

Développement d'une nouvelle méthode expérimentale
permettant la mesure directe de l'effet magnéto-calorique
rotatif (EMCR)

par

Olivier L. P. Bernard

Mémoire présenté au département de physique
en vue de l'obtention du grade de maître sciences (M.Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 13 septembre 2021

Le 24 novembre 2021

le jury a accepté le mémoire de Monsieur Olivier L. P. Bernard dans sa version finale.

Membres du jury

Pr. Patrick Fournier
Directeur de recherche
Département de physique

Pr. David Sénéchal
Membre interne
Département de physique

Pr. Eva Dupont Ferrier
Présidente rapporteuse
Département de physique

Allez, on y va
-Pr. Yves Grosdidier

Sommaire

Lors de l'aimantation et de la désaimantation de certains matériaux, le changement d'entropie magnétique est si important que la température de ceux-ci varie de façon non négligeable. C'est ce qui est nommé l'effet magnétocalorique. En ajout à ce phénomène, lorsqu'un cristal présente une anisotropie magnétique, il est possible d'observer un effet magnétocalorique anisotrope qui change en fonction de l'orientation des axes du cristal sous un champ magnétique. Pour cette raison, ce phénomène est appelé l'effet magnétocalorique rotatif (EMCR). Bien que quelques mesures indirectes de l'effet magnétocalorique rotatif aient été présentées pour certains cristaux, comme les mesures du changement d'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) pour les différents axes cristallins principaux, une mesure directe de l'effet magnétocalorique rotatif fonctionnel n'a pas encore été rapportée [1].

Dans ce mémoire, une méthode de mesure directe de l'effet magnétocalorique rotatif est présentée. Des mesures directes de l'effet magnétocalorique rotatif ont été réalisées avec différentes versions de montage et différentes approches de mesures. Des cristaux de HoMn_2O_5 et de TmMnO_3 ont été étudiés, avec une attention particulière pour le TmMnO_3 . Une procédure de caractérisation de ces matériaux a aussi été développée, allant de la diffraction des rayons X, combinées à des mesures d'aimantation. Cette caractérisation facilite par la suite l'étude magnétique des cristaux étudiés et la caractérisation de leurs propriétés thermiques telle leur chaleur spécifique. Les propriétés magnétiques et thermiques observées sont ensuite utilisées pour réaliser des simulations du comportement attendu de la variation de la température par EMCR lors de la rotation des cristaux sous un champ magnétique.

Le présent mémoire comprend un rapport complet du contenu du projet. En premier lieu, une introduction historique ainsi qu'un survol de la théorie qui concerne l'effet magnétocalorique et l'effet magnétocalorique rotatif sont présentés dans le chapitre 1. Des concepts complémentaires à la théorie de l'effet magnétocalorique sont décrits dans le chapitre 2. Ensuite, la démarche expérimentale, la physique qui accompagne les méthodes de mesures ainsi que les montages sont présentés dans le chapitre 3. Dans le chapitre 4, les résultats de

caractérisation des matériaux, tels la diffraction des rayons X, des mesures isothermes de l'aimantation et la chaleur spécifique sont présentés. Enfin, dans le chapitre 5, les différents résultats du projet sont présentés ; le comportement en température du système de mesure, les amplitudes de la variation en température du cristal, les cycles thermiques et finalement la mesure directe de l'effet magnétocalorique rotatif.

Remerciements

J'aimerais débiter mes remerciements avec mon directeur de recherche, Patrick Fournier. Un premier merci pour m'avoir pris dans ton groupe malgré ma cote universitaire qui a souffert de mon manque de formation en mathématique. J'espère que ma formation de technologue a su le compenser. Merci pour ton enthousiasme et ta passion de la recherche. Il n'y a que peu de cadres meilleurs que celui d'un superviseur intéressé et dévoué pour développer davantage sa propre passion ainsi que d'apprendre de nouvelles choses. Merci de m'avoir donné la chance de montrer ce que je pouvais apporter à la communauté scientifique. Enfin, merci beaucoup pour la grande confiance que tu m'as accordée ainsi que la franchise dont tu as fait preuve tout au long de cette année tumultueuse. J'espère avoir l'opportunité et le plaisir de continuer à faire de la recherche avec toi et ton équipe.

Un court merci au CRSNG pour le financement de ce projet.

J'aimerais également remercier Maxime Dion pour l'aide inestimable que tu m'as donnée, autant en termes de programmation, de compréhension de certains phénomènes physiques qu'à propos de questionnements plus personnels sur le plan professionnel.

J'aimerais souligner le travail de l'équipe technique pour tout le soutien indispensable que vous nous donnez dans les laboratoires. En plus de m'endurer, de répondre à mes nombreuses questions et de rigoler avec moi, vous avez su faire des réalisations techniques sans lesquelles je n'aurais pas pu compléter ma recherche.

J'aimerais remercier les professeurs du département de physique, notamment le professeur Yves Grosdidier qui n'a jamais perdu son enthousiasme et pour qui la vie semble n'être qu'une suite de découvertes plus merveilleuses les unes que les autres.

J'aimerais aussi remercier Serge Jandl, Sabeur Mansouri ainsi que Denis Morris pour toute l'aide que vous m'avez donné et les conseils offerts.

J'aimerais remercier Jean-Olivier Simoneau d'avoir pris le temps de me donner mon seul et unique cours de différentielle-intégrale de ma vie (une bonne heure et demie dans un labo). Merci d'avoir pris le temps.

J'aimerais remercier Abdelilah Hamdache qui a toujours su ouvrir sa porte et offrir

d'inestimables conseils, de son temps et sa bonne humeur à ceux qui en ont besoin.

J'aimerais remercier un de mes anciens professeurs de mathématiques, Olivier Brisson, qui m'a donné l'opportunité d'apprendre les rudiments de ce qu'il était enseigné alors que plusieurs m'avaient déjà suggéré d'abandonner.

J'aimerais remercier certains de mes collègues d'études ainsi que mes amis avec qui j'ai eu beaucoup de bons moments et ai pu rigoler un bon coup au fil des années. I'd also like to give a special thanks to the friends I met during this master degree, notably Ross and Aleksandr who were able to give me another point of view regarding many topics.

J'aimerais aussi faire un remerciement spécial aux personnes qui ont pris la peine de lire mon mémoire et me conseiller au cours des années en plus d'être d'excellents amis : Simon-Gabriel Beauvais, Erwan Lecesne, Jonathan Dorsainville et Joëlle Fréchette-Viens.

Un grand merci aux personnes avec qui je joue à D&D et qui m'apportent des heures d'angoisse alors que je les regarde détruire, en une décision, l'entièreté de la campagne en cours. J'espère que vous ne changerez jamais, vous êtes fantastiques.

Un merci tout particulier va à mon meilleur ami Andoni Torres qui, face aux débauches et les mauvais moments, a toujours été là pour m'appuyer, m'encourager et m'aider à continuer. J'espère avoir le plaisir de t'avoir comme ami pour le reste de mes mésaventures.

I'd also like to thank my other best friend, a lad with whom I was raised with all of my life and that is still there, even after all the hardship that we went through, Alexandre Stapleton. I hope we'll still be friends for the rest of the misfortunes awaiting me.

J'aimerais également remercier ma conjointe, Sarah Labbé, pour tous les efforts qu'elle fait et de la patience dont elle a fait preuve au fil des mois. Mois au cours desquels beaucoup de choses sont survenues sans arrêt en plus de l'achat et rénovation d'une maison, ainsi que mes milles et un projets en parallèle, sans compter les défis personnels. J'espère pouvoir continuer de vivre des aventures avec toi, min skjoldtøj.

J'aimerais, particulièrement, remercier ma famille immédiate, mes marraines, mes soeurs et surtout mes parents qui, au gré des saisons, blessures, déménagements, l'achat et les rénovations d'une maison, ont toujours été présents pour moi, sans jamais se plaindre de quoi que ce soit ni reculer devant aucun sacrifice pour moi et ma soeur. Merci de m'avoir permis d'étudier sans soucis et de m'avoir donné l'opportunité de poursuivre mes rêves, et ce au travers de nos difficultés, des maladies et des complications. Je n'aurais pas pu avoir mieux qu'une famille qui m'aime tellement qu'elle m'éduque. Je vous aime.

Enfin, j'aimerais adresser mon dernier remerciement à la plus belle fille que je n'ai jamais eu la chance de rencontrer, ma chienne Gargouille. Toujours souriante, malgré la simplicité d'esprit dont tu fais preuve, tu sembles comprendre notre petit monde beaucoup mieux que n'importe quel érudit ou individu qui en fait partie.



Enfin, j'aimerais terminer ces remerciements avec ceci ;

Ne cessez pas de rêver simplement parce que vous avez vécu un cauchemar.

Don't stop dreaming just because you had a nightmare.

Table des matières

Sommaire	ii
1 Introduction et mise en contexte	1
1.1 L'effet magnétocalorique	1
1.1.1 Thermodynamique	1
1.1.2 Méthodes de mesure indirecte	3
1.1.3 Méthode de mesure directe	7
1.2 L'effet magnétocalorique rotatif	9
1.3 Méthode de mesure directe de l'EMCR	13
2 Monocristaux étudiés	15
2.1 HoMn_2O_5	16
2.2 TmMnO_3	19
3 Principes physiques, méthodes, montages expérimentaux et modélisation	24
3.1 Diffraction des rayons X	24
3.1.1 Principe physique	25
3.1.2 Diffractomètre et montage	26
3.2 Mesures magnétique	27
3.2.1 Principes physiques	27
3.2.2 Appareil SQUID et montage	28
3.3 Chaleur spécifique	30
3.3.1 Principe physique	30
3.3.2 Appareil PPMS et montage	31
3.4 Calibration	32
3.4.1 Principes physiques	32
3.4.2 Montage expérimentale	32
3.5 Mesure directe - Modules et appareils	34
3.6 Mesure directe - Porte échantillon rectangulaire	37

3.7	Mesure directe - Porte échantillon en os de chien	40
3.7.1	Thermomètre CX-1080-BG	41
3.7.2	Thermomètre CX-1080-BR	41
3.8	Mesure directe - Porte échantillon encastré	42
3.8.1	Thermomètre CX-1080-BR	43
3.9	Mesure directe - Porte échantillon avec un fil d'or	44
3.9.1	Thermomètre CX-1030-BG	46
3.10	Premier modèle physique pour simuler l'EMCR.	47
4	Résultats des mesures préparatoires	52
4.1	Études structurale avec DRX	52
4.1.1	Cristal de HoMn_2O_5	52
4.1.2	Cristal TmMnO_3	53
4.1.3	Caractéristiques des cristaux	55
4.2	Isothermes	56
4.2.1	Cristal de HoMn_2O_5	56
4.2.2	Cristal de TmMnO_3	64
4.3	Chaleur spécifique et évaluation de ΔT_R adiabatique	72
4.3.1	Calcul de ΔT_R pour le TmMnO_3	74
5	Effet magnétocalorique rotatif	77
5.1	Mesure de l'EMCR avec des thermocouples	78
5.2	Mesures de l'EMCR avec le thermomètre CX-1080-BR et le cristal de TmMnO_3	80
5.2.1	Porte échantillon en forme d'os de chien	80
5.2.2	Premières mesures directes de l'EMCR	85
5.2.3	Porte échantillon encastré	94
5.3	Mesures de l'EMCR avec le thermomètre CX-1030-GB	103
5.4	Perspectives	110
	Conclusion	110
A	Détails des calculs	114
A.1	Énergie libre de Gibbs	114
A.2	Rotation de l'aimantation	115
A.3	Modèle physique du premier ordre	119
A.3.1	Situation générale avec une puissance constante	119
A.3.2	EMCR	122
A.4	Calculs de la conductance thermique du filet	129

A.5 Induction magnétique	130
B Résultats	132
B.1 Résultats pour le HoMn_2O_5 de M. Balli	132
B.2 Résultats supplémentaires pour le HoMn_2O_5 de cette étude	135
B.3 Résultats supplémentaires pour le TmMnO_3	137
B.4 Refroidissement du rotateur	150
Bibliographie	155

Liste des tableaux

4.1	Caractéristiques structurales des cristaux étudiés	56
5.1	Variation de la température du TmMnO_3 pour différentes amplitudes de mouvement sous un champ magnétique de 5T	88
5.2	Variation de la température du TmMnO_3 pour différentes vitesses de mouvement sous un champ magnétique de 5T.	91

Table des figures

1.1	Courbes isothermes pour plusieurs températures du HoMn_2O_5 échantillon A avec le champ magnétique variant de 0T à 7T selon l'axe facile	4
1.2	Deux courbes isotherme du HoMn_2O_5 pour démontrer la méthode d'extraction de $-\Delta S_M$	5
1.3	$-\Delta S_M$ en fonction du champ magnétique du cristal HoMn_2O_5 (<i>Balli et al.</i>)	6
1.4	ΔT_{ad} du NdAl_2 pour une variation du champ magnétique selon l'orientation cristalline [100]. Graphique tiré de [2]	6
1.5	Schéma d'un régénérateur thermique magnéto-calorique	8
1.6	ΔT_{ad} calculé et mesures directes de ΔT du $(\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ [3]	8
1.7	Rendu 3D d'un prototype de système de refroidissement magnétique	9
1.8	Schématisation de la rotation d'un cristal anisotrope	10
1.9	Graphiques de $-\Delta S_M$ des axes faciles du HoMn_2O_5 tirés des travaux de <i>Balli et al.</i> [4]	11
1.10	Exemple de détermination du changement adiabatique de la température et de l'entropie à partir de courbes d'entropie totale	12
2.1	Structure d'un cristal orthorhombique HoMn_2O_5	16
2.2	Aimantation en fonction de la température du HoMn_2O_5 [4]	17
2.3	Changement isotherme de l'entropie magnétique pour les axes facile et difficile du HoMn_2O_5 sous un champ magnétique de 7T [5]	18
2.4	Constante diélectrique du HoMn_2O_5 [6]	18
2.5	Diagrammes des propriétés diélectriques et magnétiques du HoMn_2O_5 [6]	19
2.6	Structure d'un cristal hexagonale TmMnO_3	20
2.7	Aimantation en fonction de la température du TmMnO_3 [7]	21
2.8	Changement isotherme de l'entropie magnétique pour les axes faciles et difficile du TmMnO_3 pour plusieurs grandeurs de champs magnétique [7]	22
2.9	Mesures de la constante diélectrique en fonction de la température du TmMnO_3 pour différents champs magnétique [8]	22

2.10	Diagramme des propriétés magnétiques du TmMnO_3 [8]	23
3.1	Schématisation de la diffraction de rayons X avec un cristal	25
3.2	Schématisation du spectre $\theta - \omega$ lors de l'alignement d'un échantillon avec des rayons X	26
3.3	Photographie d'un cristal TmMnO_3 installé dans l'appareil DRX	27
3.4	Diagramme d'un magnétomètre SQUID	28
3.5	Présentation d'un échantillon placé dans une paille pour être introduit dans l'appareil SQUID	29
3.6	Présentation d'un échantillon placé dans un prototype d'étui pour être introduit dans l'appareil SQUID	29
3.7	Schéma d'une plateforme de mesure de C	30
3.8	Photographie d'un porte-échantillon de chaleur spécifique	31
3.9	Photographie d'un thermomètre installé sur une rondelle de mesures standard	32
3.10	Rendu 3D et dimensions du thermomètre CX-1030-BR et CX-1080-BR	33
3.11	Schéma d'un exemple de montage permettant la mesure directe de l'EMCR	35
3.12	Photographies du rotateur	35
3.13	Photographie d'une puce pour le PPMS	36
3.14	Photographie d'un disque de thermalisation permettant la thermalisation du rotateur	37
3.15	Photographie du porte-échantillon carré	37
3.16	Photographies d'un filet de nylon.	38
3.17	Photographie du porte-échantillon carré avec schématisation des thermocouples	39
3.18	Photographie de la seconde itération de porte-échantillon qui est en forme d'os de chien	40
3.19	Photographies du porte-échantillon en forme d'os de chien.(a) Côté du porte-échantillon en forme d'os de chien et (b) porte-échantillon assemblé sur une puce. La plaque en acier inoxydable permet une manipulation simplifiée des échantillons.	40
3.20	Installation du montage dans le module rotateur	42
3.21	Photographie du porte échantillon encastré	42
3.22	Photographie de la troisième itération de porte-échantillon assemblé sur la puce modifiée	43
3.23	Photographie du thermomètre CX-HT installé sur le porte échantillon encastré	44
3.24	Photographie du cadre de retenue du thermomètre qui est ajouté au montage de la troisième itération	45
3.25	Photographie d'un test du cadre de retenue du thermomètre avec un filet	45

3.26 Photographie de la quatrième itération de porte-échantillon installé dans le rotateur	46
3.27 Schématisation du modèle de fuite thermique du premier ordre pour la chaleur spécifique	47
3.28 Schématisation du modèle de fuite thermique du premier ordre pour l'EMC et l'EMCR	48
3.29 Simulation d'un mouvement menant à un réchauffement et menant à un refroidissement pour le $TmMnO_3$	50
4.1 Photographies de l'orientation des axes magnétiques du cristal de $HoMn_2O_5$	53
4.2 Spectre θ - 2θ du $TmMnO_3$ pour le pic [006]	53
4.3 Photographie de l'orientation du cristal de $TmMnO_3$	54
4.4 Balayage en ϕ du $TmMnO_3$ pour l'axe cristallin [118]	54
4.5 Balayage en ϕ du $TmMnO_3$ pour le pic [108]	55
4.6 Courbe de l'aimantation en fonction de la température du $HoMn_2O_5$	57
4.7 Courbes isothermes du $HoMn_2O_5$ avec le champ magnétique selon les deux axes	58
4.8 Variation de l'entropie en fonction de la température pour plusieurs champs magnétiques orientés selon les deux axes cristallins principaux du $HoMn_2O_5$	59
4.9 Susceptibilité magnétique du $HoMn_2O_5$ étudié pour différents champ magnétique orientés selon l'axe facile et difficile	61
4.10 Aimantation selon l'angle de rotation du $HoMn_2O_5$ à une température de 2K pour différents champs magnétiques (mémoire)	62
4.11 $-\Delta S_M$ en fonction de l'angle de rotation du $HoMn_2O_5$ à un champ magnétique de 5T pour différentes températures	62
4.12 Dérivée de l'entropie selon l'angle de rotation du $HoMn_2O_5$ à un champ magnétique de 5T et plusieurs températures(mémoire)	63
4.13 Comparaison de la variation de l'entropie ($-\Delta S_M$ et $-\Delta S_R$) en fonction de la température du $HoMn_2O_5$ à un champ magnétique de 5T	64
4.14 Courbes isothermes préliminaires du $TmMnO_3$ afin de déterminer l'axe facile et l'axe difficile du cristal	65
4.15 Courbes isothermes du $TmMnO_3$ avec le champ magnétique selon les deux axes	66
4.16 Variation de l'entropie en fonction de la température pour plusieurs champs magnétiques orientés selon les deux axes cristallins principaux du $TmMnO_3$	67
4.17 Susceptibilité magnétique du $TmMnO_3$ pour différents champ magnétique orientés selon l'axe facile et difficile	68

4.18	Aimantation selon l'angle de rotation du TmMnO_3 à une température de 2K pour différents champs magnétiques	69
4.19	$-\Delta S_M$ en fonction de l'angle de rotation du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T pour différentes températures	70
4.20	Dérivée de l'entropie selon l'angle de rotation du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T et plusieurs températures	71
4.21	Comparaison de la variation de l'entropie ($-\Delta S_M$ et $-\Delta S_R$) en fonction de la température du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T pour différents mouvements	72
4.22	Chaleur spécifique du TmMnO_3 pour deux champ magnétique	73
4.23	Comparatif des courbes de $-\Delta S_M$ sous un champ magnétique de 5T du TmMnO_3 pour deux méthodes de mesures	74
4.24	Comparaison de ΔT_R avec ΔT_{ad} selon la température du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T	75
5.1	Mesures de la tension des thermocouples sous un champ magnétique nul et dans un environnement sans gaz d'échange	78
5.2	Premières mesures directes de l'EMCR du HoMn_2O_5	79
5.3	Premières calibrations du thermomètre CX-1080-BR pour différentes fréquences	81
5.4	Mesure de l'induction du thermomètre CX-1080-BR sous différentes conditions expérimentales	82
5.5	Seconde calibration du thermomètre CX-1080-BR pour différentes fréquences	83
5.6	Routine d'une mesure directe de l'EMCR du TmMnO_3 sans champ magnétique afin de mesurer la grandeur de la dérive thermique	84
5.7	Rappel de l'impact de la rotation du cristal sous un champ magnétique	85
5.8	Prise de données uniques de la première série de mesure directe de l'EMCR du TmMnO_3	86
5.9	Premières mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3	87
5.10	Seconde série de mesures directe de l'EMCR du TmMnO_3	90
5.11	Première mesure d'une série de rotations successives du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T	92
5.12	Simulation de plusieurs rotations successive TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T	93
5.13	Photographies du montage brisé avec un des fils coupés	94
5.14	Troisième calibration du thermomètre CX-1080-BR pour plusieurs fréquences et résolution appareil	95
5.15	Troisième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3	95

