

# Etude de nouveaux **CO**mposés pour la **RE**frigération **MAG**nétique **COREMAG PR09-3.1.1-2 (2009-2011)**



**Equipe 1: V. Paul-Boncour\*, M. Phejar, L. Bessais**

*Chimie Métallurgique des Terres Rares, ICMPE, CNRS-Univ. Paris XII,  
2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais Cedex, France*

**Equipe 2: O. Isnard, C. Colin**

*Institut Néel, CNRS et université Joseph Fourier,  
BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*



**Equipe 3: T. Mazet, P. Lemoine, A. Vernière et B. Malaman:**

*Institut Jean Lamour, Département P2M, Nancy Université,  
BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France*



**\* Responsable scientifique**



Programme Interdisciplinaire Energie



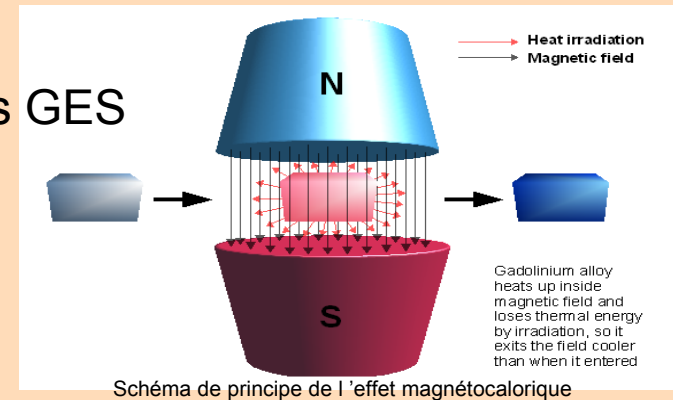
Colloque Energie du CNRS, 28-30 Mars 2011, Montpellier

# Matériaux pour la réfrigération magnétique

- **Les systèmes de réfrigération classiques** (réfrigérateurs, climatiseurs)
  - Sont basés sur la compression/détente de gaz fluorés (CFC, HFC)
  - Problème de réchauffement climatique car se sont de gaz à effet de serre (GES)
  - Adoption de protocoles (Montréal, Kyoto) limitant l'utilisation de ces GES

- **Avantages de la réfrigération magnétique**

- Une alternative écologique: production de froid sans GES
- Silencieux car pas d'utilisation de compresseur
- Meilleur rendement énergétique: +20 à 30 %



