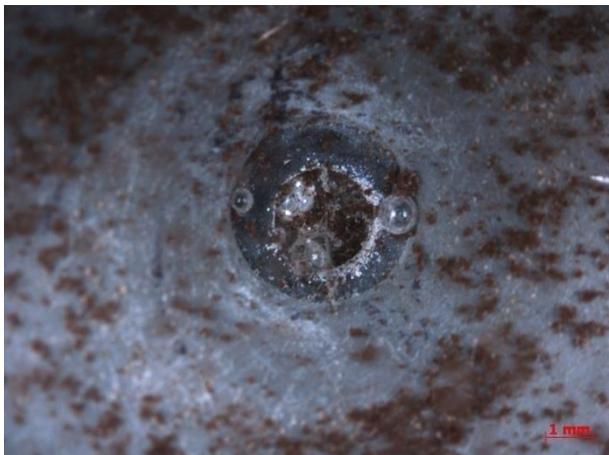


Photo V.4 – Vue au microscope optique (x10) de l'état de l'eau ASTM D1384-87 après les essais électrochimiques

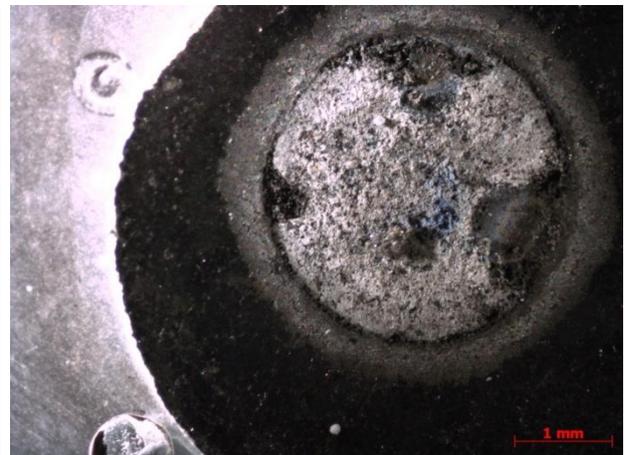


Photo V.5 - Vue au microscope optique (x20) d'une pastille de Mn_3Sn_2 après les essais électrochimiques dans l'eau ASTM D1384-87

Ce qui rend son utilisation non envisageable dans un démonstrateur sous cette forme proposée. D'autres mises en forme ont été testées tel que le frittage sous presse : les résultats n'ont pas été concluants et la porosité reste du même ordre de grandeur qu'un simple recuit de la pastille. La mise en forme du matériau représente une autre étude à part entière que nous n'avons pas pu finaliser, l'objectif étant de réussir à diminuer au maximum la porosité dans le matériau sans pour autant dénaturer la phase intéressante (*Pnma*) du composé Mn_3Sn_2 . Cette étude de corrosion est une première pour le composé Mn_3Sn_2 et permet d'avoir une évaluation de son comportement dans trois milieux électrolytiques courants en réfrigération magnétique.

Références bibliographiques

- [1] B. Malaman, Etude des propriétés structurales et magnétiques des composés $T1+Fe$, Co ; $B=Ge, Ga, Sn$; $0 \leq Z \leq 1$, Thèse Nancy Université, 1978.
- [2] M. Stange, H. Fjellvåg, S. Furuseth, B.C. Hauback, *J. Alloys Compd.* 259 (1997) 140-144.
- [3] M. Elding-Pontén, L. Stenberg, A.-K. Larsson, S. Lidin, K. Ståhl, *J. Solid State Chem.* 129 (1997) 231-241.
- [4] Y. Isogai, T. Kobayashi, T. Yoshida, S. Anzai, M. Matoba, *physica status solidi (b)* 203 (1997) 213-220.
- [5] N.S. Satya Murthy, R.J. Begum, B.S. Srinivasan, M.R.L.N. Murthy, *Physics Letters* 15 (1965) 225-227.
- [6] K. Yasukochi, K. Kanematsu, T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* 16 (1961) 1123-1130.
- [7] F.Q. Zhao, W. Dagula, O. Tegus, T.J. Gortenmulder, E. Bruck, K.H.J. Buschow, *Magnetics, IEEE Transactions on* 41 (2005) 3754 - 3756
- [8] H. Ihou-Mouko, Effets de valence dans les composés base manganèse isotopes de $HfFe_6Ge_6$ ou ses variantes. Matériaux magnétofrigorants, Thèse Nancy Université, 2006.
- [9] T. Mazet, Q. Recour, B. Malaman, *Physical Review B* 81 (2010) 174427.
- [10] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, B. Malaman, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 022503-022503.
- [11] Q. Recour, Thèse Nancy Université, 2011.
- [12] Q. Recour, T. Mazet, B. Malaman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 185002.
- [13] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, Los Alamos Report LA-2345, US Department of Commerce, Washington DC, 1960.
- [14] L. Häggström, T. Ericsson, R. Wäppling, E. Karlsson, K. Chandra, *J. Phys. Colloques* 35 (1974) C6-603-C606-607.
- [15] L.M. Corliss, J.M. Hastings, *J. Phys. France* 25 (1964) 557-562.
- [16] C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan, *Phys. Rev.* 83 (1951) 333.