5.16	Données de la quatrième série de mesure directes de l'EMCR du TmMnO_3 .	97
5.17	Évaluation du comportement de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures. Données tirées de la quatrième série de mesures directe de l'EMCR.	98
5.18	Seconde mesure d'une série de rotations successives du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T	99
5.19	Données de la cinquième série de mesure directe de l'EMCR du TmMnO_3 .	100
5.20	Évaluation du comportement de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures. Données tirées de la cinquième série de mesures directe de l'EMCR.	101
5.21	Troisième mesure d'une série de rotations successives du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T	102
5.22	Bris du thermomètre CX-1080-BR suite à une friction avec le filet	103
5.23	Calibration du thermomètre CX-1030-BG pour plusieurs fréquences et résolution appareil	104
5.24	Données de la sixième série de mesure directe de l'EMCR du TmMnO_3 . .	105
5.25	Évaluation de du comportement de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures. Données tirées de la sixième série de mesures directe de l'EMCR.	106
5.26	Ensemble des séries de mesures de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures initiales (refroidissement) . . .	107
5.27	Comparatif du comportement de ΔT_R avec celui de ΔT_D du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T	108
5.28	Quatrième mesure d'une série de rotations successives du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T	109
A.1	Schéma d'un échantillon orienté dans un champ magnétique	116
A.2	Schéma d'un échantillon orienté dans un champ magnétique pour deux situations distinctes	116
A.3	Schématisation du modèle de fuite thermique du premier ordre pour la mesure de capacité calorifique	120
A.4	Schématisation du modèle de fuite thermique du premier ordre pour l'EMCR	122
B.1	Susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal HoMn_2O_5 (<i>Balli et al.</i>)	133
B.2	Susceptibilité magnétique du HoMn_2O_5 avec un champ magnétique de 0.1T selon les axes cristallins (<i>Balli et al.</i>)	133

B.3	Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal HoMn_2O_5 (<i>Balli et al.</i>)	134
B.4	Dérivée de l'entropie selon l'angle de rotation du HoMn_2O_5 (<i>Balli et al.</i>) à un champ magnétique de 5T et plusieurs températures	135
B.5	Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal HoMn_2O_5 (mémoire)	136
B.6	$-\Delta S_R$ selon la température du HoMn_2O_5 à un champ magnétique de 5T pour différents mouvements	137
B.7	Spectre θ - ω du TmMnO_3 pour le pic [118]	138
B.8	Courbe de l'aimantation en fonction de la température du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 0.05T	138
B.9	Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal TmMnO_3	139
B.10	$-\Delta S_R$ selon la température du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T pour différentes amplitudes mouvements	140
B.11	$-\Delta S_R$ selon la température du TmMnO_3 pour différents champs magnétiques et un mouvement de 90°	140
B.12	ΔT_R selon la température du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T pour différents mouvements	141
B.13	ΔT_R selon la température du TmMnO_3 pour différents champs magnétiques et un mouvement de 90°	141
B.14	Quatrième série de mesure directe de l'EMCR du TmMnO_3	142
B.15	Mesures de la stabilité en température de la cinquième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3	143
B.16	Cinquième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3	144
B.17	Mesures de la stabilité en température de la sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3	145
B.18	Sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 . Grossissement sur les courbes de 14K à 23K	146
B.19	Sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 . Grossissement sur la courbe à 36K	147
B.20	Sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 . Grossissement sur la courbe à 88K	148
B.21	Ensemble des séries de mesures de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures initiales (réchauffement)	149
B.22	Ensemble des séries de mesures de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures initiales (réchauffement)	150

B.23 Schéma de la thermométrie dans l'appareil PPMS	151
B.24 Refroidissement du rotateur sans porte-échantillon et avec un gaz d'échange	152
B.25 Refroidissement du rotateur sans et avec le porte échantillon	153
B.26 Refroidissement du rotateur sans porte-échantillon, sans gaz d'échange et avec un second disque thermique	154

Chapitre 1

Introduction et mise en contexte

Ce chapitre débute avec une introduction historique de l'effet magnétocalorique. Cette courte introduction est accompagnée d'éléments théoriques et d'une description des méthodes de mesures de l'effet. Le tout est suivi par une présentation de l'effet magnétocalorique rotatif, ainsi que de ses concepts physiques. Ensuite, un survol des méthodes de mesures est présenté. Enfin, le chapitre se termine avec la motivation du projet.

1.1 L'effet magnétocalorique

1.1.1 Thermodynamique

L'effet magnétocalorique (EMC) est un phénomène physique qui implique une variation d'énergie thermique interne lorsque l'entropie magnétique (S_M) d'un cristal change en réponse à une variation de champ magnétique appliqué¹. Démontré par Langevin en 1905 [9] puis baptisé *le phénomène magnétocalorique* par Piccard en 1917 [10], l'EMC est observable pour des cristaux magnétiques isotropes lors de l'application d'un champ magnétique H puis de son retrait, ce qui entraîne un changement de l'ordre magnétique. Il a été observé que lors de l'aimantation d'un matériau, son entropie magnétique diminue et que sa température augmente.

Toutefois, il faudra attendre la fin des années 1920 avant qu'une avancée théorique, proposée par Debye [11] et Giaouque [12], suggère qu'il serait possible d'utiliser l'EMC afin de refroidir des systèmes par désaimantation adiabatique de sels paramagnétiques.

1. L'entropie totale du système $S(T, H) = S_M(T, H) + S_{lat}(T) + S_{el}(T)$ change, mais S_{lat} et S_{el} sont généralement négligeable devant S_M lors d'aimantation localisé.

Ils proposèrent que la désaimantation du cristal entraîne une augmentation de l'entropie magnétique et une diminution de l'entropie du réseau cristallin, ce qui impose la diminution de la température du cristal pour conserver l'entropie totale du système. Ce processus proposé est ce qui constitue la base de la réfrigération magnétique et est d'ailleurs utilisé dans les laboratoires de recherches afin d'atteindre des basses températures [13].

Bien que l'EMC soit un phénomène complexe impliquant des principes de l'électromagnétisme, de la mécanique quantique et de la physique du solide, une description thermodynamique est suffisante pour décrire les signatures importantes du phénomène. La principale équation permettant son évaluation, malgré qu'elle n'ait pas été calculée à cette fin, a d'abord été décrite en 1871 par J.C. Maxwell dans le livre *Theory of Heat* [14]. Nommée relation de Maxwell, elle peut être dérivée de l'énergie libre de Gibbs complète [14–17] :

$$G = U - TS + PV - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}, \quad (1.1)$$

avec U l'énergie potentielle, T la température, S l'entropie, P la pression, V le volume, μ_0 la perméabilité magnétique du vide, \mathbf{M} l'aimantation et \mathbf{H} le champ magnétique appliqué. À partir de la dernière équation, il est possible d'obtenir la relation de Maxwell pour la variation d'entropie provoquée par un changement du champ magnétique de 0 jusqu'à H (voir la section A.1 pour les calculs) :

$$-\Delta S_M(T, 0 \rightarrow H) = \mu_0 V \int_0^H \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial T} \right)_{\mathbf{H}'} \cdot d\mathbf{H}'. \quad (1.2)$$

Il est important de mentionner que cette relation est valable lorsque l'aimantation est réversible [18–20]. Dans le cas d'hystérésis non négligeable, l'EMC ne peut être décrit par la relation de Maxwell, mais par l'équation de Clausius-Clapeyron qui est plus compliquée à utiliser que 1.2, en plus de dépendre de la méthode de mesure. Ensuite, une alternative à l'équation de Maxwell est d'utiliser la seconde loi de la thermodynamique qui relie $-\Delta S_M$ à la chaleur spécifique [15, 21–23] (voir la section A.1 pour les calculs) :

$$\Delta S_M(0 \rightarrow T, H) = \int_0^T \frac{C(T', H) - C(T', 0)}{T'} dT'. \quad (1.3)$$

Les équations 1.2 et 1.3 démontrent qu'il est possible d'estimer $-\Delta S_M$ grâce à des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique.

1.1.2 Méthodes de mesure indirecte

Une mesure de l'EMC consiste en l'évaluation de la variation de la température adiabatique (ΔT_{ad}) en fonction de la température initiale d'un cristal, pour une fourchette de température pertinente, suivant sa désaimantation lorsque le champ magnétique passe de H à 0.

La mesure indirecte de l'EMC est une méthode qui permet l'utilisation d'un montage expérimental qui repose sur des mesures d'aimantation ou de chaleur spécifique. Elle requiert un plus grand nombre de mesures, telle la variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) et la chaleur spécifique de l'échantillon (c_p), permettant par la suite de dériver l'équation de la variation de température adiabatique ΔT_{ad} (voir [17] pour les calculs) :

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T}{c_p(H=0)} \Delta S_M \quad (1.4)$$

Afin de déterminer $-\Delta S_M$, deux méthodes expérimentales sont principalement utilisées dans la littérature². La première méthode, qui est également la plus simple, est de faire la mesure de plusieurs courbes de l'aimantation en fonction du champ magnétique, et ce pour plusieurs températures fixes (courbes isothermes) [17, 20, 27], comme celles de Balli [4] présentées dans la figure 1.1.

2. Il est également possible de déterminer $-\Delta S_M$ de façon théorique [24]. Selon Balli *et al.*, il est possible d'utiliser le modèle de Bean-Rodbell [25] qui considère les échanges d'interactions fortement dépendants de la distance inter-atomique. Le modèle consiste en la minimisation de l'énergie libre de Gibbs G selon V et d'évaluer l'aimantation effective σ . Avec cela, il est possible de calculer $S_M(T, H)$ et ultimement $\Delta S_M(T, H)$. La chaleur spécifique peut être déterminée avec le modèle de Debye [26].

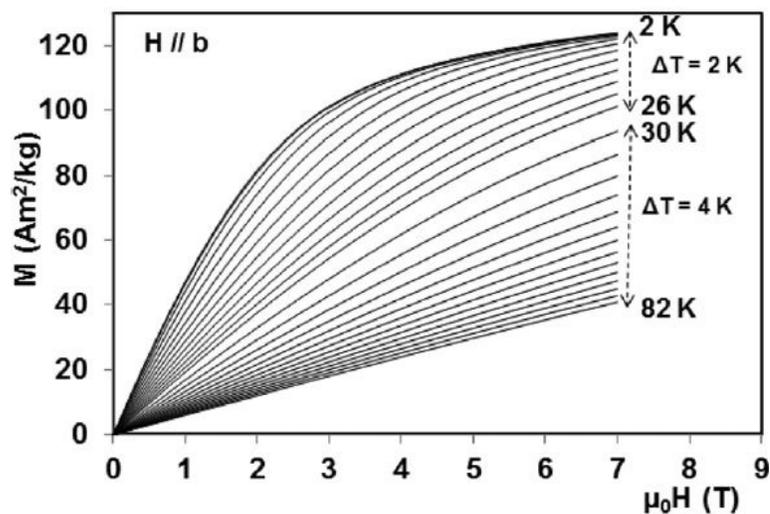


FIGURE 1.1 Courbes isothermes pour plusieurs températures du HoMn_2O_5 échantillon A avec le champ magnétique variant de 0T à 7T et orienté selon l'axe facile du cristal. Données tirées de [4].

À partir de ces courbes, et en utilisant l'équation 1.2, il est possible de calculer $-\Delta S_M$ pour un champ magnétique fixe et une température moyenne de deux courbes voisines observées. La méthode d'extraction est présentée dans la figure 1.2.

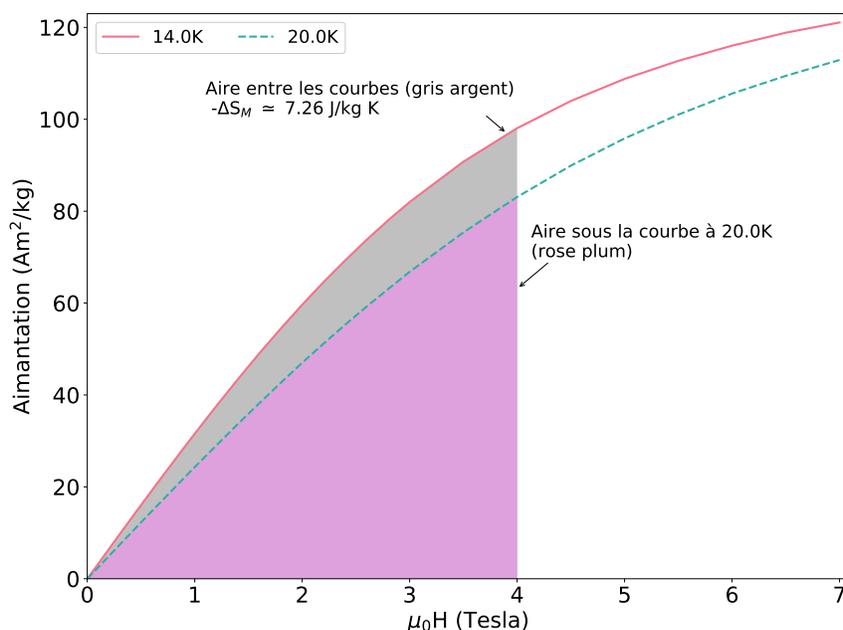


FIGURE 1.2 Courbes isotherme à 14K et 20K du HoMn_2O_5 , démontrant la méthode d'extraction de $-\Delta S_M$. Le champ magnétique est selon l'axe facile. Ici, la variation $-\Delta S$ est d'environ 7.26 J/kg K pour une température de 17K. Données tirées de [4].

Le calcul de $-\Delta S_M$ selon l'équation 1.2 consiste initialement à déterminer l'aire sous deux courbes isothermes voisines entre $H=0$ et un champ magnétique déterminé H . Ensuite, l'aire entre les courbes est calculée en évaluant la différence des aires des deux isothermes. Le résultat est ensuite divisé par la différence des deux températures (ΔT). Enfin, le résultat final est la variation $-\Delta S_M$ pour la température moyenne des deux isothermes [17,28]. Le calcul est répété pour chaque valeur de champ magnétique utilisée et paire de courbes mesurées. Un exemple de résultats de $-\Delta S_M$ selon la température est présenté à la figure 1.3 pour plusieurs valeurs de champs maximaux H_j .

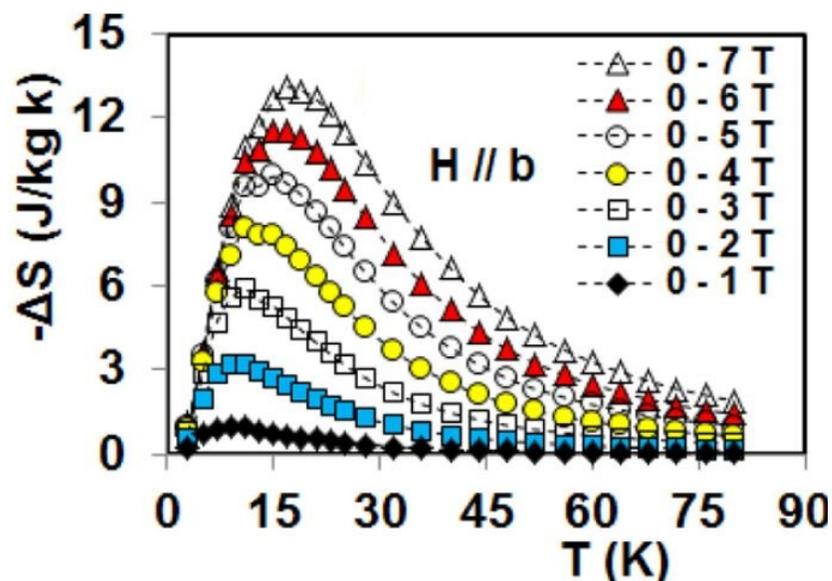


FIGURE 1.3 $-\Delta S_M$ en fonction du champ magnétique du cristal HoMn_2O_5 (Balli *et al.*) pour plusieurs champs magnétiques. Données tirées de [4].

Ce qui peut être utilisé, de pair avec des mesures de chaleur spécifique, pour calculer ΔT_{ad} à l'aide de l'équation 1.4. Un exemple de telles données obtenues avec un échantillon de NdAl_2 est présenté à la figure 1.4.

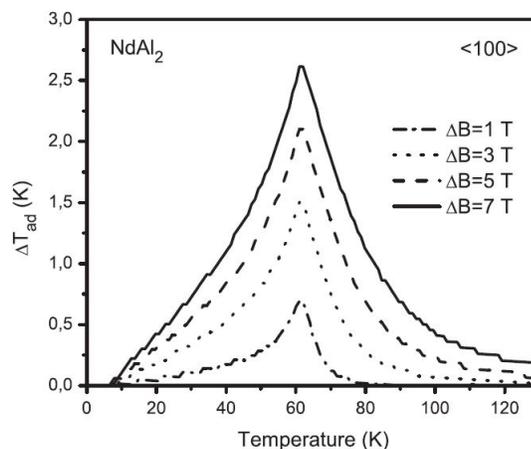


FIGURE 1.4 ΔT_{ad} du NdAl_2 pour une variation du champ magnétique selon l'orientation cristalline [100]. Graphique tiré de [29].

Il est intéressant de souligner le comportement piqué de ΔT_{ad} autour de T_c et qui chute très rapidement lorsque la température s'éloigne de T_c .

La seconde méthode pour calculer $-\Delta S_M$ consiste à faire plusieurs mesures de chaleur spécifique en fonction de la température, et ce pour plusieurs champs magnétiques fixes. Le calcul de $-\Delta S_M$ selon l'équation 1.3, consiste à déterminer l'aire sous la courbe de c_p/T' en fonction de T pour un champ magnétique nul et pour un champ magnétique H , et ce entre une température initiale T_i et la température d'intérêt T . Ensuite, l'aire entre ces deux courbes est évaluée en faisant la différence des aires des deux courbes mesurées [23], ce qui résulte en $-\Delta S_M$ pour une température T et un champ magnétique H . Le calcul est répété pour chaque valeur de champ magnétique utilisé et température atteinte. Toutefois, cette approche se voit être plus contraignante expérimentalement en plus d'être plus longue et laborieuse à réaliser que l'approche des mesures de l'aimantation, particulièrement pour des échantillons de petites tailles ainsi que difformes.

1.1.3 Méthode de mesure directe

Comme le nom de cette méthode l'indique, c'est une mesure directe de la température lors d'une variation du champ magnétique appliqué sur l'échantillon qui est tentée. Dans le cas où l'opération est réalisée dans des conditions adiabatiques, le changement ΔT_{ad} est observable et se calcule aisément avec l'équation suivante [17] :

$$\Delta T_{ad}(T, H_i \rightarrow H_f) = T_f(S_f) - T_i(S_i), \quad (1.5)$$

avec $S_f = S_i$. Dans cette situation, si l'entropie électronique est supposée nulle, le changement d'entropie magnétique dû à la variation du champ magnétique est entièrement transféré à l'entropie du réseau cristallin, résultant en un changement de température. Toutefois, au niveau expérimental, la mesure directe de l'EMC ne peut être réalisée dans des conditions adiabatiques parfaites puisque l'échantillon sera en contact avec son environnement. Pour remédier à cette problématique, plusieurs approches sont proposées, dont notamment des configurations qui permettent de cycler plusieurs fois un champ magnétique [27]. Dans la figure 1.5, un échantillon (en noir) est partiellement isolé de son environnement tout en incluant la thermométrie nécessaire pour la mesure de sa température. Le montage utilisé se nomme *Regénérateur* (ou *Regenerator* en anglais) [2,30] dont le principe de base est similaire à celui d'un réfrigérateur conventionnel³ : un fluide (gaz ou liquide) passe dans le régénérateur qui absorbe la chaleur du fluide, le refroidissant, et le renvoyant dans le système (refrigerated circulator) qui a besoin d'être refroidi, comme dans la figure 1.5.

3. Contrairement à un réfrigérateur conventionnel, ce type de système de réfrigération ne requiert pas l'utilisation d'un cycle de vapeur-compression de fluides nocifs tel le chlorofluorocarbone (CFC), hydrochlorofluorocarbone (HCFC), ou hydrofluorocarbone (HFC), responsable d'une accélération de la dégradation de la couche d'ozone [17,31].

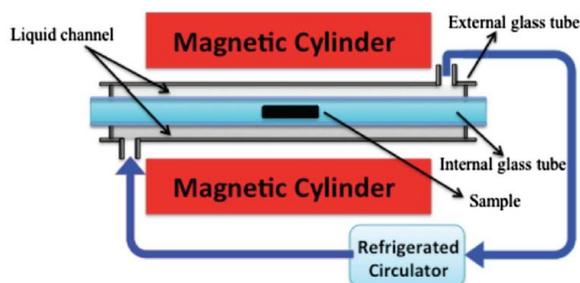


FIGURE 1.5 Schéma d'un *Système Magnétocalorique Avancé de Test Directe de la Température* [30].

Dans ce type de système, l'aimantation et la désaimantation de l'échantillon doivent être faites de façon cyclique. Un choix approprié des séquences de circulation du fluide permet un refroidissement graduel de l'échantillon. Des mesures réalisées avec un tel montage sont présentées dans la figure 1.6.

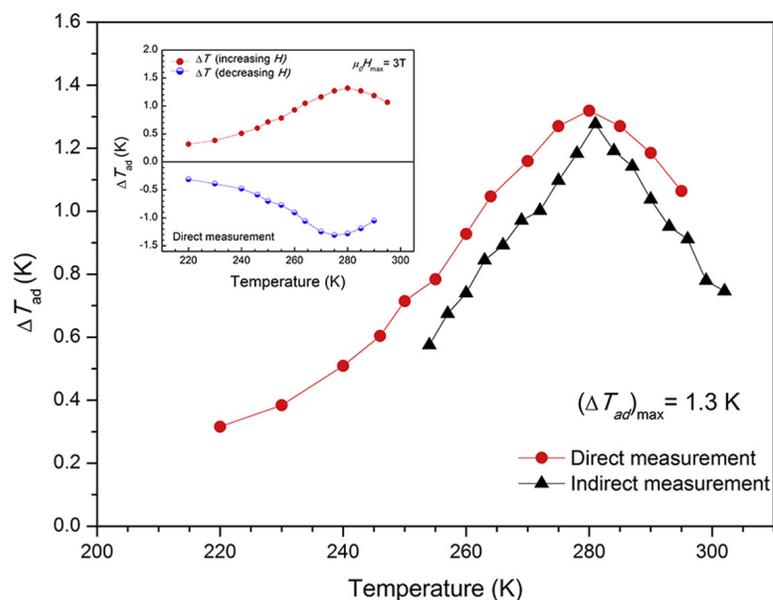


FIGURE 1.6 ΔT_{ad} calculé (triangles noir) et mesures directes (cercles rouge) de ΔT_{ad} du $(\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ pour un champ magnétique de 3T. Graphique tiré de [3].