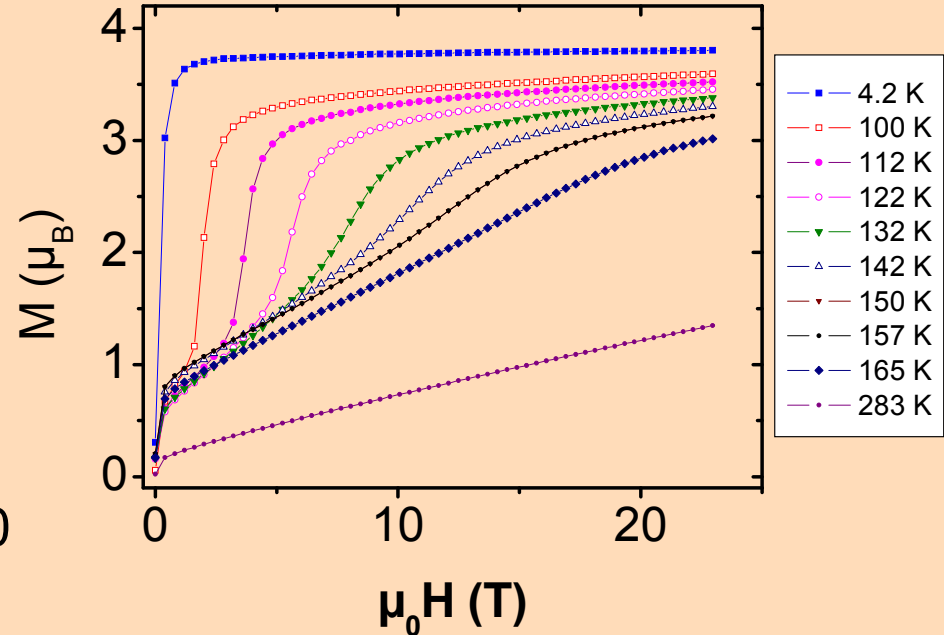
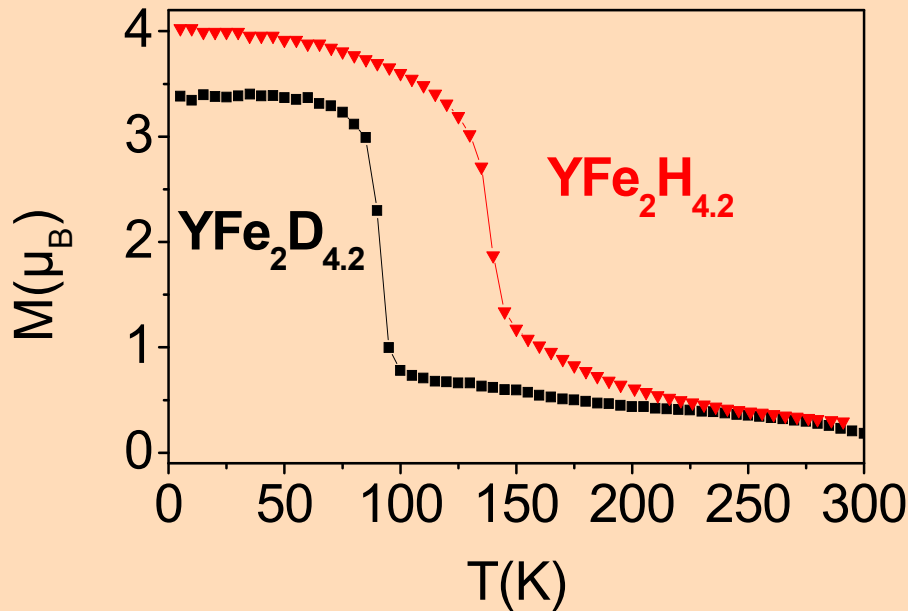
- **Basé sur l'Effet Magnéto-Calorique (EMC)**

Sous l'effet d'un champ magnétique externe les matériaux magnétiques dégagent de la chaleur et en absorbent quand on supprime le champ

- **Matériaux étudiés**
  - $Y_{1-y}R_yFe_2(H,D)_{4.2}$
  - Dérivés de  $Gd_6Mn_{23}$

# Propriétés magnétiques de $\text{YFe}_2(\text{H,D})_{4.2}$

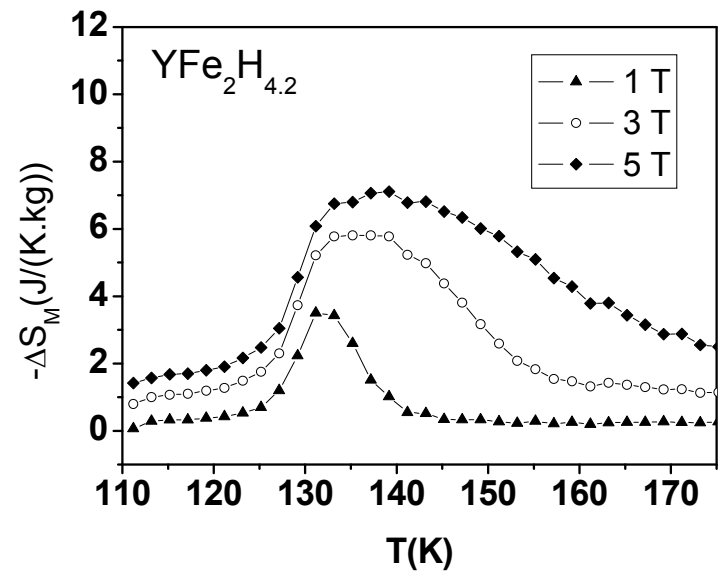
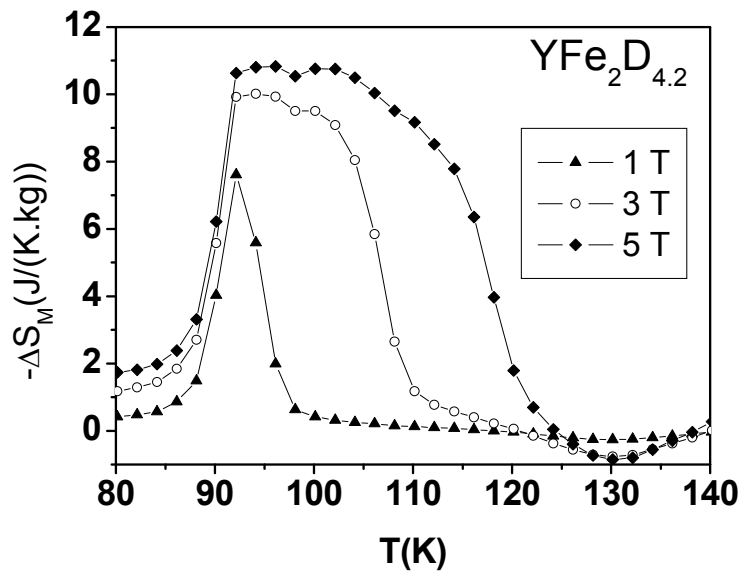
H=1.2 T