[17] P. Schobinger-Papamantellos, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 197-205.

[18] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55-69.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de matériaux magnétofrigorifères à large zone de travail. La réponse magnéto-calorique étendue est obtenue soit par association d'alliages ayant des températures de transition voisines (matériaux composites) soit grâce à des matériaux monophasés recelant plusieurs transitions magnétiques. Dans ce dernier cas, l'effet magnéto-calorique associé à chacune de ces transitions peut être de même signe ou de signe opposé.

Ce travail s'inscrit dans la thématique « Matériaux Intermétalliques Magnétofrigorifères » initiée il y a quelques années au sein de l'équipe « Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides » de l'Institut Jean Lamour. Plus généralement, il participe à l'effort de recherche international visant à l'avènement de la réfrigération magnétique, technologie moins énergivore et plus respectueuse de l'environnement que la méthode traditionnelle par compression-détente.

Cette thèse de doctorat inclut à la fois des travaux au caractère applicatif marqué et des études plus fondamentales. A la demande de la société Cooltech Applications, qui a cofinancé cette thèse, nous avons préparé et mis en forme de grandes quantités d'alliages Gd-Tb et déterminé bon nombre de leurs propriétés magnétothermiques.

Dans une deuxième partie, nous avons synthétisé de nouveaux matériaux dérivant de Mn_3Sn_2 et de Mn_3GaC dont nous avons déterminé, les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques. Leur intérêt potentiel pour de futures applications a été brièvement discuté. De plus, la résistance à la corrosion de certains matériaux étudiés a été examinée dans des conditions s'approchant des conditions d'utilisation dans les prototypes de réfrigérateur magnétique. Les études sur la résistance à la corrosion des solides magnétofrigorifères sont en effet encore assez limitées en nombre et en qualité, alors que ce point est primordial en ce qui concerne la viabilité des systèmes de réfrigération magnétique.

Nous allons maintenant récapituler nos principaux résultats avant d'évoquer quelques-unes des perspectives qui nous semblent découler de notre travail.

- ***Les alliages Gd-Tb***

Cette partie a été conduite pour répondre aux besoins de la société Cooltech Applications. Le premier objectif était de préparer et de mettre en forme de grandes quantités de différentes nuances d'alliages Gd-Tb afin de réaliser un matériau composite, couvrant une gamme de température allant de -10°C à $+10^{\circ}\text{C}$ directement utilisable dans les prototypes de cette société. Les alliages ont été fondus dans un four haute-fréquence équipé d'une lingotière. Les barreaux obtenus ont été laminés à chaud. Les fines plaques résultantes ont été découpées en lamelle selon les dimensions exigées par la société Cooltech Applications.

Dans un deuxième temps, les propriétés magnétiques, magnétocaloriques et la réponse en chaleur spécifique de ces alliages ont, dans la mesure du possible, été déterminées. Ces données sont utilisées par la société Cooltech Applications pour leurs simulations multiphysiques.

Enfin, nous avons étudié la résistance à la corrosion dans trois solutions aqueuses différentes (l'eau ASTM D1384-87, le propylène glycol et le Zitrec S) pour des alliages réalisés à partir des matières premières chinoises fournies par la société Cooltech Applications mais aussi à partir de métaux plus purs commercialisés par Rhodia. De manière générale, la stoechiométrie des alliages n'influe pas sur le comportement en corrosion, mais nous avons observé que les matériaux préparés à partir de métaux de chez Rhodia sont plus résistants que ceux préparés à partir de terres rares produites en Chine. Notre étude montre clairement que la vitesse de corrosion est nettement inférieure avec la solution Zitrec S qui contient des inhibiteurs de corrosion.