Il est intéressant de noter que la courbe de mesure directe (points en rouge) ne se superpose pas parfaitement aux valeurs de la mesure indirecte (triangles noirs), mais que le pic du maximum est au même endroit. Ceci peut être dû au fait que les mesures directes aient été effectuées dans des conditions quasi adiabatiques.

L'aimantation/désaimantation d'un cristal peut s'effectuer de deux façons. Première-

ment, il est possible de faire des rampes de champ magnétique de façon répétée à l'aide d'électro-aimants, en maintenant l'échantillon fixe. La seconde, qui est la plus répandue, est d'introduire puis retirer le cristal d'une zone présentant un champ magnétique fixe, tel le coeur d'un électro-aimant (ou d'aimants permanents). Cette seconde méthode est privilégiée car elle permet de minimiser l'utilisation de fluide refroidissant pour les bobines magnétiques, d'employer des aimants permanents et réduire la consommation énergétique du système [17,32,33]. Basé sur ce concept, des réfrigérateurs magnétiques ont été conçus, comme celui de la figure 1.7. Ici, l'effet magnétocalorique est induit par un champ magnétique provenant d'aimants permanents. Le cycle d'aimantation-désaimantation est effectué par un actuateur linéaire [32,33] qui déplace le matériel actif.

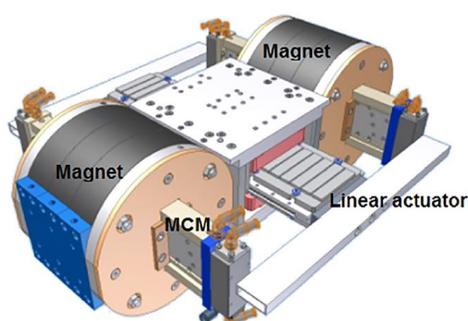


FIGURE 1.7 Rendu 3D d'un prototype de système de refroidissement magnétique développé par Balli *et al.* [17].

1.2 L'effet magnétocalorique rotatif

Malgré une percée dans le domaine de la réfrigération magnétique en 2014 [4], l'effet magnétocalorique rotatif (EMCR) est bien moins étudié comparativement à son comparse plus conventionnel [5,7,17,29,34–41]. Le manque d'intérêt envers l'EMCR peut être attribué au fait que $-\Delta S_R$, engendré par la rotation d'un cristal anisotrope sous un champ magnétique constant (EMCR), est généralement plus faible que $-\Delta S_M$, engendré par un cycle d'aimantation-désaimantation d'un cristal (EMC) [17]. En ajout, la difficulté que pose la croissance de monocristaux anisotrope combinée à l'absence d'expérience permettant de directement mesurer l'EMCR pourrait mettre un frein à l'intérêt de certains scientifiques pour ce phénomène [29]. Cependant, une percée dans ce domaine avec un matériau montrant de l'EMCR à température ambiante pourrait révolutionner les méthodes de réfrigération.

L'EMCR est un phénomène très similaire à l'EMC, présenté plus tôt. L'EMCR est observable pour des cristaux qui présentent une anisotropie magnétique, ce qui implique

également une anisotropie de l'EMC [17]. Dans ce cas, l'orientation du cristal dans un champ magnétique fixe affecte la variation de S_M et qu'il n'est plus nécessaire de faire des cycles d'aimantation-désaimantation en variant le champ magnétique appliqué pour observer un changement de température dans le système. Une rotation du cristal sous un champ magnétique constant [4,35], comme schématisé dans la figure 1.8, serait suffisant pour observer un changement en température non négligeable, ce qui pourrait être exploité dans un mode d'opération de réfrigération magnétique comme celui proposé par *Balli et al* [4].

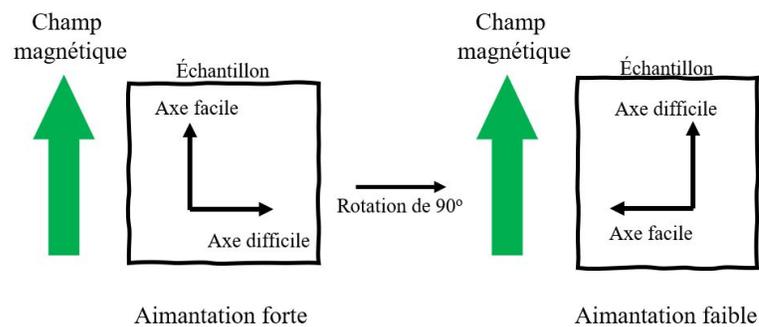


FIGURE 1.8 Schématisation de la rotation des axes cristallins d'un cristal anisotrope dans un champ magnétique.

Dans ce cas, la grandeur de $-\Delta S_M$ est beaucoup plus élevée selon un axe facilement aimanté et plus faible selon un axe difficilement aimanté⁴. Cette anisotropie a été observée dans plusieurs travaux [4,27,41,42] dont un exemple pour le HoMn_2O_5 est présenté dans la figure 1.9.

4. Ces axes sont plus généralement référés comme étant les axes facile et difficile d'un cristal.

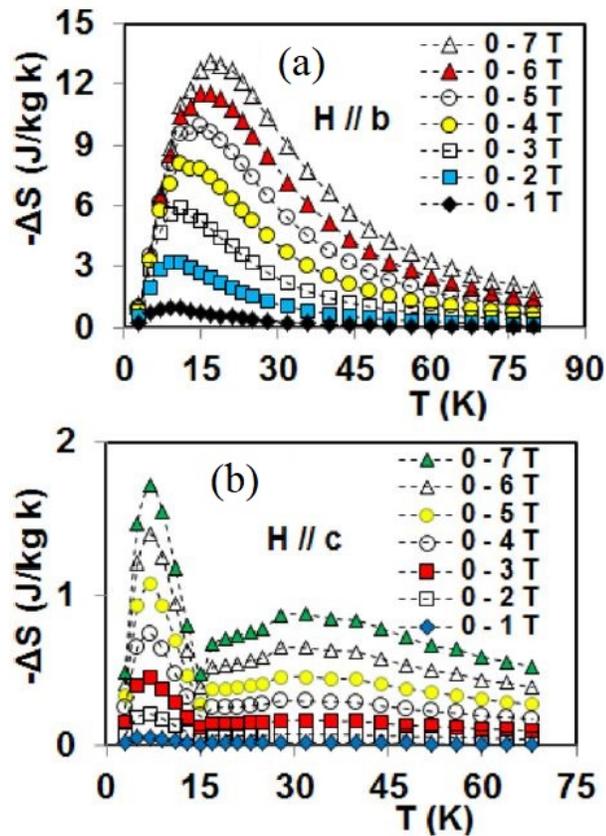


FIGURE 1.9 Graphiques de $-\Delta S_M$ du HoMn_2O_5 tirés des travaux de *Balli et al.* [4]. La figure (a) présente les résultats avec le champ magnétique selon l'axe facile, et (b) selon l'axe difficile de l'échantillon.

Ici, pour une température de 15K et pour la même variation de champ appliqué, $-\Delta S_M$ est environ 12 fois plus grande pour l'axe facile que l'axe difficile. C'est cette grande anisotropie qui peut être exploitée dans un éventuel réfrigérateur magnétique rotatif.

Pour ce qui est des concepts des sections 1.1.1 et 1.1.2, les mêmes idées générales s'appliquent pour l'EMCR alors que des mesures indirectes de l'EMC sont possibles via des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique pour des orientations fixes du champ magnétique avec l'échantillon. Également, la variation en température adiabatique n'est pas ΔT_{ad} mais est définie comme $\Delta T_{ad,R}$ pour l'EMCR. Ce changement en température correspond à celui attendu lorsque le cristal aimanté selon un axe est tourné afin d'aligner le champ magnétique avec un autre axe magnétique du cristal. Également, afin d'alléger l'écriture, ΔT_R sera utilisé plutôt que $\Delta T_{ad,R}$ pour le reste du mémoire. Pour déterminer ΔT_R , deux méthodes indirectes peuvent être utilisées. La première consiste à extraire la différence en température, pour une entropie totale fixe, entre les courbes d'entropie S_i pour deux

directions données (i.e. l'axe facile et l'axe difficile) [4], comme illustré dans la figure 1.10.

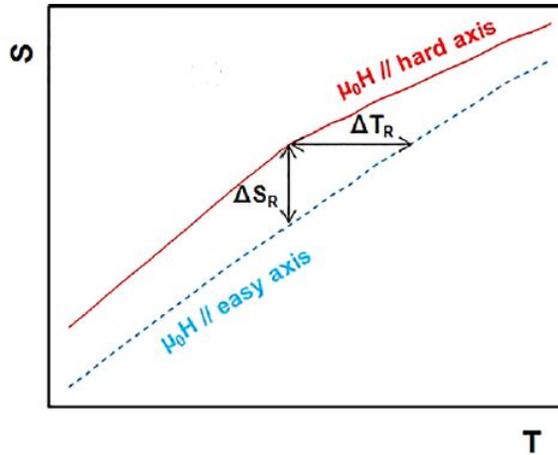


FIGURE 1.10 Exemple de détermination du changement adiabatique de la température et de l'entropie à partir de courbes d'entropie totale pour des orientations du champ magnétique appliqué selon l'axe facile (pointillés) et difficile (pleine) [17].

L'entropie totale pour chacune des directions données est calculée à partir de mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température pour les deux axes cristallins du cristal étudié. L'équation suivante doit alors être utilisée pour obtenir l'entropie totale (voir la section A.1 pour les calculs) :

$$S_{(f,d)}(T, H) = S_0 + \int_0^T \frac{c_{p(f,d)}(T', H)}{T'} dT' \quad (1.6)$$

où f ou d dénote l'axe magnétique (f pour facile ou d pour difficile) avec lequel le champ est aligné et le terme S_0 est généralement nul car il est pris comme étant S lorsque $T = 0$. ΔT_R est alors déterminé en faisant la différence en température de l'entropie totale selon les deux axes lorsque $S_f = S_d$, comme illustré dans la figure 1.10. Cette méthode requiert également de mesurer c_p suivant les deux axes magnétiques, ce qui peut être compliqué selon la forme du cristal.

La seconde méthode permettant d'évaluer ΔT_R consiste à déterminer la valeur de ΔS_R et d'utiliser l'équation 1.4 en remplaçant ΔS_M par ΔS_R . Afin de déterminer $-\Delta S_R$, selon Balli *et al.* [4], il faut utiliser les mesures d'aimantation et calculer la différence de ΔS_M entre les axes faciles et difficiles et ceci dans les mêmes conditions expérimentales de température et de champ magnétique :

$$\Delta S_R = \Delta S_f(H) - \Delta S_d(H). \quad (1.7)$$

Cette différence donne ΔS_R pour un champ donné et une rotation de 90° pour une température T . Avec cette information, il est possible de calculer ΔT_R engendrée par une rotation de 90° avec l'équation 1.4. Donc, en principe, il serait possible de déterminer ΔS_R pour des rotations d'amplitude et orientations arbitraires, ou pour différentes séquences d'orientations du cristal dans un champ magnétique si les courbes isothermes sont connues⁵.

1.3 Méthode de mesure directe de l'EMCR

En principe, une mesure directe de la température lors d'un cycle de rotation d'un cristal est requise pour la méthode directe. Le changement ΔT_R se calcule aisément avec l'équation suivante :

$$\Delta T_R(T, H, \theta_I \rightarrow \theta_F) = T_F(H, \theta_F) - T_I(H, \theta_I) \quad (1.8)$$

Bien qu'il existe des expériences permettant la mesure directe d'une variation de température comme signature de l'EMC, il n'existe pas pour l'instant dans la littérature consultée, d'équivalent pour l'EMCR. Le montage qui permettrait de réaliser une telle expérience doit pouvoir mesurer la température de l'échantillon en temps réel lorsque ce dernier tourne sous un champ magnétique fixe. Ceci implique de recourir à un appareil pertinent de mesure de la température (thermocouple ou thermomètre) en contact direct avec le cristal étudié. De plus, le cristal et le dispositif doivent être installés dans un système qui minimise l'impact des liens thermiques avec l'environnement externe afin d'avoir des conditions expérimentales se rapprochant le plus que possible aux conditions adiabatiques requises. Le duo serait placé sur un support de faibles masses et conductivité thermique qui peut être tourné de façon contrôlée et le tout sous vide. Cette expérience qui cible la détection d'un changement de température d'un cristal anisotrope lors de sa rotation sous un champ magnétique constant sera présenté dans ce mémoire.

Il est important de souligner que, malgré une isolation thermique très efficace, la présence de la thermométrie et d'un contact thermique nécessaire entre l'échantillon et l'environnement vont grandement réduire le pouvoir refroidissant du cristal. En effet, ces contacts, essentiels pour la réalisation de l'expérience, ne permettent pas d'obtenir réellement des conditions adiabatiques, ce qui aura pour effet de limiter le changement en température par

5. Elle peut être également calculées théoriquement. En effet, faire des mesures de courbes isothermes pour plusieurs angles successifs est une tâche extrêmement ardue, voir irréaliste [34]. Dans ce sens, l'expression de l'aimantation en fonction de l'angle $M(\theta)$ est calculée dans la section A.2 et peut être utilisée pour déterminer $-\Delta S_M$ pour différentes orientations avec quelques hypothèses vérifiables expérimentalement.

rapport aux valeurs de ΔT_R estimées par les mesures indirectes. Néanmoins, si l'anisotropie est prononcée au point où l'écart en entropie des axes facile et difficile est du même ordre de grandeur que $-\Delta S_M$, une variation de la température devrait être observée. En ajout, en connaissant bien les propriétés du montage, notamment la conductance thermique qui caractérise les fuites de chaleur, il serait possible de simuler la variation de T observée lors de la mesure directe.

En bref, la création, la réalisation et le développement d'une nouvelle méthode expérimentale permettant la mesure directe de l'EMCR ainsi que les premières mesures de variations de température sont présentés dans ce mémoire de maîtrise.

Monocristaux étudiés

Dans ce chapitre, les caractéristiques des matériaux étudiés, soit le HoMn_2O_5 et le TmMnO_3 , sont présentées. Contrairement à l'EMC qui ne requiert qu'une transition magnétique pour des systèmes ayant une grande aimantation, l'EMCR se manifeste dans des matériaux présentant une grande anisotropie. Cette dernière résulte de couplages magnétiques anisotropes qui, parfois, sont conséquences d'une grande frustration magnétique, comme dans des systèmes présentant à la fois des couplages antiferromagnétique (AF) et ferromagnétique (FM). Cette anisotropie engendre une variation d'entropie magnétique $-\Delta S_M$ qui diffère grandement selon l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins de l'échantillon. Dans ce mémoire, ce sont les structures RMn_2O_5 et RMnO_3 , possédant des atomes de terres rares R, qui sont sélectionnées pour l'étude de l'EMCR. Dans les systèmes RMn_2O_5 et RMnO_3 , la température de transition de l'ordre AF des moments de Mn est attendue de 30K à 100K, mais des transitions engendrées par les moments magnétiques des terres rares peuvent aussi être observées pour des températures plus basses (environ 15K) [5]. Ce qui justifie le choix de ces structures est, bien entendu, leur grande anisotropie magnétique, mais aussi leur grand EMC.

Il est important de souligner que l'intérêt initial pour ces matériaux ne réside pas dans leur grand EMC, mais plutôt dans leur caractère multiferroïque. Un ordre ferroélectrique couplé au magnétisme mène à une grande réponse magnétoélectrique qui est d'un grand intérêt technologique [5, 43–47]. La réalisation de ce projet de mesure de l'EMCR découle de la disponibilité de monocristaux qui étaient initialement destinés à des études optiques de ces matériaux multiferroïques. Dans ce qui suit, les propriétés de cristaux de HoMn_2O_5 et de TmMnO_3 sont présentées.

2.1 HoMn₂O₅

Le HoMn₂O₅ est le premier matériau étudié dans ce mémoire. Notamment, il présente un large EMC qui a déjà été mesuré il y a quelques années [4,5,48]. La structure cristalline de ce cristal présente une symétrie orthorhombique à température ambiante et fait partie du groupe Pbam. Une maille élémentaire (ou cellule unité), illustrée à la figure 2.1, est composée d'octaèdres de Mn⁴⁺O₆ qui partagent des arêtes et forment des chaînes selon l'axe *c*, connectés par des paires de pyramides de Mn³⁺O₅ qui partagent des coins avec les octaèdres. Les liaisons entre les différents éléments se font via les atomes d'oxygène. Les terres rares (ici Ho) occupent les espaces entre les chaînes d'octaèdres et les pyramides, en formant des plans d'atomes [5,6,48,49]. De plus, la présence des terres rares introduit une distorsion structurale, ce qui entraîne une asymétrie supplémentaire dans les coordonnées des atomes d'oxygène autour des terres rares. Dans cette structure, l'importance de la distorsion est dictée par le rayon ionique de la terre rare (ici Ho) affectant ainsi les angles de liaisons et jouant un rôle important dans la grandeur des couplages magnétiques par super échange.

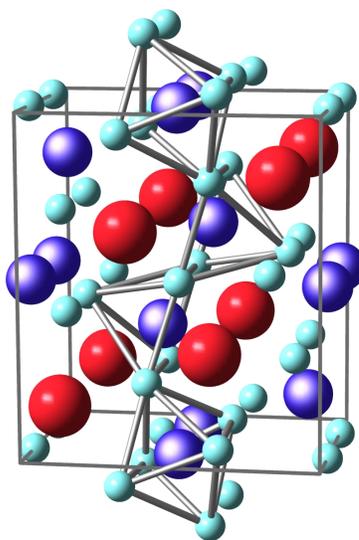


FIGURE 2.1 Structure orthorhombique du HoMn₂O₅. Les atomes de Mn³⁺, sont encadrés dans des pyramides d'oxygène, tandis que les Mn⁴⁺ sont encadrés dans des octaèdre d'oxygène [5]. Les sphères violet représentent les atomes de manganèse, les rouges celles d'holmium et les turquoises, celles d'oxygène.

De cette distorsion et de la présence des atomes de Ho fortement magnétiques, un état

magnétique anisotrope est induit à basse température, où est observé l'EMCR [4,48]. Cet état prend racine dans les interactions magnétiques complexes [5,6,48–50] entre les moments magnétiques de Mn^{4+} , de Mn^{3+} et des ions de terre rare R^{3+} qui entraîne la frustration magnétique¹. De plus, selon Balli *et al.*, les axes facile, intermédiaire et difficile sont alignés selon les axes cristallins b , a et c respectivement, ce qui peut être vérifié avec une mesure de l'aimantation, comme celle de la figure 2.2.

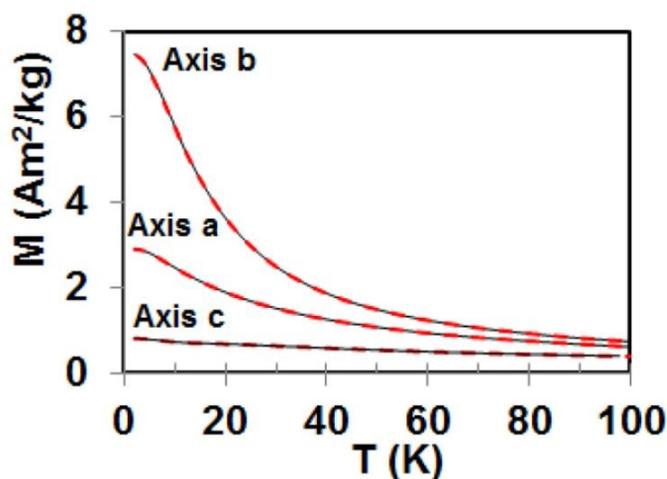


FIGURE 2.2 Aimantation en fonction de la température du HoMn_2O_5 pour différente orientation d'un champ magnétique de 0.15T. Graphique tiré de [4].

De plus, puisque l'aimantation demeure réversible, même près d'une transition magnétique impliquant le moment magnétique de l'ion Ho^{3+} , il est possible d'évaluer directement $-\Delta S_M$ avec la relation de Maxwell (équation 1.2), en utilisant des mesures d'aimantation. Un résultat de l'analyse d'isothermes basée sur la relation de Maxwell est présenté à la figure 2.3.

1. Cette frustration magnétique peut également prendre racine dans la compétition entre les interactions magnétiques et la géométrie des plans d'atomes dans le but de dicter l'orientation et la configuration des spins.

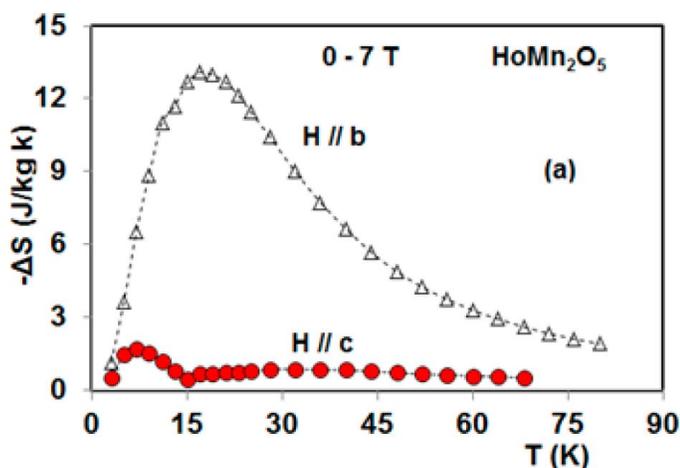


FIGURE 2.3 Changement isotherme de l'entropie magnétique pour les axes facile et difficile du HoMn_2O_5 sous un champ magnétique de 7T. Graphique tiré de [5].