- ❑ **Effet isotopique géant** sur la température de transition ( $\Delta T=47$  K)
- ❑ Comportement métamagnétique des électrons itinérants

Existence d'un EMC ?

*Paul-Boncour et al, PRB 2005*



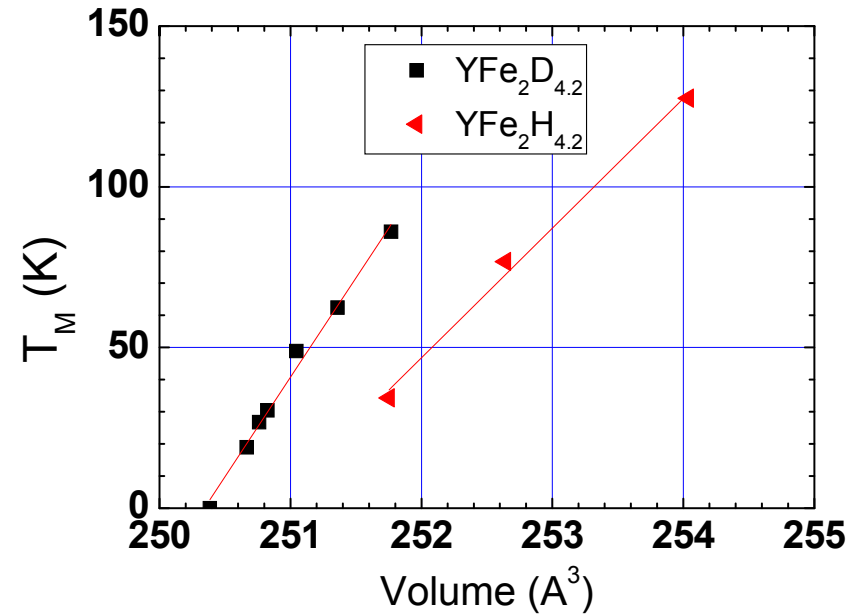
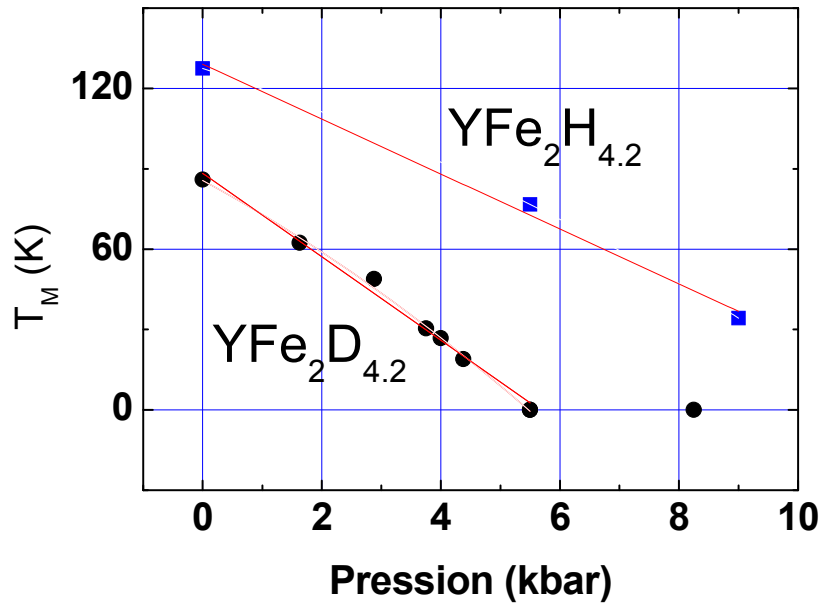
- Changement d'entropie magnétique à T<sub>M</sub> (FM-AFM)
- La variation d'entropie magnétique est plus grande pour le deutérure et proche de celle de Gd (-10.3 J.K.kg)<sup>-1</sup>