- ***Les dérivés de Mn_3GaC***

Le composé Mn_3GaC , dont les propriétés magnétocaloriques étaient déjà connues, présentent trois transitions magnétiques : paramagnétique-ferromagnétique ($T_C = 249 \text{ K}$), ferromagnétique-ferromagnétique canté ($T_{t1} = 164 \text{ K}$) et ferromagnétique canté-antiferromagnétique ($T_{t2} = 160 \text{ K}$). Les deux premières transitions sont du second ordre et la dernière est du premier ordre. La particularité du composé Mn_3GaC est de posséder une réponse magnétocalorique à deux pics : un effet magnétocalorique conventionnel à T_C alors que les deux transitions à T_{t1} et T_{t2} , pratiquement confondues, engendrent un effet magnétocalorique inverse largement dominé par la contribution due à la transformation du premier ordre ferromagnétique canté-antiferromagnétique.

Nous avons étudié de nombreux alliages pseudo-ternaires, déjà connus ou non, de formule générale $Mn_3Ga_{1-x}X_xC$ ($X = Sn$ ou Zn), $Mn_3M_{1-x}M'C$ ($M, M' = Al, Zn, In, Sn$) et $Mn_{3-x}Fe_xC$. La teneur exacte en carbone est un paramètre difficilement contrôlable. Le carbone est un élément trop léger pour être dosé précisément par microanalyse X. Nous avons employé un protocole de synthèse décrit dans la littérature, protocole consistant à rajouter un excès de carbone au cours du traitement thermique et qui doit permettre d'insérer un atome de carbone par u.f.. Le suivi des paramètres de maille permet de vérifier sa plus ou moins bonne insertion.

Les différentes substitutions que nous avons réalisées permettent de moduler les températures de transition mais aussi de faire disparaître la transition à T_{12} (ferromagnétique canté à antiferromagnétique) voire celle à T_{11} (ferromagnétique à ferromagnétique canté). Dans certains cas, des pics magnétocaloriques étendus en température, très probablement en raison d'effets d'alliages, ont été observés comme dans les alliages $Mn_3Zn_{1-x}Sn_xC$. Dans la solution solide $Mn_3In_{1-x}Al_xC$, le comportement singulier et intéressant de l'alliage avec $x = 0,5$ provient très certainement de la forte sous-stœchiométrie en carbone. Ceci ouvre des perspectives prometteuses quant à l'étude de matériaux non stœchiométriques en carbone mais il sera indispensable de mieux quantifier la teneur en cet élément.

- ***Les dérivés de Mn_3Sn_2***

Les propriétés magnétocaloriques prometteuses du binaire Mn_3Sn_2 ont été découvertes en 2006 par l'équipe « Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides » de Nancy (Thèse de H. Ihou-Mouko, 2006 et Mazet *et al.*, Appl. Phys. Lett. 89, 2006). Ce matériau présente une réponse magnétocalorique à deux pics générée par deux transitions successives de type ferromagnétique ($T_{C1} = 262$ K, $T_{C2} = 227$ K) du second ordre, donc anhystérétiques et à cinétique rapide. La réponse de l'effet magnétocalorique s'étale ainsi sur un grand intervalle de température et sa forme s'approche des conditions requises par les cycles de Brayton ou d'Ericsson idéaux. Il est en outre constitué d'éléments abondants, peu coûteux et non toxiques. Ses points faibles sont un effet magnétocalorique modéré ($\Delta S_M \sim 27$ mJ.cm⁻³.K⁻¹ et $\Delta T_{ad} \sim 2$ K pour $\mu_0H = 5$ T) et des températures de travail un peu basses pour les applications au voisinage de l'ambiante. Au cours de la thèse de Q. Recour (2011), il a été montré que la substitution partielle du manganèse par du fer permet d'augmenter les températures de travail.

Nous avons étudié des alliages $Mn_{3-x}Fe_xSn_{2-y}X_y$ ($X = In, Ga$ ou Ge) afin de tenter de

renforcer l'intérêt technologique de cette famille de matériaux. La substitution de l'étain par un autre métalloïde a des conséquences comparables à celles déjà observées dans les pseudo-ternaires $Mn_3Sn_{2-x}X_x$ (Thèse H. Ihou-Mouko 2006 et Thèse Q. Recour 2011) :

- elle est limitée lorsque $X = In$ ($y \leq 0,1$) et ne modifie pas significativement les comportements,
- lorsque $X = Ga$ ou Ge , elle conduit progressivement à la stabilisation de la forme hexagonale qui ne présente qu'une seule transition magnétique et par conséquent un seul pic magnétocalorique.