Ces résultats démontrent bien la grande différence de $-\Delta S_M$ lorsque le champ magnétique est appliqué suivant l'axe facile b et l'axe difficile c. De façon complémentaire, des mesures de la constante diélectrique en fonction de la température, comme celles présentées dans la figure 2.4, permettent de constituer un diagramme de phase du cristal². Les anomalies observées coïncident avec les transitions magnétiques, soulignant le couplage entre les propriétés magnétique et diélectrique de ces matériaux

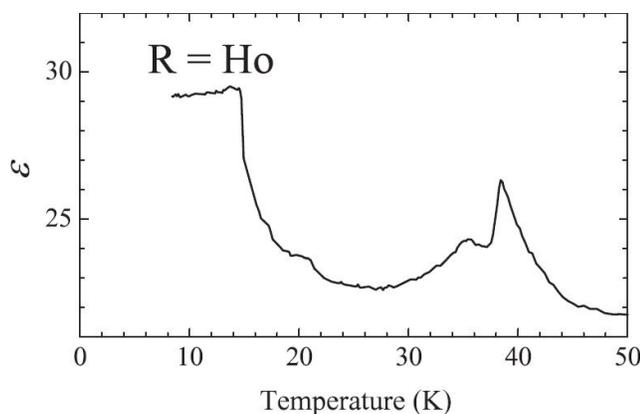


FIGURE 2.4 Constante diélectrique du HoMn_2O_5 . Figure tirée de [6].

De l'observation de ces anomalies, les diagrammes de phases et des propriétés diélectriques et magnétiques ont déjà été tracés et sont présentés dans la figure 2.5.

2. Généralement, des mesures de la constante diélectrique selon le champ magnétique sont également faite pour bien définir le diagramme de phase.

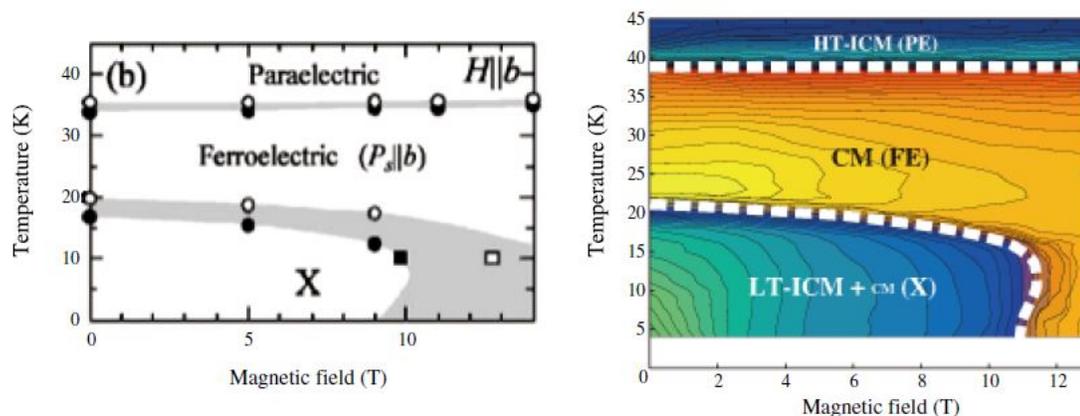


FIGURE 2.5 Diagrammes des phases du HoMn_2O_5 . (À gauche) le diagramme des propriétés diélectriques. La notation X est introduite par Higashiyama *et al* car la phase diélectrique à basse température n'a pas encore été bien définie [6]. Les points carrés représentent des mesures de la constante diélectrique en fonction de la température et les cercles en fonction du champ magnétique. (À droite) le diagramme des propriétés magnétiques. *LT-ICM + CM(X)*, *HT-ICM (PE)* et *CM (FE)* tiennent pour *Low Temperature-Incommensurate Magnetic phase + Commensurate Magnetic phase (X)*, *High Temperature-Incommensurate Magnetic phase (Paraelectric)* et *Commensurate Magnetic phase (FerroElectric)* respectivement. Les figures sont tirées de [6].

2.2 TmMnO_3

Le TmMnO_3 est le second matériau étudié dans ce mémoire. Tout comme le DyMnO_3 , le TmMnO_3 présente un grand EMC. En raison de sa très faible abondance naturelle et son coût exorbitant, l'ion de Tm^{3+} s'est vu être peu étudié en comparaison à l'ion de Dy^{3+} dans les composés RmMnO_3 [1]. Dans ces composés, le rayon ionique de l'atome de terre rare influence grandement la symétrie de la structure cristalline. Puisque le rayon ionique du Tm est plus petit que celui du Dy, le TmMnO_3 ne peut que présenter une symétrie hexagonale à température ambiante et fait partie du groupe $\text{P6}_3\text{cm}$ [5, 8, 37]. Sa maille élémentaire, présentée à la figure 2.6, est composée de bipyramides triangulaires distordues d'oxygène avec un ion de Mn^{3+} en son cœur qui forment des plans et sont empilés selon l'axe c . Ces plans sont eux même séparés par des plans de terres rares Tm [1, 7, 8, 51]. C'est la présence des atomes de Tm qui entraîne une reconfiguration des atomes d'oxygène autour des molécules de Mn et dicte la distorsion de la structure.

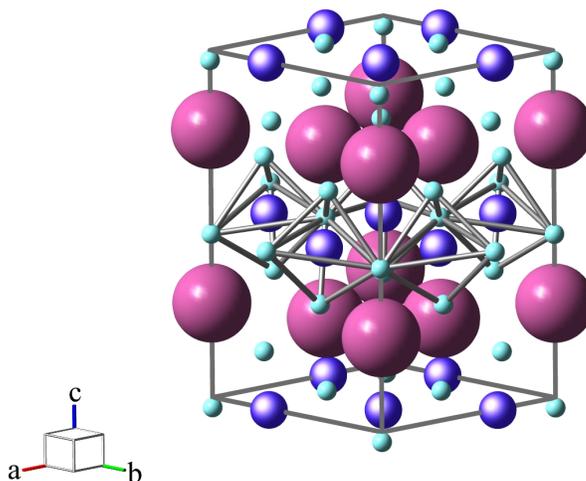


FIGURE 2.6 Structure hexagonale du TmMnO_3 . La taille du rayon ionique des terres rares Tm accentuent la formation des oxygènes en bipyramide, ce qui influence grandement le super échange entre les molécules et donc l'ordre magnétique des atomes Mn^{3+} .

Également, les ions Mn^{3+} forment, dans le plan ab de la structure hexagonale, un sous-réseau triangulaire. Ce sous réseau triangulaire présente une frustration géométrique du couplage antiferromagnétique (AF) par super échange Mn-O-Mn^3 [51] entre les plus proches voisins de Mn^{3+} . Les moments magnétiques des ions Mn s'ordonnent de façon à avoir un angle de 120° avec leurs plus proches voisins. De plus, près de la température de transition du Tm, les moments magnétiques des ions Tm^{3+} s'orientent facilement selon l'axe c [1,48,51], entraînant ainsi une anisotropie magnétique. Cette anisotropie est entre autres observée avec une mesure de l'aimantation du cristal pour différents axes (mais plus difficilement selon l'axe a), comme celles de la figure 2.7.

3. Les phases magnétiques peuvent être vérifiées à l'aide de régressions linéaires de la partie à haute température des graphiques de $1/\chi$, comme dans les graphiques B.3 et B.5.

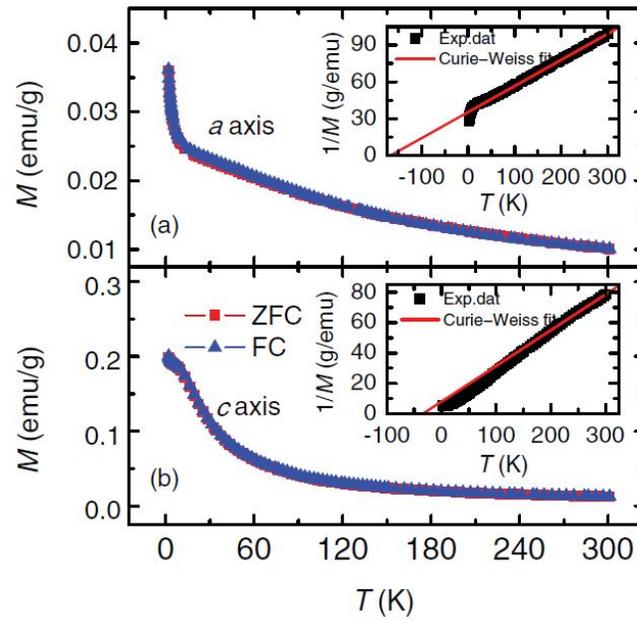


FIGURE 2.7 Aimantation en fonction de la température du TmMnO_3 pour (a) l'axe a (l'orientation difficile) et (b) l'axe c (l'orientation facile) sous un champ magnétique de 0.01T. Graphique tiré de [7].

De plus, le TmMnO_3 présente une légère hystérésis avec un champ coercitif variant de 0 à 70kOe. Puisque sa grandeur est négligeable à basse température [7], il est possible d'utiliser la relation de Maxwell pour calculer $-\Delta S_M$ du cristal comme dans la figure 2.8.

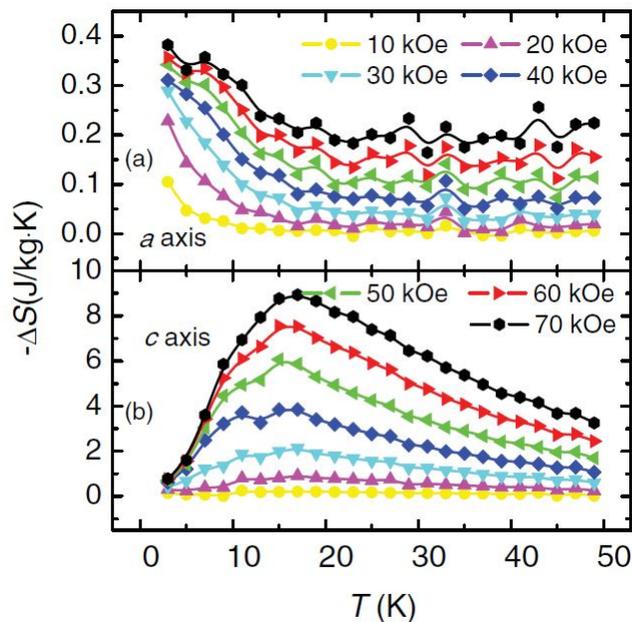


FIGURE 2.8 Changement isotherme de l'entropie magnétique pour les axes (a) faciles et (b) difficile du $TmMnO_3$ sous un champ magnétique variant de 0T à 7T. Graphiques tirés de [7].

De nouveau, les résultats démontrent la grande différence de $-\Delta S_M$ lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe facile et l'axe difficile. Il est bon de souligner la présence d'un minimum de ΔS_M pour l'axe facile autour de 16K, ce qui peut être identifié comme étant T_c . Ensuite, afin de tracer le diagramme des propriétés magnétiques du $TmMnO_3$, des mesures de la constante diélectrique en fonction de la température et du champ magnétique, comme celles de la figure 2.9, sont requises.

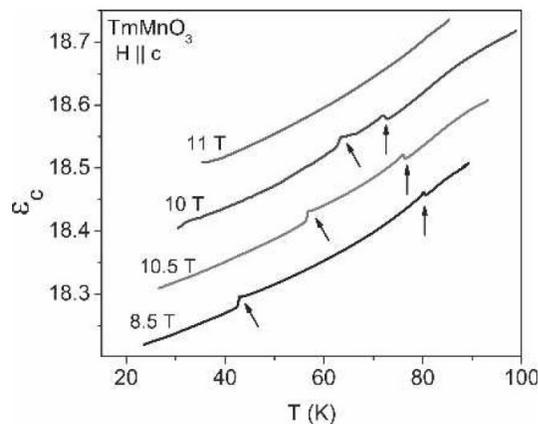


FIGURE 2.9 Mesures de la constante diélectrique en fonction de la température du $TmMnO_3$ pour différents champs magnétiques. Graphique tiré de [8].

Grâce aux anomalies détectées dans ces mesures, le diagramme de phases des propriétés magnétiques couplées aux propriétés diélectrique a déjà été tracés et est présenté dans la figure 2.10.

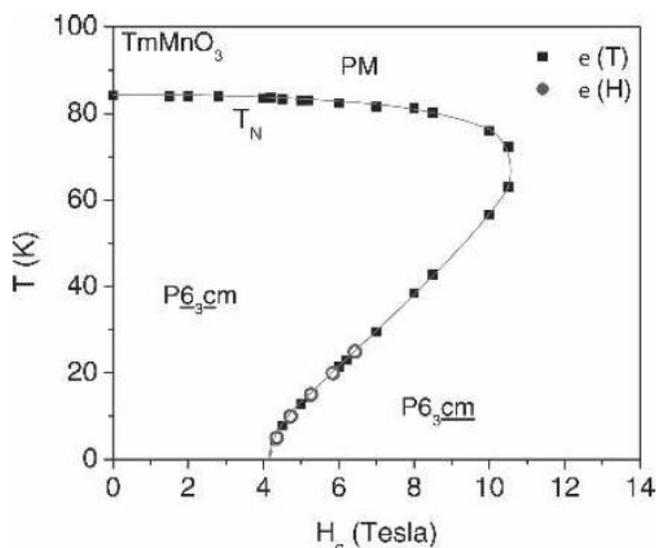


FIGURE 2.10 Diagramme des phases du TmMnO₃. La phase P₆₃cm devient instable pour un champ magnétique supérieur à 10.5T. Les données représentées par des carrés sont tirées de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température tandis que les données représentées par des cercles sont tirées de mesures de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique. Graphique tiré de [8].

Avec les cristaux présentés plus haut, combinés aux principes théoriques du premier chapitre, l'essentiel des connaissances utiles pour utiliser $-\Delta S_M$ dans ce projet de recherche est couvert. Il est désormais pertinent de passer à la méthodologie de mesure et le volet plus expérimental de ce mémoire.

Chapitre 3

Principes physiques, méthodes, montages expérimentaux et modélisation

Ce chapitre présente les différentes méthodes de mesures ainsi que les différents appareils et montages utilisés dans le cadre de cette recherche. Tout d'abord, la diffraction des rayons X est discutée, suivie des mesures magnétiques employées. Ensuite, la mesure de la chaleur spécifique des échantillons est explorée de pair avec les mesures de résistivité des thermomètres. Le chapitre se poursuit avec la description des différents montages expérimentaux permettant une mesure directe de l'EMCR. Enfin, un premier modèle physique décrivant la dépendance temporelle de la température est présenté.

3.1 Diffraction des rayons X

Afin de déterminer les paramètres de réseau et la symétrie cristalline des échantillons étudiés dans le cadre de ce projet de maîtrise, des mesures de diffraction des rayons X (DRX) sont nécessaires. Ces mesures permettront de déterminer la direction des axes cristallins par rapport aux faces des cristaux et de les associer aux axes d'aimantation facile et difficile.

3.1.1 Principe physique

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation permettant d'extraire les détails de la structure cristalline comme les paramètres a , b et c d'un cristal. Des rayons X dirigés vers un échantillon sont récoltés par un détecteur, comme schématisé dans la figure 3.1.

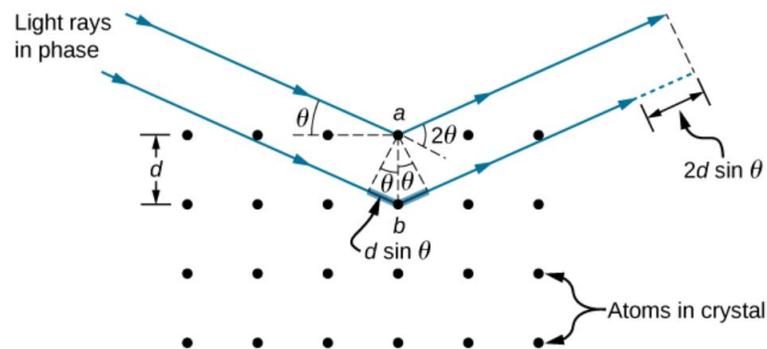


FIGURE 3.1 Schématisation de la diffraction de rayons X (flèche bleu pleine) avec un cristal représenté par les points. Image tirée de [52].

Si d est la distance interplan d'une famille de plan atomique et 2θ l'angle mesuré de diffusion entre la source et l'échantillon, les angles auxquels les pics de diffraction sont observés sont donnés par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = n\lambda, \quad (3.1)$$

où d_{hkl} est la distance interplan pour une famille de plans atomiques indexés par les indices de Miller $[h,k,l]$, 2θ est l'angle de diffusion entre la source et l'échantillon, n est un entier (l'ordre de diffraction) et λ est la longueur d'onde des rayons X incidents. L'ensemble des valeurs des angles des pics ainsi que leur intensité donne l'information requise pour déterminer les paramètres de réseau, la symétrie cristalline et la position des atomes dans la structure. De plus, le patron de diffraction donne aussi de l'information quant à la pureté de l'échantillon. Cette méthode peut être adaptée pour définir la direction des axes cristallins par rapport aux faces du cristal.

3.1.2 Diffractomètre et montage

Pour pouvoir étudier l'EMCR, il faut en effet identifier l'orientation de tous les axes cristallins des échantillons. Ces mesures sont faites avec le diffractomètre *D8 Discover* de Bruker, des mesures θ - 2θ et des mesures de cartographie de l'espace réciproque. Pour ces mesures DRX, il faut apposer l'échantillon sur un plateau mobile avec une surface plane exposée aux rayons X et l'aligner manuellement suivant une procédure également utilisée pour les substrats et couches minces. Le plateau peut tourner autour d'un axe vertical et ce d'un angle communément nommé ϕ . Pour réaliser l'alignement, il faut d'abord faire une mesure $\theta - \omega$ permettant de déterminer l'orientation d'une famille de plans d'atomes, tel qu'illustré dans la figure 3.1. Cette expérience est réalisée en plaçant la source à un angle θ d'un pic attendu, et en déplaçant le détecteur avec un angle 2θ par rapport au faisceau incident, comme dans la figure 3.1.

Afin de déterminer la direction des axes cristallins par rapport aux faces d'un cristal, la source et le détecteur peuvent être déplacés à des angles θ et ω . Ces combinaisons correspondent à des angles d'interférence constructive pour des familles de plans atomiques qui ont une normale qui n'est pas suivant l'axe de rotation du plateau portant l'échantillon, comme illustré dans la figure 3.2. Cette configuration est généralement utilisée pour réaliser une cartographie de l'espace réciproque.

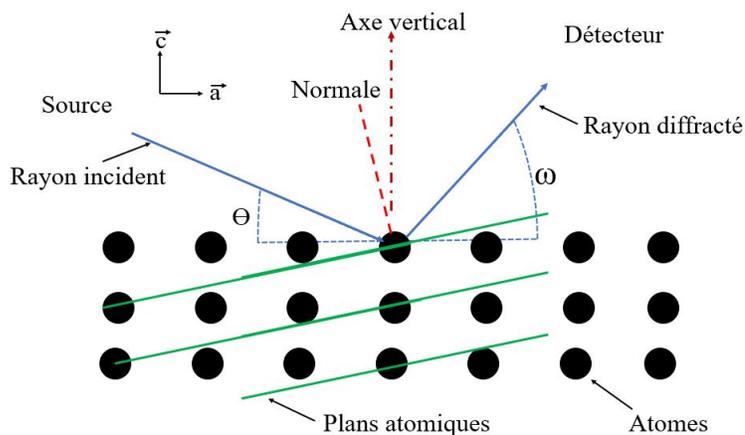


FIGURE 3.2 Schématisation du spectre $\theta - \omega$ lors de l'alignement d'un échantillon avec des rayons X. Le schéma présente une série de plans d'atomes, identifiés par les droites vertes, correspondants aux indices de Miller $[h,k,l] = [103]$.

Dans ce mode d'opération, l'appareil balaie une gamme d'angles source-détecteur par rapport à l'échantillon tout en variant graduellement l'angle de la normale testée. Ceci permet de déterminer l'orientation d'une famille de plans, tel la famille $[103]$ illustrée par les droites parallèles dans la figure 3.2. Avec cette orientation déterminée par un angle ϕ

donné, il est possible de changer l'angle de rotation (ϕ) du plateau autour de l'axe vertical afin d'aligner le cristal suivant les axes cristallins spécifiques. Cette méthode exploite le nombre limité d'angles ϕ , dépendant de la symétrie du cristal, pour lesquels une interférence constructive est observable lors d'un balayage en ϕ du cristal. Lors de cette mesure (*phi scan*), les angles θ de la source et ω du détecteur sont maintenus constants et le cristal tourne sur lui-même autour de l'axe vertical. Selon la symétrie de l'échantillon, le pic observé devrait se répéter un nombre de fois déterminé par la symétrie en plan du cristal. Par exemple, un cristal avec une symétrie hexagonale a trois plans (ou six familles de plans) équivalents par symétrie, ce qui devrait générer trois répétitions du pic observé. Les mesures discutées sont faites à température et pression normale. À titre d'exemple, la figure 3.3 présente une orientation cristalline déterminée avec la diffraction des rayons X pour un monocristal de TmMnO_3 de symétrie hexagonale.

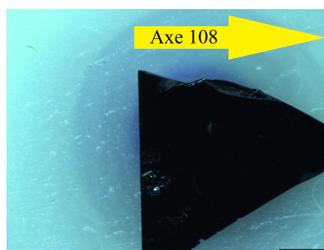


FIGURE 3.3 Photographie d'un cristal TmMnO_3 , orienté selon l'axe $[108]$, déterminé suite à une mesure partielle de cartographie de l'espace réciproque. Ici, l'axe \vec{c} est normal à la face triangulaire du monocristal.

3.2 Mesures magnétique

Pour mesurer l'aimantation d'un échantillon, l'utilisation d'un magnétomètre est nécessaire. Dans le cadre de cette recherche, un magnétomètre de type SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) est utilisé.