|                                   | T <sub>M0</sub> (K) | -ΔS <sub>M</sub> [J.(K.kg) <sup>-1</sup> ] | RCP (J.kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|---------------------|--|---------------------------|
| YFe <sub>2</sub> D <sub>4.2</sub> | 84                  | 10.8                                       | 292                       |
| YFe <sub>2</sub> H <sub>4.2</sub> | 131                 | 7.1  | 263                       |

(Δμ<sub>0</sub>H = 5T)

V. Paul-Boncour,  
T. Mazet,

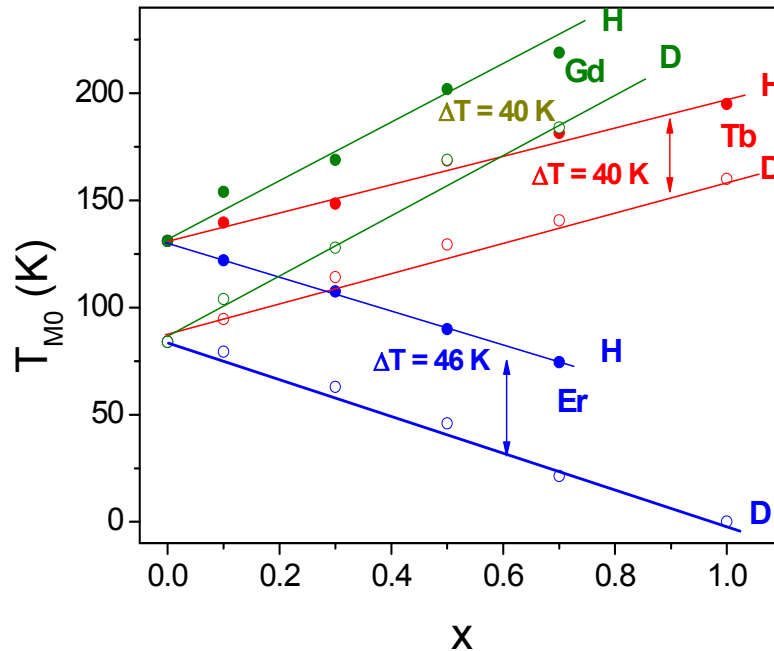
JAP 2009



Evolution de  $T_M$  (à 0.03 T) en fonction de la pression et du volume

Influence de la substitution de Y par une terre rare sur  $T_M$  ?

# $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$ $R = Er, Tb, Gd$

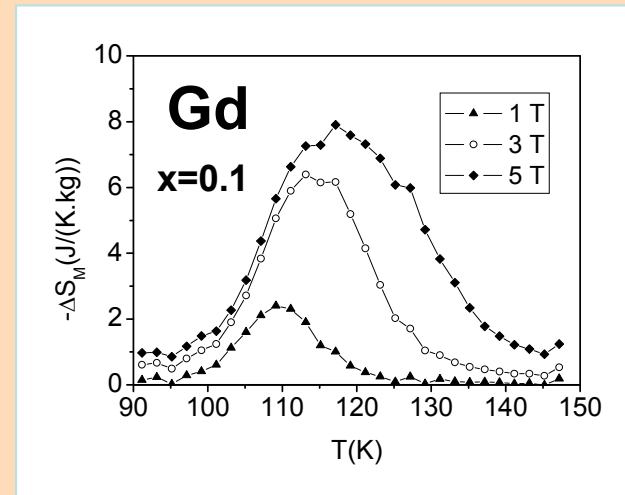
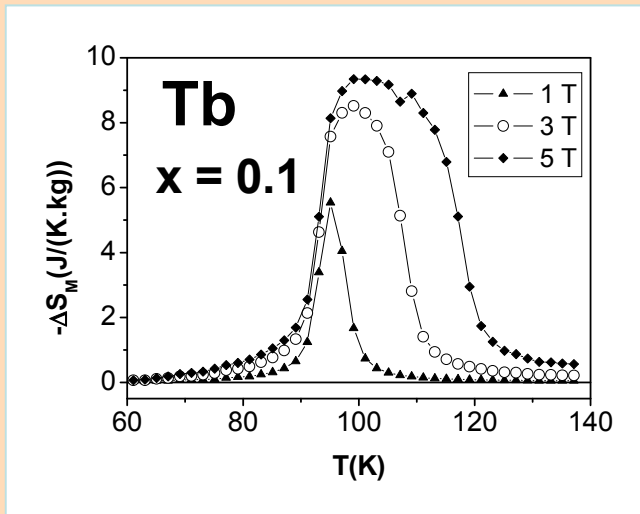