Les expériences de diffraction neutronique réalisées pour la première fois sur ces dérivés au fer ont montré que :

- le fer se localise préférentiellement sur le site $4c$ et porte un moment de plus faible amplitude que le manganèse
- la substitution du fer modifie non seulement les températures de transition mais affecte également les directions de facile aimantation et l'angle de canting.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés au comportement magnétique des alliages $Mn_2Fe_{1-x}Cr_xSn_2$. L'idée de départ était que, d'une part, le mélange Fe/Cr pourrait permettre de s'approcher des caractéristiques magnétiques du manganèse et que, d'autre part, l'addition du chrome pourrait permettre de renforcer la résistance à la corrosion de ces alliages.

Nos études magnétiques par mesures macroscopiques et diffraction des neutrons montrent que le chrome s'insère majoritairement sur le site $4c$ et que pour des teneurs suffisantes on n'observe plus qu'une seule transition magnétique bien que les matériaux cristallisent dans la structure orthorhombique.

Le comportement en corrosion du seul binaire Mn_3Sn_2 a été étudié dans les trois solutions aqueuses déjà utilisées pour les alliages Gd-Tb. Assez peu de différences sont observées entre les trois solutions (contrairement aux alliages Gd-Tb) même si le Zitrec S et surtout le propylène glycol sont moins corrosifs que l'eau ASTM D1384-87. Les inhibiteurs du Zitrec S ne sont pas efficaces pour Mn_3Sn_2 . Dans l'eau ASTM D1384-87 et le propylène glycol, les I_{corr} sont légèrement meilleures que celles des alliages Gd-Tb, bien que la porosité n'a pas été prise en compte pour l'estimation de la surface des électrodes de Mn_3Sn_2 . Ces résultats amènent à penser que Mn_3Sn_2 est très probablement plus résistant que Gd-Tb.

- *Perspectives*

Les perspectives envisageables à l'issue de ce travail de thèse sont nombreuses.

En ce qui concerne les études de corrosion aqueuse, la prochaine étape consistera à s'approcher encore un peu plus des conditions d'utilisation dans les réfrigérateurs magnétiques (influence du champ magnétique, du déplacement du liquide, des variations thermiques). Il serait bon de pratiquer des tests d'immersion de longue durée et de suivre l'évolution de la réponse magnétocalorique au cours du temps. Pour les études des matériaux intermétalliques comme Mn_3Sn_2 , de nouveaux inhibiteurs plus adaptés pourront être recherchés. Il faudra également travailler sur des électrodes moins poreuses que celles obtenues par simple compactage ; et aussi, vérifier que l'ajout de chrome dans Mn_3Sn_2 renforce effectivement la résistance à la corrosion. La technique SPS (Spark Plasma Sintering) est une technique permettant d'obtenir des échantillons denses à partir de poudres d'intermétalliques. Un tel dispositif fonctionne depuis peu à l'Institut Jean Lamour. Cette méthode pourrait aussi être envisagée pour la mise en forme des composés intermétalliques, par nature fragile et cassant. Une mise en forme adaptée, comme par exemple les lames minces que nous avons réalisées pour les alliages Gd-Tb, permet en effet d'optimiser les échanges thermiques avec le fluide caloporteur donc l'efficacité des réfrigérateurs magnétiques.

Les autres travaux qui pourraient être menés sur Mn_3Sn_2 seraient d'étudier l'influence de la substitution par d'autres métalloïdes comme l'antimoine. Des expériences de spectrométrie Mössbauer, ^{119}Sn en particulier, devraient permettre de confirmer les arrangements magnétiques des composés à base de fer. La faible intensité des contributions ferromagnétiques des diffractogrammes neutroniques ne permet pas toujours de connaître sans ambiguïté l'orientation de la composante ferromagnétique des sites $4c$ et $8d$, en particulier à haute température.

Enfin, l'un des principaux résultats de notre étude sur les dérivées Mn_3GaC , résultat obtenu quelque peu fortuitement est la forte influence de la teneur en carbone sur le comportement magnétique de ces phases. La modification de la teneur en carbone pourrait permettre de stabiliser des comportements magnétocaloriques prometteurs (comme des transitions autour de l'ambiante). Il sera indispensable de pouvoir mieux contrôler et quantifier la teneur réelle en carbone, des techniques comme la diffraction des neutrons ou la densitométrie donneront des résultats semi-quantitatifs. La sonde nucléaire est l'outil de choix mais est difficilement accessible.