3.2.1 Principes physiques

Un magnétomètre SQUID est composé de quatre bobines de détection dans lesquelles un échantillon est positionné. Le tout est entouré d'un électro-aimant supraconducteur permettant d'appliquer un champ magnétique de 7T. Enfin, un SQUID RF (un anneau formé de deux jonctions Josephson¹ [53, 54] et opérant dans les radio-fréquences) sert

1. Le SQUID RF de Quantum Design n'a qu'une jonction.

d'amplificateur de signal à la sortie des bobines de détection. Un schéma du montage est présenté dans la figure 3.4.

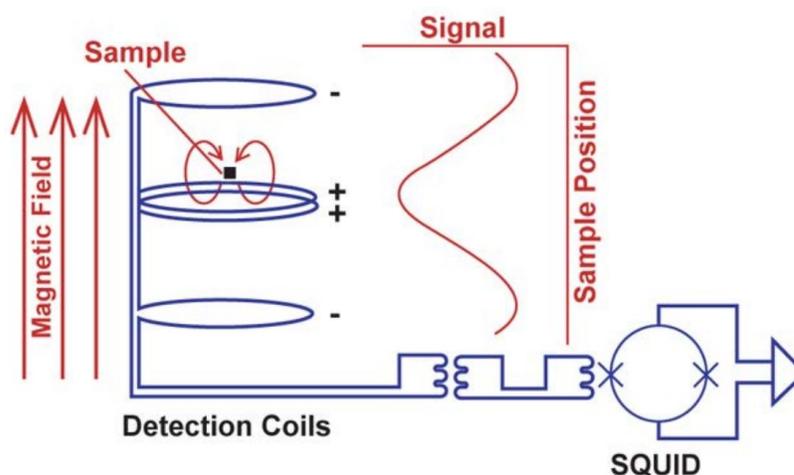


FIGURE 3.4 Diagramme du système de mesures magnétiques du magnétomètre SQUID.
Image tirée de [55].

La mesure du moment magnétique, pour un champ magnétique donné, se fait lors du déplacement de l'échantillon entre les bobines de détection. Lors de ce déplacement, le flux magnétique dans les bobines change, ce qui induit un courant qui est fonction de la position de l'échantillon entre les bobines. Ce courant induit est ensuite couplé au SQUID par induction mutuelle entre les bobines de détection via un transformateur de flux magnétique [53,54,56]. Le signal de sortie du SQUID RF est donc fonction de la position de l'échantillon. Une régression de ce signal en fonction de la position permet de faire la conversion du signal en moment magnétique avec unité magnétique en emu [55]. Ces résultats peuvent être convertis en unités internationales en les divisant par la masse de l'échantillon (en gramme).

3.2.2 Appareil SQUID et montage

Pour caractériser l'EMCR, il faut pouvoir mesurer l'aimantation des monocristaux avec le champ magnétique appliqué selon les axes cristallins déterminés grâce à la diffraction des rayons X. Ces mesures sont faites avec le magnétomètre *MPMS XL SQUID* de Quantum Design. Avant d'effectuer de telles mesures, il faut installer l'échantillon dans l'appareil dans un contenant ou étui. Ici, les échantillons sont manuellement placés et orientés dans une capsule ou un segment de plastique qui est faiblement magnétique et qui est ensuite introduit dans une paille, comme dans la figure 3.5.



FIGURE 3.5 Monocristal TmMnO_3 orienté selon son axe $[118]$ dans une paille pour être introduit dans l'appareil SQUID. L'échantillon est maintenu en place par une touche de graisse Apiezon N.

L'échantillon est maintenu en place par friction, ou avec l'insertion de corps faiblement magnétique qui serre l'échantillon dans son contenant, tels du coton ou de la graisse qui peut être utilisée à basse température sans endommager le cristal. Le tout est placé au sein de la chambre cryostat de l'appareil, qui est ensuite pompée. La position de l'échantillon entre les bobines est contrôlée par le module de transport de l'appareil [55]. Le cristal est ensuite refroidi avec un champ magnétique nul. Des mesures de l'aimantation selon la température (M vs T) de l'échantillon sont effectuées sous un champ magnétique de 0.05T (ou 500Oe) à basse pression pour des températures de 2K jusqu'à 80K . Pour l'évaluation de l'EMC, des mesures préliminaires de l'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs H) variant de 0 à 7T sont faites à des températures fixes entre de 2K et 86K , ce qui est aussi nommé mesures isothermes. Ces courbes isothermes, combinées avec l'équation 1.2, permettent le calcul de $-\Delta S_M$ de l'échantillon.

Enfin, dans le cas d'un échantillon de plus petite taille, comme celui de HoMn_2O_5 , un prototype d'étui en UltemTM a été fabriqué pour maintenir le cristal avec une certaine orientation dans la paille, comme dans la figure 3.6.



FIGURE 3.6 Monocristal HoMn_2O_5 orienté selon son axe difficile dans un prototype d'étui fait d'UltemTM pour être introduit dans l'appareil SQUID. L'échantillon est maintenu en place avec de la graisse Apiezon N ainsi que du coton.

3.3 Chaleur spécifique

Dans le cadre de cette recherche, l'option de mesure de capacité calorifique (C) par relaxation quasi-adiabatique d'un *Physical Properties Measurement System* (ou PPMS) est utilisée.

3.3.1 Principe physique

Dans le cadre d'une mesure de chaleur spécifique, l'objectif est d'évaluer l'énergie requise (ΔE) afin d'élever la température T de l'échantillon d'une grandeur ΔT . Pour ce faire, il faut isoler thermiquement l'échantillon mesuré tout en lui apportant une quantité d'énergie connue et en mesurant sa température. Une façon de réaliser cela est de suspendre une plateforme et d'y installer la thermométrie nécessaire. Ce faisant, l'échantillon qui y est apposé est faiblement connecté thermiquement au bain lorsque le système est maintenu sous vide. Les connexions thermique entre le bain et la plateforme sont les fils de suspensions qui servent également de connexions électriques pour le thermomètres et l'élément chauffant sous la plateforme. Le principe est schématisé dans la figure 3.7.

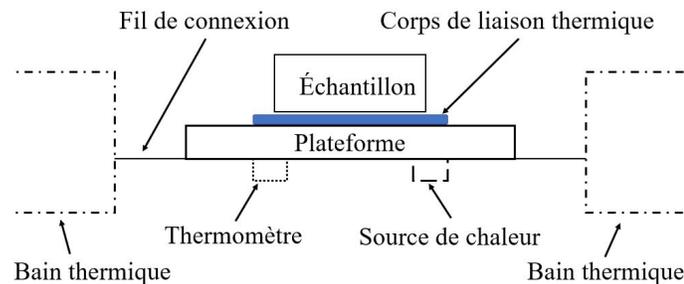


FIGURE 3.7 Schéma d'une plateforme de mesure de la capacité calorifique. Le corps de liaison thermique entre la plateforme et le cristal est de la graisse pour processeur. Inspiré du schéma de Quantum Design [57].

Une mesure de capacité calorifique consiste à mesurer la température en fonction du temps de l'ensemble plateforme et cristal suite à l'application d'une puissance externe constante. Cette mesure permet d'extraire de la fonction exponentielle ($\exp[-t/\tau]$) la constante de temps $\tau = C/K$ où C est la capacité calorifique totale et K la conductance thermique des fils de suspension [57]. Puisque C est une grandeur intensive, la capacité calorifique d'un système est la somme des capacités calorifiques individuelles qui le compose. Il est donc possible de déterminer la capacité calorifique du cristal si une mesure préalable de la capacité calorifique de la plateforme est effectuée. En déterminant C de l'échantillon puis

le diviser par sa masse, il est possible d'obtenir la chaleur spécifique c_v . Enfin, il est bon de noter que $c_v \simeq c_p$ pour les solides en général puisque les matériaux étudiés ici (des oxydes) présentent un faible coefficient d'expansion thermique pour les températures considérées.

3.3.2 Appareil PPMS et montage

Un porte-échantillon permettant la mesure de la capacité calorifique C est présenté dans la figure 3.8.



FIGURE 3.8 Porte-échantillon permettant la mesure de la capacité calorifique d'un échantillon. La plateforme blanche est faite d'alumine et est suspendue par de minces fils qui sont peu visibles sur l'image.

La mesure de C de la plateforme avec la graisse thermique est nécessaire avant de faire la mesure de la capacité calorifique de l'échantillon. Une telle mesure s'appelle l'addendum. Suite à la mesure de l'addenda, l'échantillon est installé sur la plateforme centrale et y adhère avec la fine couche de graisse thermique. Ensuite, le porte-échantillon est placé au fond de la chambre du PPMS sous vide. Enfin, la capacité calorifique de la plateforme avec l'échantillon est mesurée pour une température de 2K jusqu'à 86K et l'addendum lui est soustrait pour déterminer la capacité calorifique de l'échantillon. Il est alors possible d'obtenir c_v de l'échantillon en divisant ces mesures par sa masse. Enfin, ces mesures effectuées en présence de différents champs magnétique intenses et combinées à l'équation 1.3 permettront de calculer $-\Delta S_M$. Ces mesures permettront également d'estimer ΔT_{ad} (équation 1.4) grâce à la valeur à champ magnétique nul.

3.4 Calibration

La calibration préalable des thermomètres est essentielle pour la mesure directe de l'EMCR. Cette calibration consistera en une mesure de résistance en fonction de la température. Plus précisément, la table de calibration consistant de la tension V en fonction de la température T pourra être utilisé pour convertir une mesure de tension en température.

3.4.1 Principes physiques

En fait, les mesures de calibration se résument à la mesure de la différence de potentiel entre différents points de contact de l'échantillon en fonction de la température lorsqu'un courant I est appliqué. La méthode de mesure employée est la méthode à quatre contacts qui permet d'éliminer la contribution de la résistance des contacts.

3.4.2 Montage expérimentale

L'option résistivité de l'appareil PPMS est utilisée pour ces mesures de calibration. Les mesures de calibration des thermomètres sont effectuées sur une rondelle de mesure standard. Cette dernière permet une plus grande diversité de mesures par son grand nombre (12) de contacts d'or. Une partie d'une telle rondelle est présentée dans la figure 3.9.



FIGURE 3.9 Photographie d'un thermomètre, encadré rouge, installé sur une rondelle de mesure standard et les fils, représentés par les lignes rouges, sont soudés aux contacts d'or d'un des canaux. Les différents canaux servent à injecter un courant et à mesurer la tension dans un échantillon qui lui est soudé, ceci en fonction de la température.

Les thermomètres fournis par LakeShore Cryotronics possèdent des contacts métallisés (en or) sur lesquelles des fils peuvent y être soudés avec de l'indium (si aucun fil n'y est déjà installé), comme dans la figure 3.10.

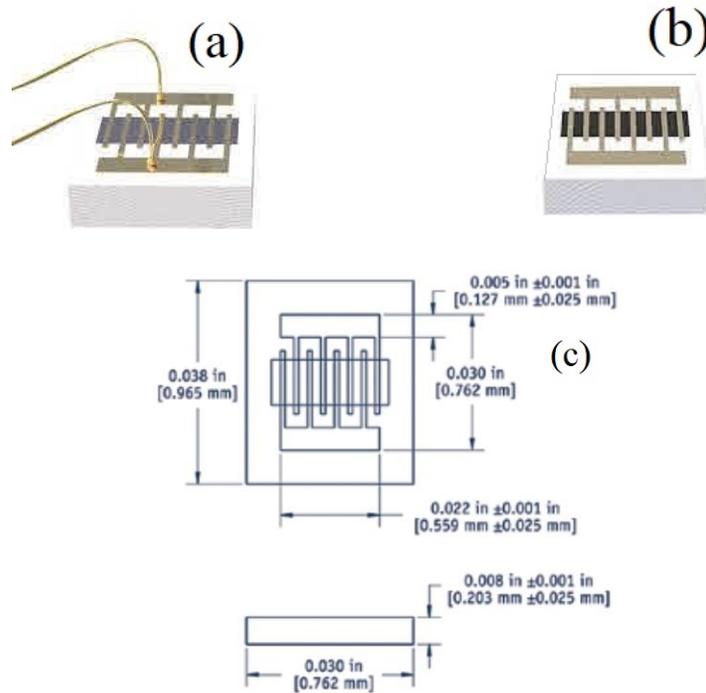


FIGURE 3.10 (a) Rendu 3D du thermomètre CX-1030-BG avec fil [58] , (b) rendu 3D du thermomètre CX-1080-BR sans fil. Image tirée de [59] et (c) dimensions du thermomètre [60]. Les fils de chromel constantan sont soudés avec de l'indium sur les plaques d'or du thermomètre dans le cas du CX-1080-BR en (b).

Des fils de constantan (alliage Cu/Ni) sont utilisés pour la mesure directe de l'EMCR. Leur choix est justifié par la faible conductivité thermique de cet alliage qui limitera les fuites d'énergie par conductance thermique dans le montage.

Afin d'obtenir une calibration pertinente des thermomètres entre 2K et 300K, une résistance de $100\text{k}\Omega$ afin de limiter le courant injecté est utilisée, un détecteur synchrone externe, dont la source de courant alternative à amplitude fixe interne est employée, et un nanovoltmètre, connecté à la sortie analogique du détecteur synchrone, sont utilisés pour obtenir des tables de voltage en fonction de la température. Ces tables seront utilisées par la suite pour déterminer la température des échantillons lors des mesures directes de l'EMCR. La séquence de calibration est contrôlée par un script Python qui permet de contrôler un nanovoltmètre en mode de mesure rapide, le détecteur synchrone, changer la fréquence du pulse injecté ainsi que la résolution de l'appareil. Cette méthode de mesure permet de filtrer les courants induits² lors de la rotation du système dans un champ magnétique. La calibration se fait avec une série de 10 mesures pour chaque pair fréquences (100Hz,

2. Par induction de Faraday.

500Hz et 1000Hz) de l'impulsion de 1V du détecteur et résolution (2mV, 5mV et 10mV) de l'appareil pour chaque température sélectionnée entre 2K et 300K.

3.5 Mesure directe - Modules et appareils

Comme expliqué dans la section 1.3, la mesure directe de l'EMCR se fait en mesurant la température de l'échantillon en temps réel lors de sa rotation dans un champ magnétique. Ces mesures permettent d'extraire³ ΔT_R , le changement en température mesurée du cristal lors de sa rotation, en fonction de la température, ce qui constitue une mesure directe de l'EMCR. Ces mesures seront ensuite comparées aux valeurs attendu pour un processus adiabatique.

Un prototype centré sur l'option rotateur d'un PPMS permettant la réalisation de mesures directes de l'EMCR a été mis au point. Le PPMS permet de contrôler la température et le champ magnétique du système afin d'apporter la température de l'échantillon près de sa température de transition magnétique (T_c). Également, des instruments externes sont utilisés pour effectuer des mesures de la température de l'échantillon dans le temps grâce à la thermométrie présente sur l'échantillon. Pour réaliser ces mesures directes de l'EMCR, des nanovoltmètres ainsi qu'un détecteur synchrone sont utilisés. Les appareils utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour la calibration, c'est-à-dire un *Hewlett Packard Nano Volt model 34420A* de HP, un *Keithley Nanovoltmeter Model 2182A* de Keithley et le détecteur synchrone est un *SR850 DSP LOCK-IN AMPLIFIER* de Stanford Research Systems. Un schéma grossier d'un montage prototype est présenté dans la figure 3.11.

3. ΔT_R sera remplacé dans le chapitre 5 par ΔT_D afin de distinguer la variation en température évaluée (ΔT_R) de celle mesurée (ΔT_D).

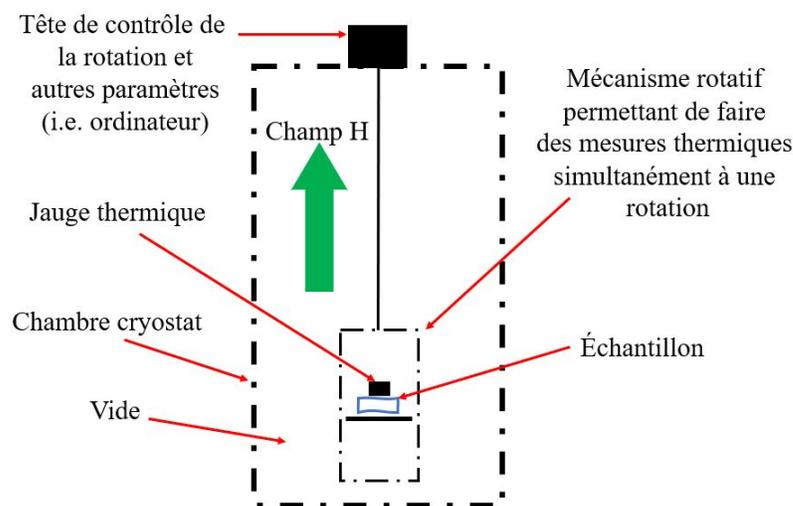


FIGURE 3.11 Schéma d'un exemple de montage permettant la mesure directe de l'EMCR. La jauge thermique représente le thermomètre.

L'option résistivité avec le rotateur du PPMS est utilisée pour faire les mesures directes de l'EMCR. Le rotateur est composé de trois éléments principaux. D'abord, il y a le haut du module qui est connecté à un moteur contrôlé par le PPMS. Ce moteur fait tourner la tige centrale, présente à l'intérieur du tube en acier inoxydable observé dans la figure 3.12(a). Cette tige fait tourner, grâce à un système d'engrenages, le troisième élément (figure 3.12(b)) qui est le plateau du rotateur. Douze trous sont présents pour accueillir les douze tiges d'une puce permettant de fixer un échantillon à mesurer.



FIGURE 3.12 Photographies du module rotateur du PPMS. (a) Module rotateur du PPMS, à droite, le haut du module, au centre, le tube en acier inoxydable qui recouvre la tige rotatrice et à gauche, la tête rotatrice et (b) le plateau du rotateur du PPMS. Le rectangle blanc est le thermomètre du plateau.

La tête rotative permet un mouvement de rotation de -10° à 370° , donc plus d'un tour complet si requis. La figure 3.13, qui présente une puce sans échantillon, illustre également que ces puces avec circuit imprimée (PCB) sont conçues avec une plaque de cuivre enfouie

dans la matière plastique localisée dans le carré blanc de la puce. Cette plaque de cuivre est en très bon contact thermique avec le thermomètre du rotateur, présenté à la figure 3.12, permettant ainsi de connaître la température de la puce et du montage qui y est installé. Une fois un échantillon installé dans la zone encadrée en blanc, la puce est installée sur le plateau rotatif. Le rotateur est ensuite installé à l'intérieur de la chambre du PPMS. Conventionnellement, le rotateur est opéré en présence d'un gaz d'échange (hélium) à une pression de 1 Torr à 300K. Pour la mesure directe de l'EMCR, la chambre doit être maintenue sous vide, ce qui va engendrer des complications pour le refroidissement, surtout à basse température (sous 20K).

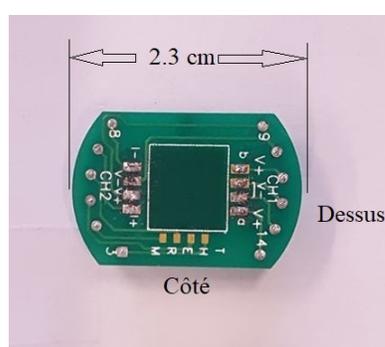


FIGURE 3.13 Puce pouvant être installée sur le plateau du rotateur.

En effet, puisque la chambre de l'échantillon est pompée, le rotateur n'est plus en aussi bon contact thermique avec la chambre en l'absence du gaz d'échange et est donc plus difficile à refroidir. Pour remédier à cette problématique, deux disques de contact thermique en cuivre ont été fabriqués et ajoutés au rotateur. Un premier disque est installé sur la tête du rotateur et le second plus haut sur le rotateur et fixé sur le tube externe en acier inoxydable, mais en mauvais contact thermique avec la tige centrale⁴. Un tel disque est présenté dans la figure 3.14.

4. Le second disque n'a pas été installé avant des mesures du refroidissement du rotateur, ce qui est discuté dans la section B.4.

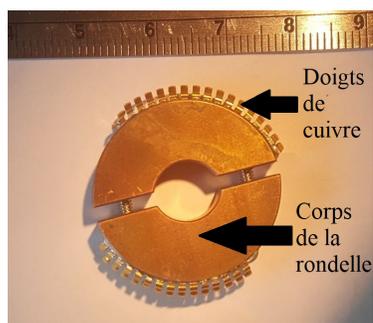


FIGURE 3.14 Disque de thermalisation en cuivre fabriqué sur mesure pour le rotateur. Les doigts de cuivre soudé au corps principal sont en contact mécanique avec la paroi de la chambre du cryostat, permettant en principe la thermalisation du rotateur.

3.6 Mesure directe - Porte échantillon rectangulaire

Avant d'utiliser des thermomètres résistifs, la première itération de porte-échantillon de ce projet inclut des thermocouples, est faite de cuivre et est recouverte de vernis GE pour l'isoler électriquement du reste du montage. Sa base est d'environ 9mm x 11mm, avec une extrémité ajustée pour ne pas être en contact avec les contacts d'or de la puce (la partie en vert dans la figure 3.15). L'utilisation du cuivre comme matériau pour le porte-échantillon se justifie par sa grande conductivité thermique, son faible coefficient de dilatation thermique et sa faible susceptibilité magnétique. L'assemblage est présenté dans la figure 3.15.