On peut modifier  $T_M$  en substituant Y par R

□ La température de transition dépend de l'élément R et de l'effet isotopique H :

- T augmente pour  $R = Gd, Tb$  et diminue avec Er
- T hydrure > T deutérure ( $\Delta T = 40$  to  $46$  K)

# $Y_{1-x}R_xFe_2D_{4.2}$ $R=Tb, Gd$



- $-\Delta S_M$  et RCP diminuent avec le taux de Tb (x=0.1 to 0.5)
- $-\Delta S_M(T)$  est plus symétrique avec le Gd (anisotropie de la terre rare)

|                              | $T_{M0}$ (K) | $-\Delta S_M$ [J.(K.kg) <sup>-1</sup> ] | RCP (J.kg <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------|--------------|---|---------------------------|
| $Y_{0.9}Tb_{0.1}Fe_2D_{4.2}$ | 94           | 9.3                                     | 224                       |
| $Y_{0.5}Tb_{0.5}Fe_2D_{4.2}$ | 130          | 5.1                                     | 61                        |
| $Y_{0.9}Gd_{0.1}Fe_2D_{4.2}$ | 104          | 7.9                                     | 190                       |

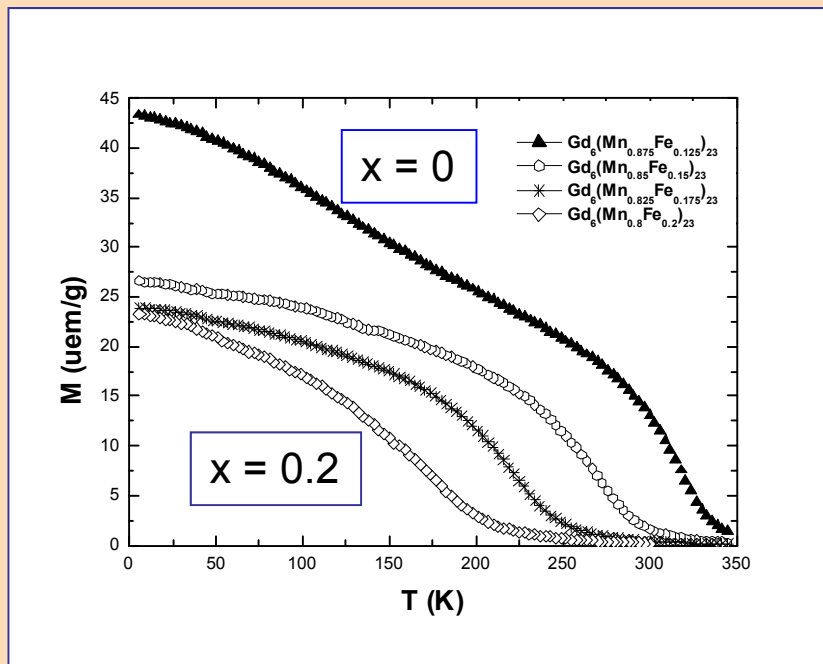
$$Y_{1-x}R_xFe_2D_{4.2} \quad R=Er, Tb$$

| Composé   | $T_R$ (K) | $T_{MO}$ (K) | $T_{N (AFM)}$ (K) | $-\Delta S_M$<br>[J.(K.kg) <sup>-1</sup> ] |
|---|-----------|--------------|-------------------|--|
| YFe <sub>2</sub> D <sub>4.2</sub>                                   |           | 84           | 131               | 10.8                                       |
| Y <sub>0.5</sub> Er <sub>0.3</sub> Fe <sub>2</sub> D <sub>4.2</sub> | 34        | 63           | 123               | 9.9  |
| Y <sub>0.5</sub> Er <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> D <sub>4.2</sub> | 44        | 46           | 104               | 5.1  |
| Y <sub>0.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub> D <sub>4.2</sub> | 88        | 94           | 147               | 9.3  |
| Y <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> D <sub>4.2</sub> | 210       | 130          | 160               | 5.1  |

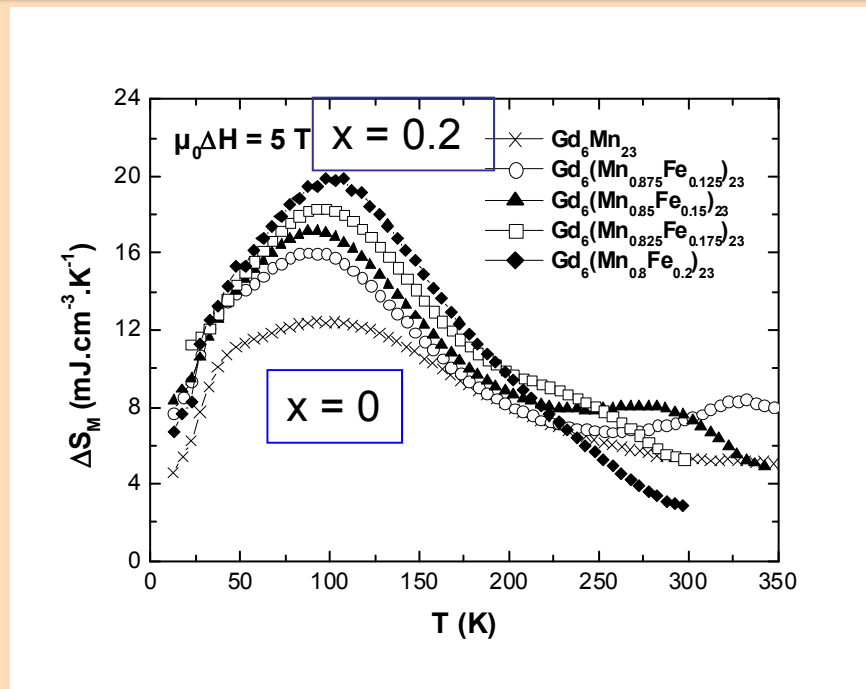
Quand la température de mise en ordre de R est proche ou supérieure à  $T_{MO}$ , la variation d'entropie magnétique est très réduite à cause du couplage antiparallèle Fe-R.



# Composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ ( $x \leq 0,2$ )



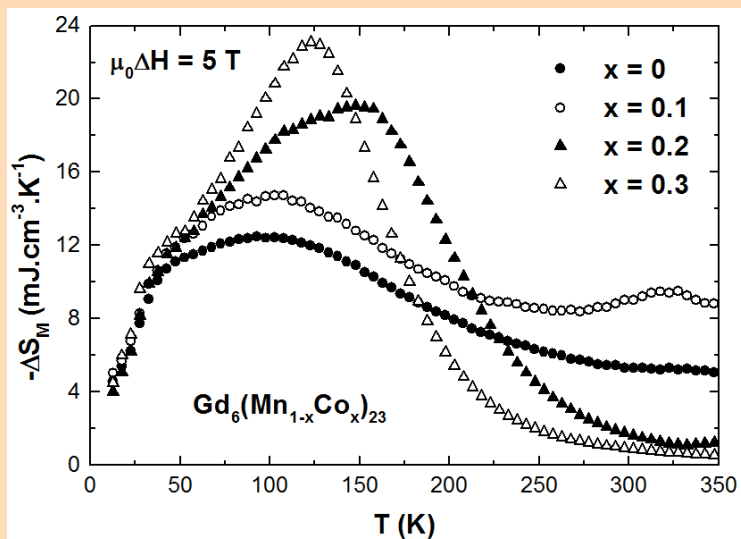
**Variation thermique de l'aimantation :  $T_C$  ajustable entre  $\sim 175$  K et 480 K**