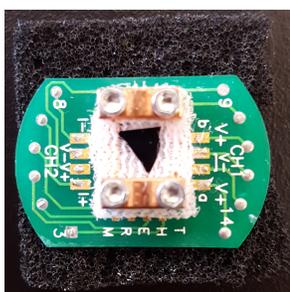
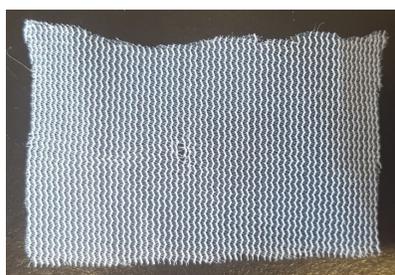


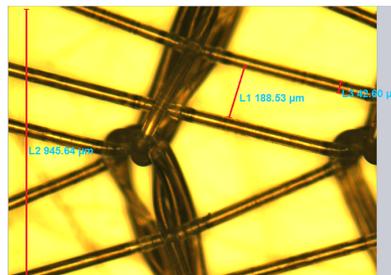
FIGURE 3.15 Première itération de porte-échantillon de forme rectangulaire. La plaque verte (puce) sera connectée sur le plateau rotatif de l'option rotateur du PPMS.

Le porte échantillon comprend également un filet de nylon, comme celui de la figure 3.16a. Celui-ci est d'abord taillé aux dimensions requises, tendues comme un trampoline sur le porte échantillon, replié sur lui-même pour tenir un échantillon ainsi que d'empêcher l'échantillon de bouger puisqu'un couple de force magnétique est appliqué sur l'échantillon.

Enfin, le tout est installé sur la base du montage. Le filet est maintenu en place avec des blocs de cuivre vissés.



(a) Exemple de carré de nylon utilisé pour fabriquer le trampoline du montage.



(b) Grossissement 5x sur le filet de nylon pour déterminer ses dimensions et le nombre de fils par mm^2 .

FIGURE 3.16 Photographies d'un filet de nylon.

L'intérêt d'utiliser un filet de nylon réside dans sa faible conductivité thermique, ce qui isole thermiquement l'échantillon étudié de son environnement. La conductivité thermique du nylon (aussi appelé polyamide) est de l'ordre du $\text{mW}/\text{cm K}$ [13] à 20K. Connaissant cette information, ainsi que les dimensions du filet de nylon obtenues via la figure 3.16b, la conductance thermique K d'un trampoline replié sur lui-même peut être estimée à $K \simeq 1.691 \mu\text{W}/\text{K}$. C'est cette valeur qui sera utilisée dans les simulations de la température du cristal lors de sa rotation sous un champ magnétique de la section 3.10.

En ajout au filet, deux branches formant un thermocouple différentiel de type E (chrome-constantan [61]) sont présentes. Une des branches est maintenue en contact mécanique avec l'échantillon via le filet replié et la seconde est collée sur le porte échantillon avec du vernis. La différence en température entre les deux extrémités du thermocouple devrait en principe générer une différence de potentiel entre les contacts d'or sur lesquels le nanovoltmètre est connecté. Toutefois, si les thermocouples soudés forment des boucles fermées avec la puce, un courant pourrait être induit lors des mesures par induction magnétique. La figure 3.17 schématise le montage avec des thermocouples installés.

Après l'installation des thermocouples, la différence de potentiel entre les deux contacts extérieurs est mesurée à température pièce, et ce à titre de vérification. Si la différence de potentiel est nulle, le tout est alors installé dans le rotateur puis dans la chambre du PPMS. La chambre est alors pompée jusqu'à ce que la pression interne atteigne 1×10^{-6} Torr à l'aide du banc de pompage.

La séquence de mesure, qui consiste en la mesure en temps réel du voltage au thermocouple en fonction du temps, est contrôlée par un script Python qui communique avec le

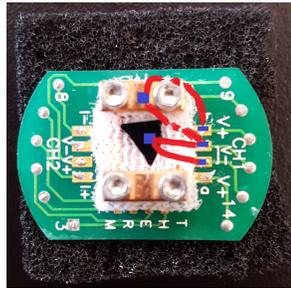


FIGURE 3.17 Première itération de porte-échantillon de forme rectangulaire. Les lignes rouges pleines et pointillées représentent les deux branches du thermocouple lorsque celles-ci sont installées. Les carrés bleus représentent les points de contact du thermocouple. Les fils sont difficilement visibles sur les photos, ce qui est principalement dû à leur faible diamètre ainsi que leur positionnement vertical, expliquant le choix de présenter un croquis des fils.

PPMS et les appareils du système.

3.7 Mesure directe - Porte échantillon en os de chien

Les prochaines itérations de porte-échantillon utilisent un thermomètre (une résistance pré-calibré de type Cernox présenté dans la section 3.4), est également faite de cuivre et est recouverte de vernis GE pour les mêmes raisons qu'énoncées précédemment. Le pied de la base du porte-échantillon est de 9mm x 9mm, mais la base possède également des bras surélevés pour augmenter la surface du trampoline et permettre l'installation d'un échantillon plus grand. La base en cuivre du porte-échantillon est présentée dans la figure 3.18 dans le rotateur.

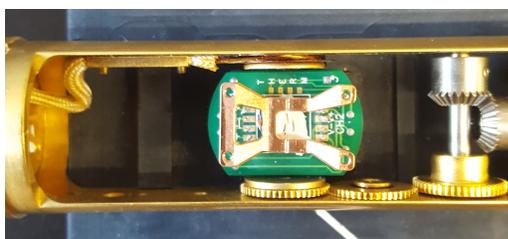


FIGURE 3.18 Base de la deuxième itération de porte-échantillon qui est en forme d'os de chien. Ce dernier est installé sur le plateau rotatif du rotateur du PPMS afin de vérifier l'espacement.

Le tout est maintenu sur la puce à l'aide de graisse thermique et de deux petits fils de pêche entrés dans des gravures faites dans la pièce de cuivre pour ces fils. Ces derniers sont passés entre la puce et la base de connexion pour être finalement attachés sur le porte-échantillon, comme dans la figure 3.19(a), pour s'assurer que ce dernier ne soit pas éjecté de la puce lors des mesures.



FIGURE 3.19 Photographies du porte-échantillon en forme d'os de chien. (a) Côté du porte-échantillon en forme d'os de chien et (b) porte-échantillon assemblé sur une puce. La plaque en acier inoxydable permet une manipulation simplifiée des échantillons.

L'inconvénient d'un tel montage est qu'un simple bris d'un fil pourrait être suffisant pour endommager le thermomètre. Les fils sont donc installés avec soin. Le filet est ensuite tendu

sur le porte échantillon. En ajout, une palette d'acier inoxydable est installée avec une des vis. Les raisons de l'utilisation de l'acier inoxydable est que ce matériau a une susceptibilité magnétique faible en plus d'être suffisamment rigide pour tenir le filet. Cet ajout, présenté dans la figure 3.19, permet une installation du cristal et un ajustement plus rapide du filet lorsque ce dernier est tendu sur l'échantillon. Ce concept tient compte de la perspective de mesurer plusieurs échantillons de suite avec le même dispositif.

3.7.1 Thermomètre CX-1080-BG

Comme mentionné auparavant, des thermomètres ont été utilisés plutôt qu'un thermocouple dans les prochaines itérations. Un premier thermomètre CernoxTM, le CX-1080-BG (BG pour *Bare chip, Gold wires*) de LakeShore Cryotonics Inc a d'abord été testé. Deux méthodes d'installation ont été essayées. La première méthode d'installation tentée est de passer les fils d'or du thermomètre au travers des mailles du filet de nylon et d'y souder des fils de constantan. À cause de la fragilité des soudures des fils d'or, ces derniers cassaient lors de la soudure des fils de constantan. La seconde méthode tentée a été de souder les fils de constantan sur les fils du thermomètre puis sur les contacts en or de la puce. Le thermomètre est ensuite poussé et maintenu contre l'échantillon grâce au filet. Encore une fois, la fragilité des contacts en or n'a pas permis la réalisation du montage souhaité.

3.7.2 Thermomètre CX-1080-BR

Comme alternative au CX-1080-BG, le thermomètre CX-1080-BR (BR tient pour *Bare*), sur lequel deux fils de constantan sont soudés sur ses plaques en or avec de l'indium, est employé. Les fils de constantan peuvent alors être soudés sur quatre contacts d'or d'un disque de mesure ou d'une puce, dépendamment de son utilisation.

Le thermomètre, une fois calibré, est installé sur le porte-échantillon en soudant ses fils sur quatre contacts d'or de la puce de résistivité. Cela permet d'utiliser la méthode de mesure à quatre pointes, éliminant ainsi l'influence des résistances des contacts sur les données. Un cristal est installé sur le premier filet du montage, le thermomètre est ensuite apposé et collé sur sa surface avec une mince couche de graisse thermique puis le deuxième filet est placé sur le thermomètre pour fixer le tout et empêcher que la paire ne bouge. Le tout est présenté dans la figure 3.20.

Avant l'installation du système dans le PPMS (avec ou sans échantillon dans le porte-échantillon), la résistance du thermomètre est mesurée à température pièce et sa valeur

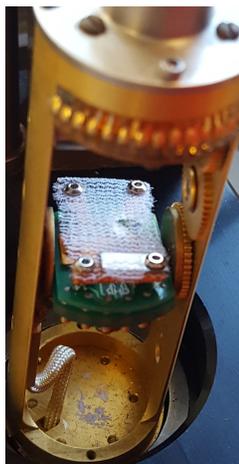


FIGURE 3.20 Installation du porte-échantillon en os de chien sur le plateau rotateur.

est comparée avec celle de la table de calibration pour confirmer le bon fonctionnement de l'appareil suite aux manipulations délicates effectuées. Si les chiffres concordent, le système peut être installé dans la chambre du cryostat de l'appareil. Cette chambre est pompée jusqu'à atteindre une pression interne de 1×10^{-6} Torr avant d'être refroidie.

3.8 Mesure directe - Porte échantillon encastré

La troisième itération de porte-échantillon requiert une puce de résistivité usinée, comme celle illustrée dans la figure 3.21 (à gauche). Cette modification est faite en atelier à l'aide d'une machine CNC. Contrairement aux versions précédentes, la base de cette itération de porte-échantillon est composée de deux morceaux de cuivre accompagnés de vis. Le tout est présenté dans la figure 3.21. La raison de cette modification est que le montage précédent avait tendance à se décoller de la puce suite à plusieurs rotations (voir la section 5.2.2).



FIGURE 3.21 Troisième itération de porte échantillon qui est encastré dans la puce. (De gauche à droite) la puce modifiée, partie supérieur de la base, partie inférieur de la base, vis 0-80.

Puisque la plaque de cuivre de la puce qui est en contact avec le thermomètre du rotateur a été retirée, c'est la pièce inférieure de la base qui fait le contact avec le thermomètre du plateau rotatif de l'option rotateur du PPMS. Cette dernière est conçue pour avoir deux brides de serrage ainsi qu'une rainure entre les brides afin d'être en contact avec le thermomètre et non pas l'écraser. La partie supérieure du porte-échantillon est identique à la seconde itération (en os de chien) à l'exception de la présence d'une bride de serrage ainsi que des trous de passage pour les vis.

La partie inférieure du porte-échantillon est installée dans le trou carré de la puce avec un ajustement légèrement serré. La partie supérieure s'assoit sur la partie inférieure et les deux pièces sont vissées ensemble jusqu'à serrer légèrement la puce via les brides de serrage des pièces. Suite à l'assemblage du porte-échantillon, les morceaux de cuivre sont recouverts de vernis GE pour les isoler électriquement du reste du système. Une fois le vernis sec, un filet est alors tendu sur le porte-échantillon et, comme dans la seconde itération, une plaquette en acier inoxydable est installée avec une des vis pour les mêmes raisons qu'énoncées précédemment. L'assemblage est présenté dans la figure 3.22.

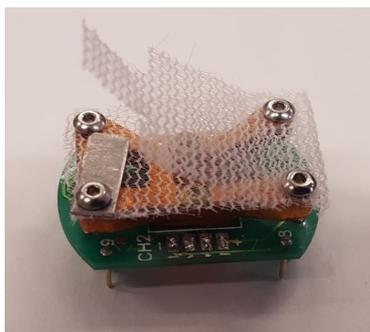


FIGURE 3.22 Troisième itération de porte-échantillon assemblé dans la puce modifiée. Cette photographie montre bien les deux feuillets entre lesquels sont placés le cristal et le thermomètre.

3.8.1 Thermomètre CX-1080-BR

De nouveau, le thermomètre utilisé est un CX-1080-BR sur lequel deux fils de constantan sont soudés sur les plaques d'or du thermomètre avec de l'indium.

Ce thermomètre est calibré dans le PPMS avec une rondelle de mesure standard. La séquence de calibration est contrôlée par une version modifiée du script de l'itération précédente pour faire des mesures pour différentes fréquences (100Hz, 500Hz et 1000Hz) et sensibilités (2mV, 5mV et 10mV) du détecteur synchrone. Encore une fois, la calibration se

fait avec une série de 10 mesures à chaque température sélectionnée entre 2K et 300K et ce pour chaque combinaison de fréquence et sensibilité. Suite à la calibration, le thermomètre est installé sur le porte-échantillon en soudant ses fils sur quatre contacts d'or de la puce de résistivité. Une fois les soudures complétées, un échantillon est installé dans le porte-échantillon, comme dans la figure 3.23. Le thermomètre calibré est collé sur le cristal avec de la graisse thermique et le filet est alors replié sur lui-même, maintenant le contact mécanique entre le thermomètre et l'échantillon. Le tout est alors placé dans le rotateur du PPMS.

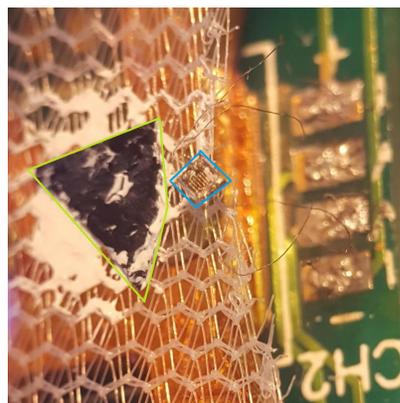


FIGURE 3.23 Thermomètre CX-1080-BR installé sur un échantillon de TmMnO_3 dans le porte-échantillon encastré. Le triangle vert encadre l'échantillon et le carré bleu le thermomètre.

Avant l'installation du rotateur dans le PPMS, la résistance du thermomètre est mesurée à température pièce et la valeur mesurée est comparée avec celle de la table de calibration. Si les chiffres concordent, le système peut être installé dans la chambre du PPMS. La chambre est pompée jusqu'à atteindre une pression interne de 1×10^{-6} Torr avant d'être refroidie.

3.9 Mesure directe - Porte échantillon avec un fil d'or

La quatrième itération du porte-échantillon est identique à la troisième à l'exception de la soustraction du filet replié qui est remplacé par un filet maintenu sur la partie supérieure du porte-échantillon en os à chien (section 3.7) et un second filet maintenu par un cadre, présenté dans la figure 3.24, qui est ajouté au montage.

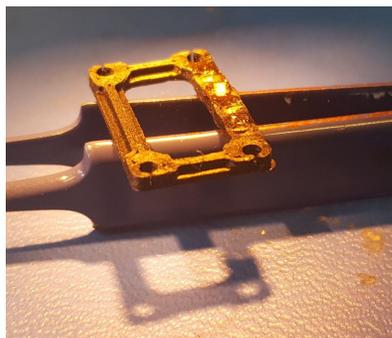


FIGURE 3.24 Cadre de retenue du thermomètre sans son filet. Amélioration de la troisième itération du porte-échantillon.

De plus, le thermomètre est soudé sur un fil d'or de $500\mu\text{m}$ de diamètre et d'une longueur d'environ 4mm et le tout est temporairement installé dans le filet de ce cadre pour vérifier la viabilité du montage, comme dans la figure 3.25. Cette version de montage permettra de vérifier s'il est possible d'améliorer la conductance thermique entre le thermomètre et l'échantillon tout en permettant également de résoudre des problèmes de mouvements du cristal soumis à des couples de force magnétique lors de sa rotation sous champ magnétique.

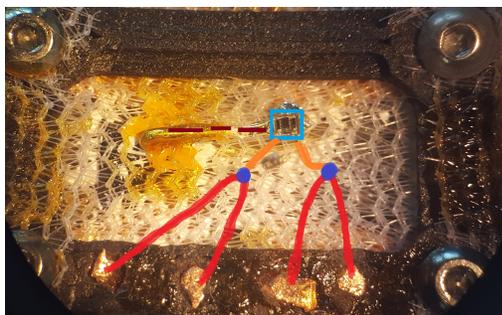


FIGURE 3.25 Test du cadre de retenue du thermomètre avec un filet. Le carré bleu encadre le thermomètre et la ligne pointillée suit le fil d'or. Il est possible de voir le cristal à gauche et les deux filets.

Toutefois, il est attendu que les changements de température mesurés grâce à ce montage soient bien plus faibles comparativement aux autres méthodes de mesures, car une partie de la "puissance générée" par la rotation par changement d'entropie magnétique servira plutôt à réchauffer (et refroidir) le fil d'or plutôt que le cristal et le thermomètre.

3.9.1 Thermomètre CX-1030-BG

Pour cette itération, c'est un thermomètre CX-1030-BG qui est utilisé. Les fils d'or de ce thermomètre sont conservés et un fil de constantan est soudé sur chaque fil d'or du thermomètre pour diminuer les fuites thermique. Le thermomètre est soudé sur le fil d'or de $500\mu\text{m}$ et par la suite est installé sur une rondelle de mesures standard et est calibré dans le PPMS. La séquence de calibration est la même que pour les autres thermomètres. Le thermomètre est installé par la suite sur le cadre de retenue en glissant le fil d'or de $500\mu\text{m}$ au travers des mailles du filet et en le pliant sur lui-même. Les fils de constantan sont alors soudés sur les quatre contacts en cuivre du cadre. Des fils de constantan supplémentaires sont soudés aux contacts en cuivre du cadre à l'aide d'indium puis aux contacts d'or de la puce modifiée. Le tout est finalement installé dans le rotateur du PPMS comme dans la figure 3.26.

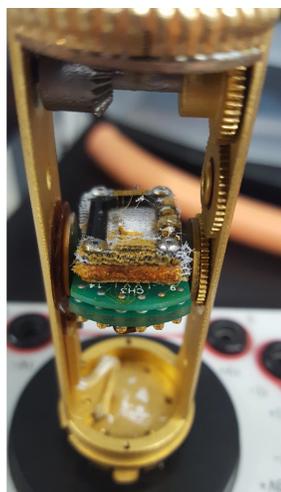


FIGURE 3.26 Quatrième itération de porte-échantillon installé dans le rotateur.

Avant l'installation du rotateur dans le PPMS, la résistance du thermomètre est mesurée à température pièce et la valeur mesurée est comparée avec celle de la table de calibration. Si les chiffres concordent, le système peut être installé dans la chambre cryostat de l'appareil. La chambre est pompée jusqu'à atteindre une pression interne de 1×10^{-6} Torr avant d'être refroidie.

3.10 Premier modèle physique pour simuler l'EMCR.

Le modèle physique présenté ici décrit la variation en température mesurée par un thermomètre collé sur un cristal anisotrope qui présente un EMCR important lors de sa rotation sous un champ magnétique appliqué. La solution du système d'équations est inspirée de la mesure de la chaleur spécifique par la méthode de relaxation semi-adiabatique [62–65], comme schématisée dans la figure 3.27.

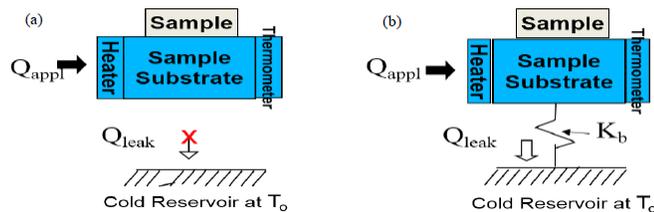


FIGURE 3.27 Schéma d'un modèle de fuite thermique au premier ordre pour la chaleur spécifique [62]. L'image (a) représente un cas adiabatique parfait et (b) un cas avec une fuite thermique. Ici, il est supposé que l'échantillon (*sample*) a la même température que la plateforme (*sample substrate*).

Traditionnellement, dans un tel système, la puissance est injectée via une source de chaleur (un élément chauffant résistif, le *heater* dans la figure 3.27) en contact avec une plateforme (le *sample substrate*). Cette puissance est exprimée comme $P = RI^2$ et est variée dans le temps. Également, la température est mesurée avec un thermomètre supposé en contact parfait avec l'échantillon. L'équation qui décrit un tel système thermique avec une fuite est (pour le cas sans fuite, voir la section A.3) :

$$C \frac{dT}{dt} = P(t) - K_b(T - T_0) \quad (3.2)$$

où C est la capacité calorifique, $P(t)$ la puissance thermique injectée dans le système par l'élément chauffant, K_b la conductance thermique et T_0 la température du bain thermique. Dans l'équation 3.2, la variation en température dT/dt est fortement dépendante de la puissance injectée par l'élément chauffant ainsi que les fuites de chaleur du système vers le bain thermique, qui sont proportionnelles à la conductance thermique K_b . Dans le cas du montage de mesure directe de l'EMCR présenté précédemment, l'échantillon joue le rôle du substrat ainsi que de la source de chaleur de la situation précédente. Dans ce cas, c'est le mouvement de rotation de l'échantillon sous un champ magnétique qui "génère la puissance" et la fuite thermique se produit via le filet de nylon. Ce scénario est schématisé dans la figure 3.28. En pratique, aucune puissance n'est réellement appliquée. C'est en fait le changement d'entropie magnétique (et de chaleur spécifique correspondant) qui fait office

de "source de puissance" (voir plus bas).