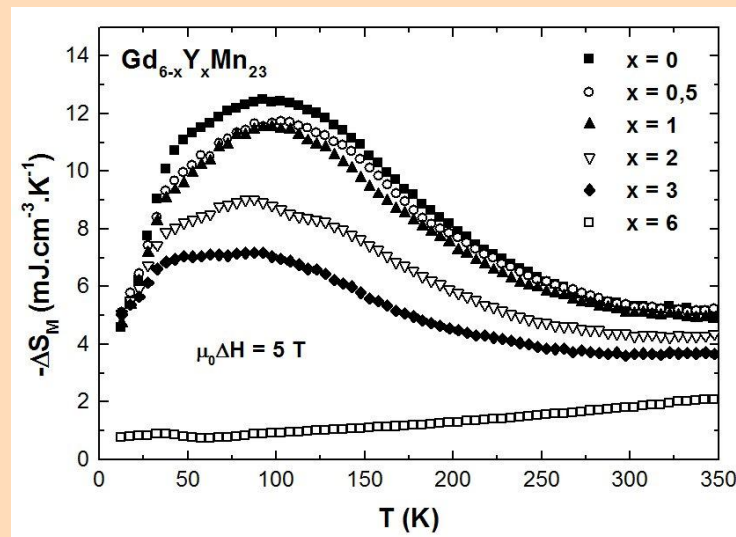
**Variation thermique de l'entropie magnétique**

**Effet magnétocalorique modéré mais s'étendant sur un large domaine de température  $\rightarrow$  capacité de réfrigération  $q$  élevée, comparable à celle de Gd ou de  $Gd_5Si_2Ge_2$**

# Composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ( $x \leq 0,3$ )



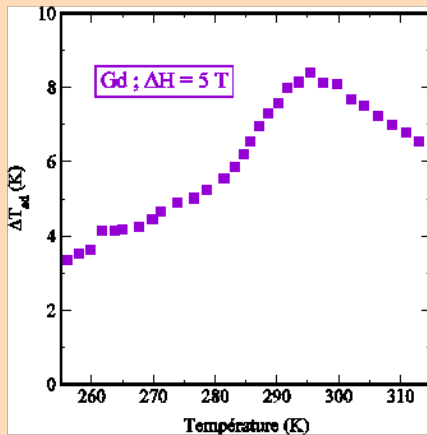
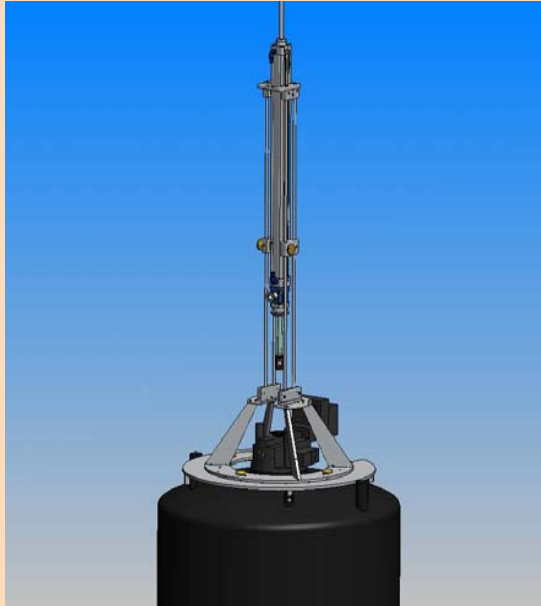
Influence de la substitution de Mn par Co sur  $\Delta S_M$



Influence de la substitution de Gd par Y sur  $\Delta S_M$

La température de transition et l'amplitude de l'EMC peuvent être ajustées par le jeu des substitutions

# Appareil de mesures directes



Mesure de  $\Delta T_{ad}$  du Gd

- Principe : extraction rapide de l'échantillon de la zone de champ dans des conditions quasi-adiabatiques
- Plateforme hôte : PPMS-9T (Quantum Design)
- Déplacement de l'échantillon par vérin pneumatique (60 cm/s)
- Mesure de la température par CERNOX®
- Langage : Labview
- 
- Recrutement d'un AI (CDD de 6 mois financé par le PIE du CNRS) pour l'automatisation et l'interfaçage

# Conclusions et perspectives

Les composés  $Y_{1-y}R_yFe_2(H,D)_{4.2}$  et  $Gd_6(Mn_{1-x}M_x)_{23}$  présentent des variations d'entropie magnétique intéressantes pour des applications dans le domaine du froid magnétique.

- $Y_{1-y}R_yFe_2(H,D)_{4.2}$  (R= Gd, Tb) l'effet magnétocalorique est important mais peu étendu en température. Influence d'autres éléments substitués (R=Pr, Nd)
- $Gd_6(Mn_{1-x}M_x)_{23}$  (M=Fe, Co) la variation d'entropie est modérée mais s'étend sur un très grand domaine de température. Influence de la substitution de Gd par Y, R et de l'insertion d'hydrogène
- Dans les deux cas, les températures de transitions magnétiques peuvent être ajustées par la composition chimique.
- Perspectives sur de nouveaux composés; Mise en forme des matériaux
- Mesures directes: Finaliser la réalisation du système.

# Production scientifique

## 4 Articles dans des journaux à comité de lecture

### **Study of the multipeak deuterium thermodesorption in $\text{YFe}_2\text{D}_x$ ( $1.3 \leq x \leq 4.2$ ) by DSC, TD and in situ neutron diffraction**

T. Leblond, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, O. Isnard, et J.F. Fernandez,  
International Journal of Hydrogen Energy, **34**(5) (2009) 2278-2287.

### **Investigation of compounds for magnetocaloric applications: $\text{YFe}_2\text{H}_{4.2}$ , $\text{YFe}_2\text{D}_{4.2}$ and $\text{Y}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Fe}_2\text{D}_{4.2}$**

V. Paul-Boncour et T. Mazet,  
J. Appl. Phys., **105** (2009) 013914.

### **Magnetic properties of $\text{Y}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{H,D})_{4.2}$ compounds under continuous magnetic field up to 35 tesla**

M. Guillot, V. Paul-Boncour, et T. Leblond,  
J. Appl. Phys., **107** (2010) 09E144.

### **Magnetocaloric properties of $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ alloys ( $x \leq 0.2$ )**

P. Lemoine, V. Ban, A. Verniere, T. Mazet, et B. Malaman,  
Solid State Comm., **150**(33-34) (2010) 1556-1559.

### 3 Articles publiés dans des actes de colloques

**Magnetocaloric properties of  $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$  compounds (R= Gd, Tb, Er)**

V. Paul-Boncour, T. Mazet, M. Phejar, O. Isnard and C. Colin

Proceedings de Thermag IV (Baotou, Chine), 2010

**Magnetocaloric properties of some derivatives of  $Gd_6Mn_{23}$**

P. Lemoine, V. Ban, A. Vernière, T. Mazet, V. Paul-Boncour and B. Malaman

Proceedings de Thermag IV (Baotou, Chine) 2010

**Propriétés magnétocaloriques des composés  $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$**

(R= Gd, Tb, Er), V. Paul-Boncour, M. Phejar, T. Mazet, O. Isnard and C. Colin

Proceedings de Matériaux 2010, 2010

### Thèses

-M. Phejar, CMTR, Thiais

Thèse de doctorat de l'université de Paris Est Créteil  
soutenue le 3 decembre 2012

-P. Lemoine: Thèse en cours, IJL, Nancy

## Conférences

**11 communications :**

**3 conférences invitées, 3 communication orales, 5 affiches**

### **Conférences invitées:**

Giant isotope effect on the metamagnetic properties of  $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$

(R = Er, Tb) compounds

M. Phejar et V. Paul-Boncour

1<sup>st</sup> Joint BER II and BESSY II Users' Meeting, 12-13 novembre 2009, Adlershof, Germany

**Effect of interstitial elements and/or pressure on the magnetic properties of some iron rich intermetallic compounds**

O. Isnard, Z. Arnold, C.V. Colin, V. Paul-Boncour, M. Guillot, J. Kamarád

MH2010 (Moscou, Russie), 19-23 juillet 2010:

**Propriétés magnétocaloriques des composés  $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$  (R= Gd, Tb, Er)**

V. Paul-Boncour, M. Phejar, T. Mazet, O. Isnard, C. Colin

Matériaux 2010 (Nantes), 18-22 octobre 2010