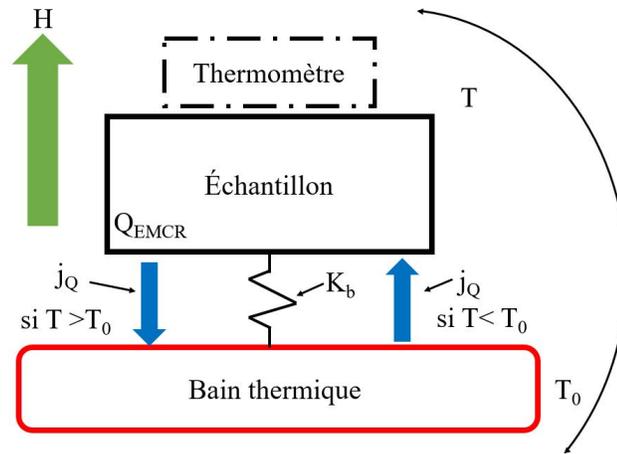


FIGURE 3.28 Schéma d'un modèle de fuite thermique au premier ordre pour l'EMC et l'EMCR. Ici, il est supposé que le thermomètre ainsi que l'échantillon ont la même température T et que le bain thermique est à une température T_0 .

L'équation 3.2 demeure partiellement valide pour cette situation. Puisque la température de l'échantillon (T) augmente au-dessus ou diminue au-dessous de celle du bain thermique (T_0) lors de la rotation de l'échantillon, le sens du courant thermique j_q (le terme $-K_b(T - T_0)$) peut changer en fonction de la différence des températures. De plus, alors que la puissance appliquée est une constante dans le temps pour l'expérience de chaleur spécifique, aucune puissance externe n'est appliquée pour le prototype de mesure directe de l'EMCR présenté. Dans ce cas, et comme mentionné dans l'annexe A.3.2, l'équation 3.2 devient

$$C \frac{dT}{dt} = -K_b(T - T_0), \quad (3.3)$$

où C est la capacité calorifique totale du système, ce qui inclut la capacité calorifique des vibrations du réseau cristallin C_L et celle d'origine magnétique C_M . Tel que démontré dans la section A.3.2, cette reformulation de C permet d'écrire l'équation 3.3 comme :

$$C_L \frac{dT}{dt} = -T \frac{dS_M}{dt} - K_b(T - T_0). \quad (3.4)$$

Ici, le changement en température ne dépend que de la variation dans le temps de l'entropie magnétique lors de la rotation du cristal dans le champ magnétique.

En supposant de faibles variations de la température au cours de la rotation, il peut être aussi supposé que C_L et K_b sont des constantes dans l'équation 3.4. Également, la variation de l'entropie magnétique au cours de la rotation peut être simplifiée dans un modèle du

premier ordre en émettant l'hypothèse que S_M ait une dépendance linéaire avec l'angle de rotation, menant à :

$$\frac{dS_M}{dt} \sim \frac{\partial S_M}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dt} \simeq \frac{\partial S_M}{\partial \theta} \omega, \quad (3.5)$$

où la vitesse de rotation est supposée constante, ce qui est réalisable expérimentalement. Ceci mène ensuite à

$$C_L \frac{dT}{dt} = -\omega T \underbrace{\frac{\partial S_M}{\partial \theta(t)}}_{P(t)} - K_b(T - T_0). \quad (3.6)$$

Dans ce cas, lors de la résolution de l'équation, le terme agissant comme une puissance devient rapidement problématique. Toutefois, en première approximation et pour des incréments infinitésimaux d'angle, il est possible de supposer $\partial S_M / \partial \theta$ comme étant une constante⁵. En suivant les étapes mathématiques de la section A.3.2, il est possible d'obtenir la solution suivante :

$$T(t) = \left(T_E - \frac{T_0}{1 + \Xi} \right) e^{-t/\tau_{EMCR}} + \frac{T_0}{1 + \Xi}, \quad (3.7)$$

où T_E est la température initiale avant la rotation du cristal (qui n'est pas nécessairement T_0) et où Ξ est le coefficient de changement thermique et est défini comme étant

$$\Xi = m \frac{\omega}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta}. \quad (3.8)$$

Ici, m est la masse de l'échantillon et S_R est la portion de l'entropie magnétique affectée par la rotation du cristal. Également, le temps de relaxation thermique est défini comme :

$$\tau_{EMCR} = \underbrace{\frac{mc_v}{K_b}}_{\tau \text{ commun}} \frac{1}{(1 + \Xi)}, \quad (3.9)$$

où c_v est la chaleur spécifique par unité de masse de l'échantillon. Bien que τ_{EMCR} présente la somme $1 + \Xi$, le fait que le signe de Ξ change en fonction du sens de rotation du cristal et de la grandeur de $\partial S_R / \partial \theta$ suggère que le changement en température observé ne sera pas le même dépendamment de la vitesse angulaire de l'échantillon et de la grandeur de $-\Delta S_R$. Selon ce modèle, les principaux facteurs qui déterminent la grandeur du changement en température du cristal sont d'abord la masse de l'échantillon (donne des limites au pouvoir

5. Ce qui n'est pas le cas exactement.

thermique de l'échantillon), la conductance thermique du système K_b , la grandeur de $-\Delta S_R$ en fonction de l'orientation du cristal et de sa dérivée ($\partial S_R / \partial \theta$), l'orientation initiale du cristal dans le champ magnétique (dicte le changement du premier mouvement), l'amplitude du mouvement (influence le temps de rotation et la grandeur de $-\Delta S_R$ sollicitée) et la vitesse de rotation du cristal sous un champ magnétique (influence τ_{EMCR} et donc l'amplitude du changement).

Un premier exemple d'une simulation avec ce modèle du premier ordre d'un mouvement menant au refroidissement suivi d'un mouvement menant au réchauffement, ce qui constitue un cycle complet, est présenté dans la figure 3.29. Cette simulation est effectuée en utilisant des valeurs numériques réalistes des différents paramètres discutés plus haut. Il y est présenté une rotation sous un champ magnétique de 5T appliqué initialement selon l'axe facile du cristal, qui fait une rotation de 0° à 90° en 8 secondes, allouant ensuite 120 secondes pour permettre un retour à l'équilibre pour ensuite faire le mouvement contraire à la même vitesse angulaire suivi d'un temps d'attente de même durée.

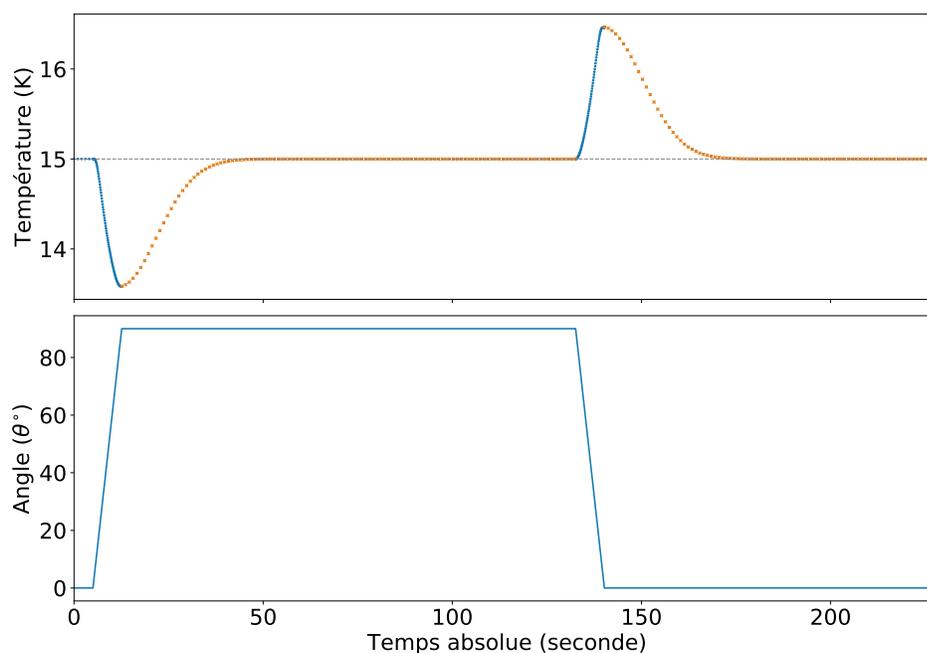


FIGURE 3.29 (Haut) Simulation d'un mouvement menant à un refroidissement suivi d'un réchauffement pour le $TmMnO_3$ sous un champ magnétique de 5T et une température initiale de 15K. L'asymétrie est perceptible dans le comportement en température lors du refroidissement et du réchauffement. (Bas) Les mouvements ont une amplitude de 90° et l'orientation initiale (à $t = 0$) du cristal est selon l'axe facile.

La grandeur de ΔT_R simulée ici est d'environ 1.4K et ce pour un mouvement menant à un refroidissement ou un réchauffement. Le comportement exponentiel observé, principalement lors du processus de retour à l'équilibre, semble tendre vers le comportement attendu selon l'équation 3.7.

Enfin, si le contact thermique entre l'échantillon et le thermomètre est mauvais (ce dernier avait été supposé parfait jusqu'ici), ou s'il y a une conductance thermique faible entre des éléments du montage, ce modèle au premier ordre n'est plus suffisant pour décrire le comportement thermique du système. Il faudra alors utiliser un modèle du second ordre pour déterminer la température [62–66]. Également, l'hypothèse que $\partial S_R / \partial \theta$ est une constante n'est pas exacte (voir le chapitre 4). Une amélioration possible de la solution utilisant des approches par éléments finis ont été explorées brièvement et devra être raffinée afin de mieux comprendre les subtilités de cette approche.

En bref, dans ce chapitre, les différentes méthodes de caractérisation des cristaux, soit la DRX, les mesures magnétiques, la chaleur spécifique et la calibration des thermomètres résistifs ont été passées en revue. Ensuite, les montages expérimentaux permettant la mesure directe de l'EMCR ont été discutés et un schéma du prototype du montage a été présenté. Enfin, un premier modèle physique développé a été présenté. Il est désormais possible de continuer avec les résultats des mesures de caractérisation des échantillons.

Résultats des mesures préparatoires

Dans ce chapitre, les résultats des mesures de caractérisation des cristaux sont présentés. D'abord, les spectres de la diffraction des rayons X sont présentés et analysés, suivis par les mesures magnétiques des deux cristaux. Le tout est suivi par les calculs de $-\Delta S_M$ et de $-\Delta S_R$ pour être conclus par les mesures de chaleur spécifique.

4.1 Études structurale avec DRX

4.1.1 Cristal de HoMn_2O_5

Une étude DRX du cristal de HoMn_2O_5 d'une masse de 1.5mg a été tentée afin de définir la direction des axes cristallins. Toutefois, en raison de sa taille et de sa forme, l'étude DRX n'a pas été concluante. Elle a été remplacée par les données tirées de la littérature [6] et une étude magnétique, présentée dans la section 4.2.1, qui a permis de déterminer approximativement les axes magnétiques du cristal dont l'orientation des axes facile et difficile est présentée dans la figure 4.1.

Un axe intermédiaire perpendiculaire à la surface du cristal a également été observé. Selon [5], pour le HoMn_2O_5 , les axes facile, intermédiaire et difficile devraient correspondre aux axes cristallins b, a et c respectivement, ce qu'il n'a pas été possible de vérifier en l'absence de DRX concluante. La perpendicularité des trois axes identifiés par mesures magnétiques tend à confirmer que la symétrie du cristal est bien orthorhombique.



FIGURE 4.1 Photographies de l'orientation des axes magnétiques du cristal de HoMn_2O_5 . À gauche, l'axe facile (selon \vec{b}) et à droite, l'axe difficile (selon \vec{c}). Une mesure magnétique supplémentaire selon l'axe intermédiaire (\vec{a}) et perpendiculaire aux à ces deux axes, a également été effectuée.

4.1.2 Cristal TmMnO_3

Pour ce qui est du cristal de TmMnO_3 qui est d'une masse de 10mg, sa grande taille a permis de faire plusieurs spectres de DRX pour différentes orientations cristallines. L'alignement de la surface du cristal a été effectué avec plusieurs balayages $\theta - 2\theta$. Une fois la surface du cristal alignée, un dernier balayage $\theta - 2\theta$, comme celui de la figure 4.2, démontre que l'axe \vec{c} est normal à la surface du cristal (voir la photographie de la figure 4.3).

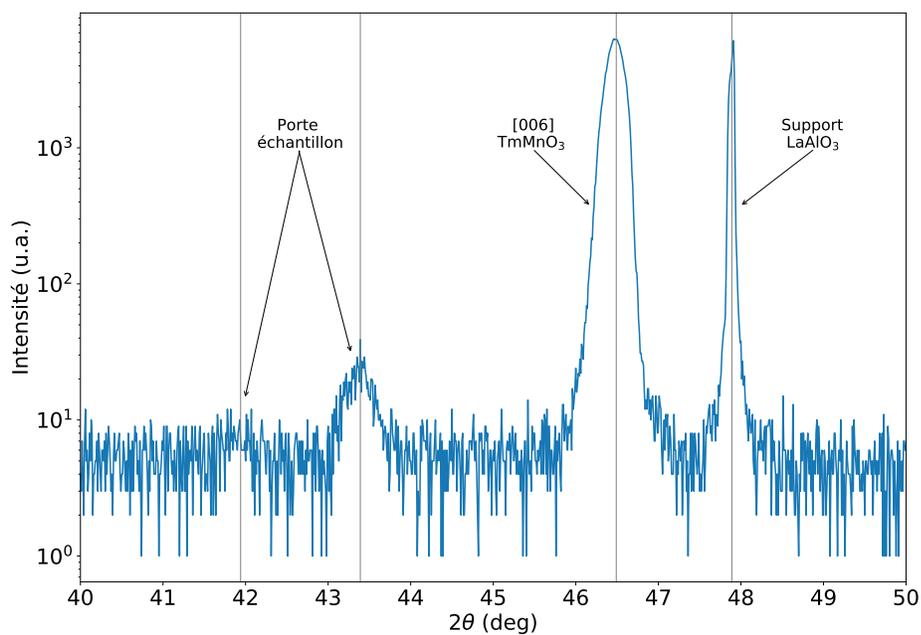


FIGURE 4.2 Spectre θ - 2θ du TmMnO_3 pour le pic [006].

Le pic de diffraction indexé aux indices de Miller [006] permet d'évaluer le paramètre

$c = 11.37\text{\AA}$, ce qui est en accord avec la littérature [1]. Également, la largeur du pic indique que l'échantillon ne contient que peu d'imperfection de réseau. De plus, les spectres $\theta - \omega$ permettent l'identification de la direction des axes cristallins en plan. L'orientation de la projection dans l'espace réciproque du pic [118] est schématisée dans la figure 4.3.

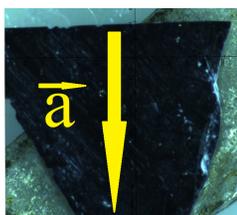


FIGURE 4.3 Photographie de l'orientation du cristal de TmMnO_3 . La flèche jaune est la projection en plan du vecteur du réseau réciproque perpendiculaire à la famille de plans d'atomes [118]. Cette direction est aussi l'axe \bar{a} pour la symétrie hexagonale.

Selon la littérature [1,48], ce cristal devrait présenter une symétrie hexagonale, ce qui peut être vérifié à l'aide d'un balayage en ϕ (*phi scan*), comme dans la figure 4.4. En fixant les axes θ et ω pour la source et le détecteur respectivement, le pic [118] peut être observé. Si la symétrie du cristal de TmMnO_3 est bien hexagonale, il est attendu que le pic de diffraction [118] soit présent à des intervalles en ϕ de 60° [1,7,48,51].

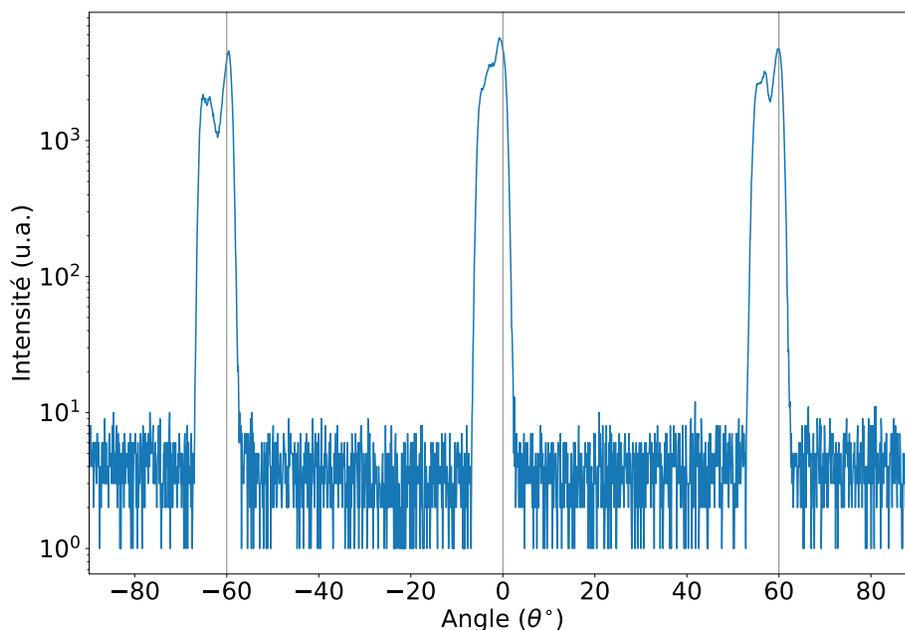


FIGURE 4.4 Balayage en ϕ du TmMnO_3 pour le pic [118] afin de vérifier la symétrie hexagonale.

Le pic [118] permet également de définir la direction de l'axe \vec{a} directement pour la symétrie hexagonale. La figure 4.3 montre la projection dans le plan ab du vecteur du réseau réciproque perpendiculaire à la famille de plans définie pour les indices de Miller [118]. Pour la symétrie hexagonale, cette projection est parallèle à l'axe \vec{a} . Il est possible de vérifier cette interprétation en étudiant le pic [108] plutôt que le pic [118] en utilisant les bonnes valeurs de θ et ω . La figure 4.5 montre le balayage en ϕ pour le même cristal où les pics de diffraction sont décalés de 30° par rapport à la figure 4.4, ce qui confirme à nouveau l'orientation de l'axe \vec{a} .

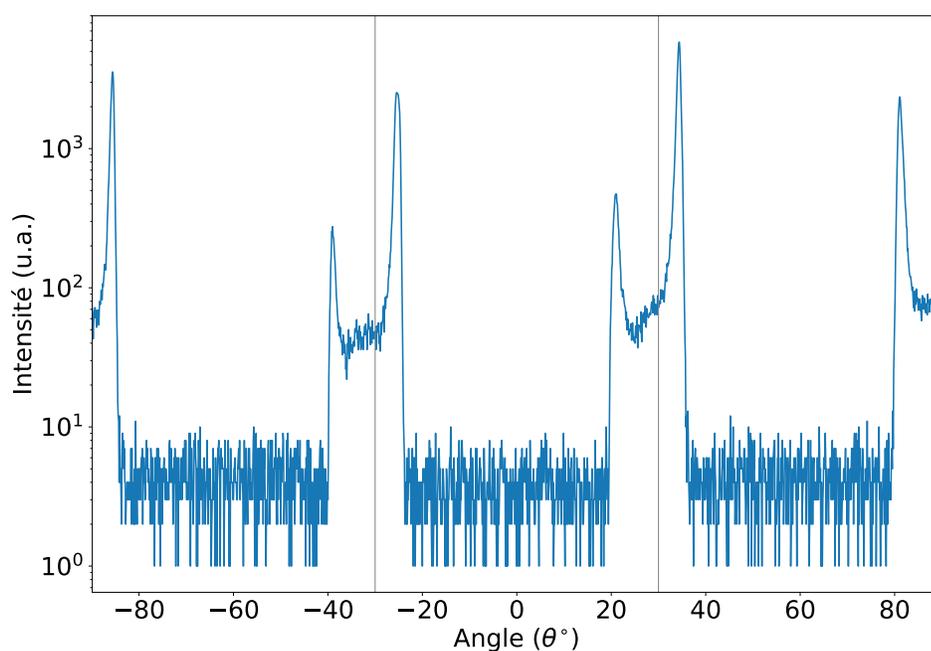


FIGURE 4.5 Balayage en ϕ du TmMnO_3 pour le pic [108] afin de vérifier la symétrie hexagonale. La structure en double pic est un artéfact de la mesure utilisant une fente de longueur et de largeur finies.

Sur la base de ces axes définis par DRX, il est possible d'identifier les axes magnétiques (facile, difficile et intermédiaire) et de les comparer aux résultats de la littérature.

4.1.3 Caractéristiques des cristaux

Les mesures DRX ont permis de déterminer les grandeurs caractéristiques des échantillons, ce qui est présenté dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 Caractéristiques structurales des cristaux étudiés.

Cristal	Masse (mg)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Symétrie
HoMn ₂ O ₅ (de Balli <i>et al.</i>)	8.32	N/A	N/A	N/A	Orthorhombique
HoMn ₂ O ₅ (étudié) [6]	1.5	7.26	8.47	5.67	Orthorhombique
TmMnO ₃	10	6.08	6.08	11.37	Hexagonal

4.2 Isothermes

4.2.1 Cristal de HoMn₂O₅

Les mesures du HoMn₂O₅ de cette section sont comparées avec les données de M. Balli [4], présentées dans l'annexe B, puis utilisées pour calculer, à titre d'exemple, $-\Delta S_R$.

Pour faire suite aux travaux précédents [4,5], un fragment du cristal HoMn₂O₅ de M. Balli [4] a été étudié. Les axes faciles et difficile ont été identifiés en variant l'angle du champ magnétique dans le plan *bc* du cristal lors de plusieurs essais. La figure 4.6 présente trois courbes de l'aimantation en fonction de la température du HoMn₂O₅ pour différentes orientations du cristal sous un champ magnétique de 0.05T, représentant le résultat final suite aux nombreux essais.

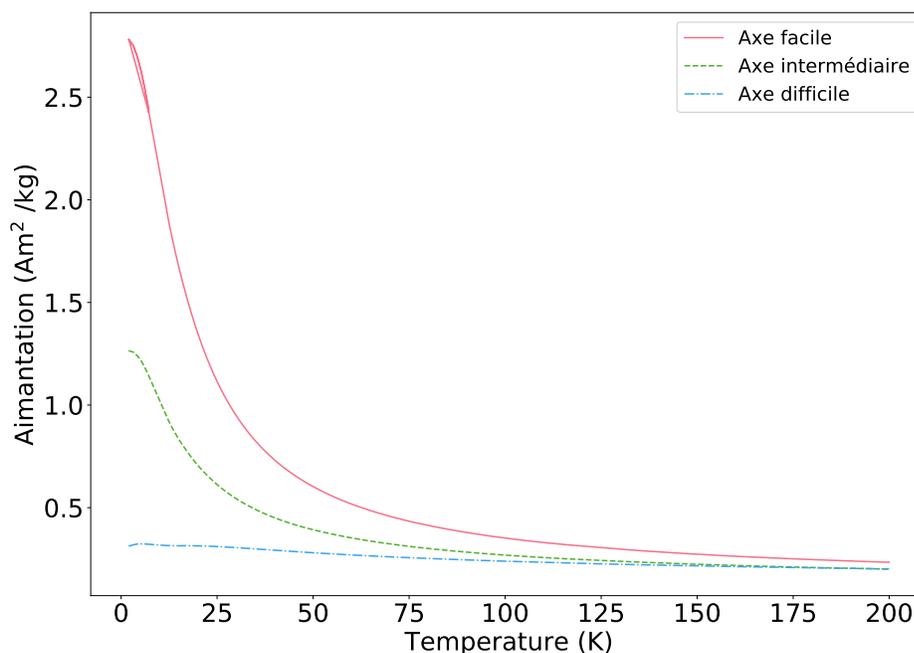


FIGURE 4.6 Courbe de l'aimantation en fonction de la température du HoMn_2O_5 sous un champ magnétique de 0.05T pour trois orientations du cristal sous le champ magnétique. La courbe de 0° représente l'alignement de l'axe facile avec le champ magnétique, et la courbe à 90° l'alignement de l'axe difficile avec le champ.

Les courbes isothermes du cristal sont présentées dans la figure 4.7.

L'orientation des axes magnétiques, définie grâce aux mesures d'aimantations en fonction de la température réalisées précédemment, est confirmée en comparant la grandeur de l'aimantation de ces trois orientations. Les résultats obtenus sont similaires en forme et en ordre de grandeur à ceux des travaux antérieurs [4–6, 17, 48], mais avec des valeurs légèrement plus élevées pour les courbes selon l'axe facile. Cette différence peut être attribuée à un alignement plus juste de l'axe facile magnétique de cet échantillon avec le champ magnétique.

Lorsque l'orientation du champ magnétique passe de l'axe facile à l'axe difficile, l'aimantation mesurée chute d'environ 75%, ce qui témoigne d'une grande anisotropie. Toutefois, dans les deux cas, pour une température de 2K et un champ magnétique de 7T, la valeur de l'aimantation mesurée selon l'axe facile ($137.4\text{Am}^2/\text{kg}$ dans cette recherche et $124\text{Am}^2/\text{kg}$ dans la littérature) diffère de la valeur attendue pour un alignement complet (saturation) des moments magnétiques ($280\text{Am}^2/\text{kg}$)¹ [4].

1. Cette valeur est attendu si tous les moments magnétiques s'alignent avec \vec{H} . Dans le cadre de cette recherche, le fait que cette valeur ne soit pas atteinte indique que les interactions AF Mn-Mn dominent.

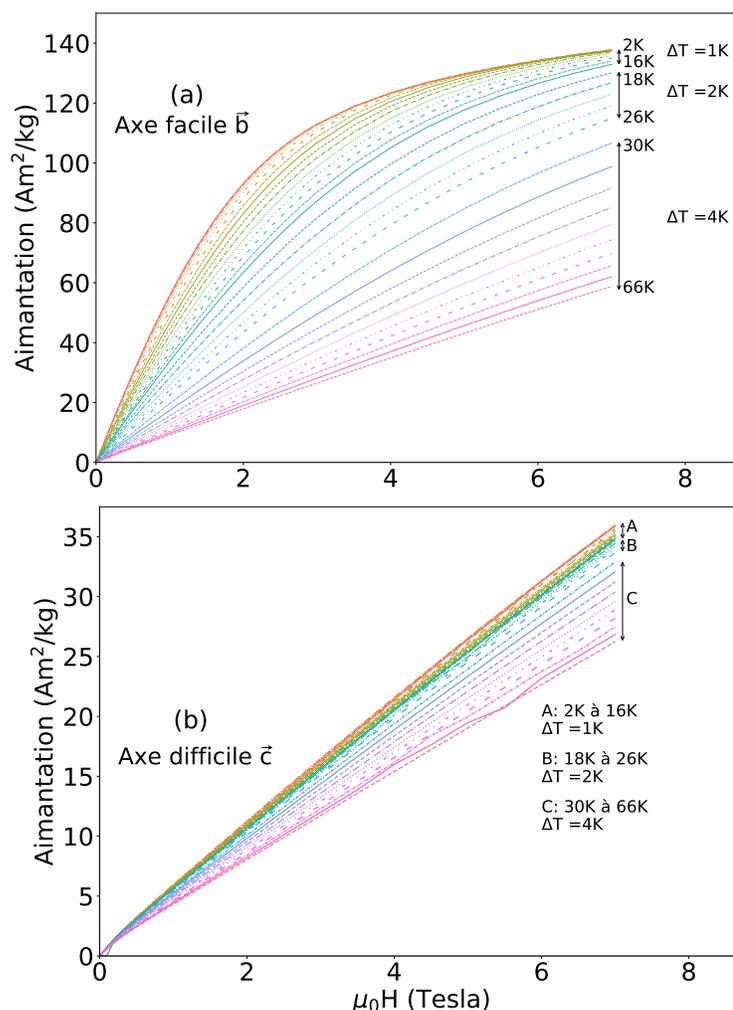


FIGURE 4.7 Courbes isothermes pour des températures variant de 2K à 66K du HoMn_2O_5 avec le champ magnétique variant de 0T à 7T selon (a) l'axe facile et (b) l'axe difficile.

À partir de ces isothermes, le changement d'entropie isotherme du monocristal HoMn_2O_5 peut être calculé à l'aide de la relation de Maxwell de l'équation 1.2. Puisque le HoMn_2O_5 ne présente pas d'hystérésis [4], l'effet magnéto-calorique est réversible et il est donc possible de calculer la variation d'entropie du HoMn_2O_5 de façon exacte [18–20,48]. La variation de l'entropie pour les axes facile et difficile est présentée dans la figure 4.8.

La grande anisotropie magnétique du cristal est à nouveau bien visible dans la figure 4.8. À titre d'exemple, pour une température de 11.5K et un champ magnétique de 5T, la variation de $-\Delta S_M$ pour l'axe facile (11.05J/kg K) est environ 33.2 fois plus élevée que pour l'axe difficile (0.33J/kgK), ce qui est similaire à la littérature [4]. Cette comparaison des

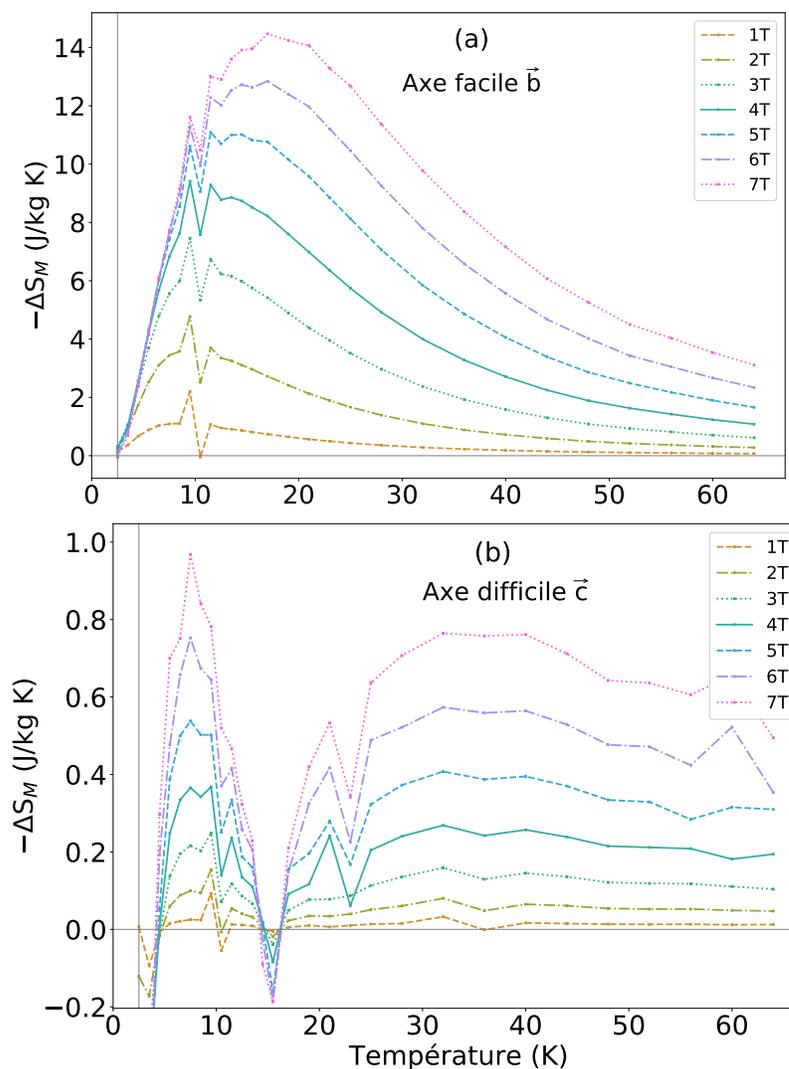


FIGURE 4.8 Variation de l'entropie en fonction de la température du HoMn_2O_5 pour des variations de champ magnétique appliqué de 0T à 7T selon (a) l'axe facile et (b) l'axe difficile.

valeurs maximales atteintes est faite afin de vérifier la justesse des calculs numériques en comparant les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Malgré cela, les courbes ont des valeurs qui diffèrent quelque peu de la littérature en plus de présenter deux anomalies. En ce qui concerne premièrement la grandeur de $-\Delta S_M$ selon l'axe facile, la différence avec la littérature est attribuée à un alignement plus juste de l'axe facile avec le champ magnétique, expliquant les valeurs légèrement plus élevées. Il en irait de même pour l'axe difficile, expliquant des valeurs légèrement plus faibles. Toutefois, en l'absence de mesures de diffraction concluantes, il est difficile de vérifier cet argument davantage. L'utilisation éventuelle de la

spectroscopie micro-Raman pourrait permettre de résoudre cet aspect lorsque la DRX n'est pas possible en raison de la morphologie de certains monocristaux comme l'échantillon de HoMn_2O_5 de cette étude. Les anomalies, observées sous 25K, autour de 10K et 25K et présentes dans les figures 4.8(a) et 4.8(b), peuvent être attribuées à une extrême sensibilité des mesures de $-\Delta S_M$ à la thermométrie utilisée. Une seconde hypothèse avancée attribue ces anomalies à un mouvement du cristal dans le montage suite au dégel de la graisse Apiezon, mais cette dernière est peu probable en raison de la température de solidification de la graisse (autour de 200K) comparativement aux températures étudiées. Finalement, selon l'axe difficile, un large maximum de $-\Delta S_M$ vs T autour de 35K est présent. Sa présence coïncide avec la transition ferroélectrique [49, 67] autour de 40K qui pourrait donc aussi être engendrée par le comportement multiferroïque dans ces matériaux se couplant à une transition de la structure magnétique [4, 5]. Donc, une partie de l'entropie observée provient du réseau, mais engendrerait un impact sur l'entropie magnétique S_M .

Enfin, avec $-\Delta S_M$ selon les deux axes, il est possible de calculer $-\Delta S_R$ en fonction de la température, et ce pour différentes amplitudes de mouvement plutôt que différentes grandeurs de champ magnétique. Ceci est fait à partir des courbes isothermes des axes facile (figure 4.7(a)) et difficile (figure 4.7(b)) du cristal ainsi que de l'équation suivante (voir la section A.2 pour les calculs) :

$$\|\mathbf{M}\| = \sqrt{\chi_{xx}^2 \sin^2 \theta + \chi_{yy}^2 \cos^2 \theta} H, \quad (4.1)$$

avec laquelle les courbes isothermes pour différentes orientations θ sont simulées. Pour ce faire, la susceptibilité magnétique pour les axes faciles et difficile doit être calculée. Les résultats sont présentés dans la figure 4.9.

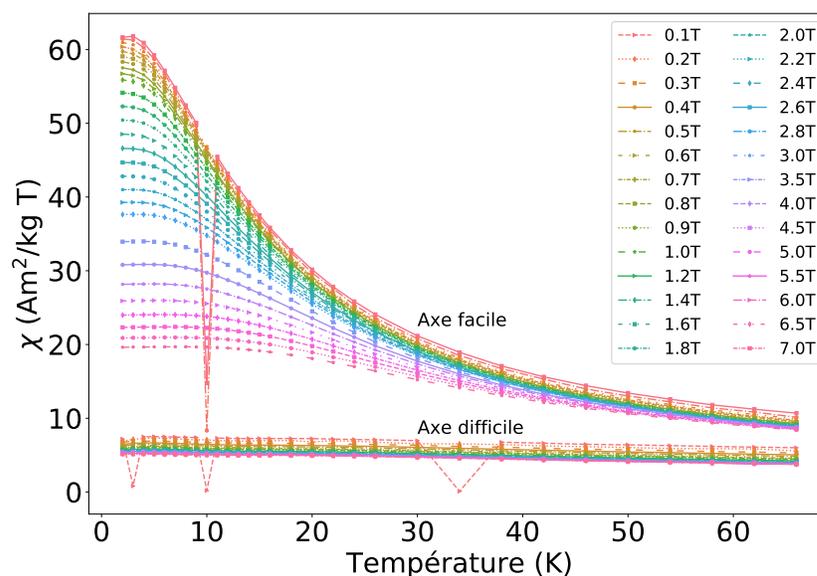


FIGURE 4.9 Susceptibilité magnétique du HoMn_2O_5 pour des champs magnétiques variant de 0.1T à 7T orientés selon l'axe facile et difficile.

Les valeurs obtenues concordent avec la littérature [4,6]. Avec cela, et avec l'approximation que le champ magnétique est suffisamment faible pour que le cristal soit loin de la saturation magnétique, il est possible de calculer l'aimantation du cristal en fonction de l'angle pour différents champs magnétiques et température donnée à l'aide de l'équation 4.1, comme dans la figure 4.10. De telles figures peuvent être générées pour chaque température où des isothermes ont été mesurées pour les axes facile et difficile.

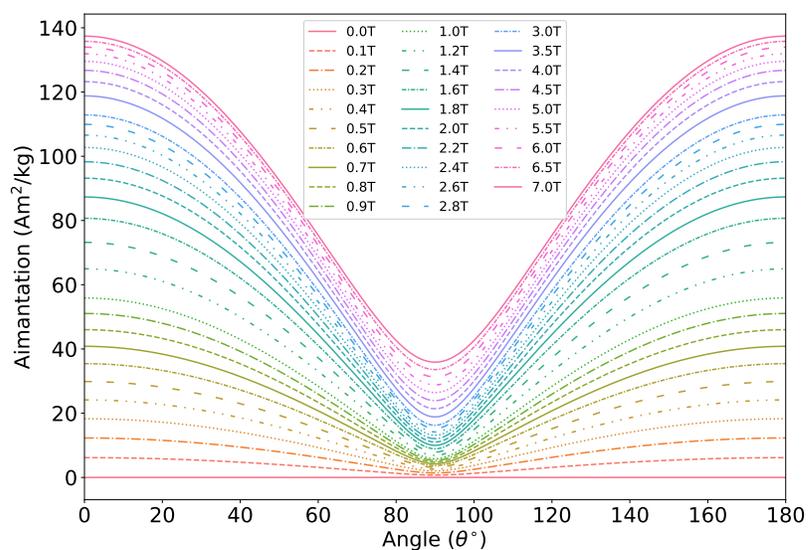


FIGURE 4.10 Aimantation selon l'angle de rotation du HoMn_2O_5 à une température de 2K pour différents champs magnétiques.

De ces courbes de M en fonction de θ , il est possible de calculer $-\Delta S_M$ en fonction de l'angle, comme dans la figure 4.11 et ce pour un champ magnétique de référence choisi de 5T. Ce champ est le même que celui qui sera utilisé pour la mesure directe de l'EMCR.

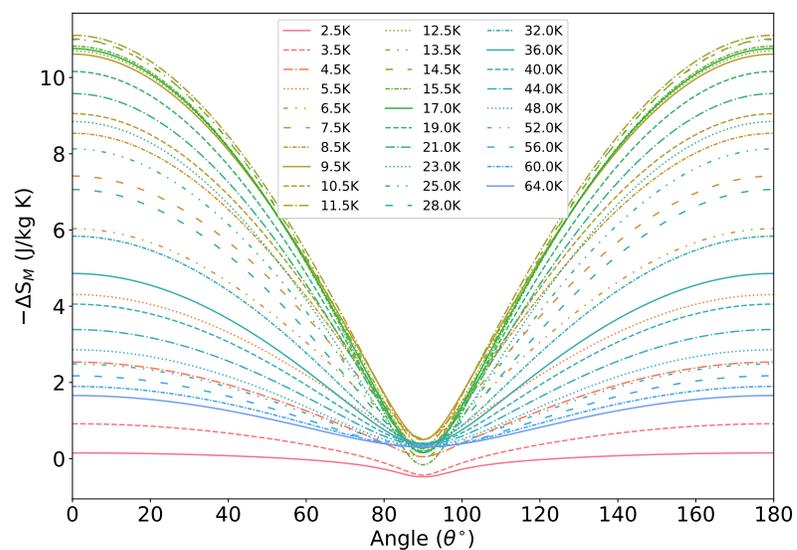


FIGURE 4.11 $-\Delta S_M$ en fonction de l'angle de rotation du HoMn_2O_5 à un champ magnétique de 5T pour une température variant de 2.5K à 64K.

Il est intéressant de noter la forme de $-\Delta S_M$ en fonction de l'angle. En effet, pour un champ magnétique donné, $-\Delta S_M$ ne suit pas une loi linéaire comme il avait été supposé dans la section 3.10 (voir l'obtention de l'équation 3.7 et la section A.3.2). Ce changement rapide près de l'axe difficile indique qu'une faible rotation du champ autour de l'axe difficile serait responsable de la majorité du changement de l'aimantation du cristal, de l'entropie magnétique et ultimement de sa température, résultant de l'effet magnétocalorique rotatif. Il sera possible de vérifier ceci de façon expérimentale dans le chapitre 5. En exemple, à 11.5K et sous un champ magnétique de 5T, pour un mouvement de 30° autour de 90° , $-\Delta S_M$ passe d'environ 0.5 J/kg K à environ 5.44 J/kg K, ce qui représente environ 50% de la variation maximale possible. Une autre façon de voir cela est avec la dérivée de $\partial S_M / \partial \theta$, telle que présentée dans la figure 4.12. Il est possible de remarquer que $\partial S_M / \partial \theta$ n'est pas une constante, notant au passage que le changement maximal se trouve à l'intérieur de 30° de l'axe difficile.

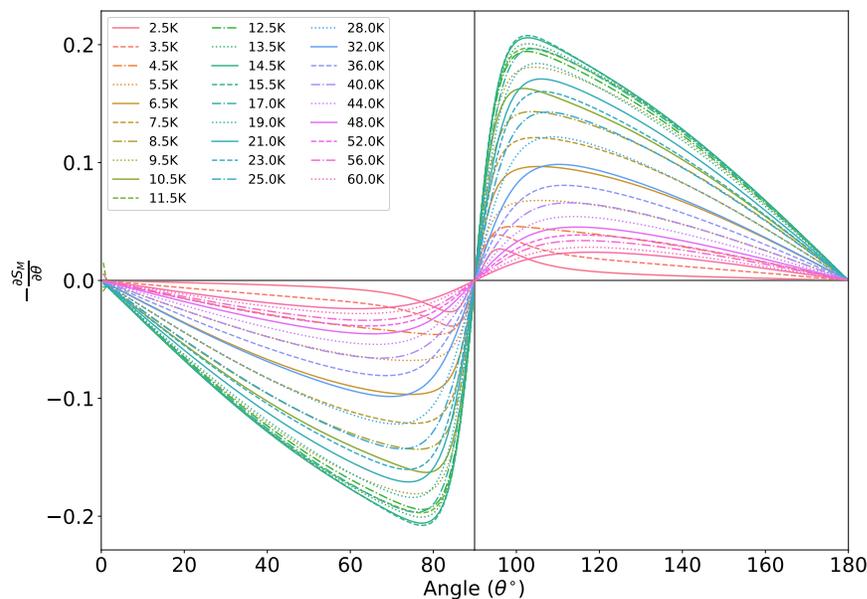


FIGURE 4.12 Dérivée de l'entropie selon l'angle de rotation du HoMn_2O_5 à un champ magnétique de 5T et plusieurs températures.

Dans ce sens, afin de maximiser le rendement énergétique d'un prototype de réfrigérateur éventuel, ces résultats suggèrent qu'un mouvement court autour de l'axe difficile serait plus intéressant que de faire de grandes rotations du cristal sous un champ magnétique puisque la majorité du changement devrait se produire dans une plage d'environ 30° à 50° de l'axe difficile.

Dans les deux cas, $-\Delta S_R$ et $-\Delta S_M$ (selon l'axe facile) devraient être similaires en forme

et en grandeur compte tenu de la forte anisotropie. Le tout est présenté dans la figure 4.13.

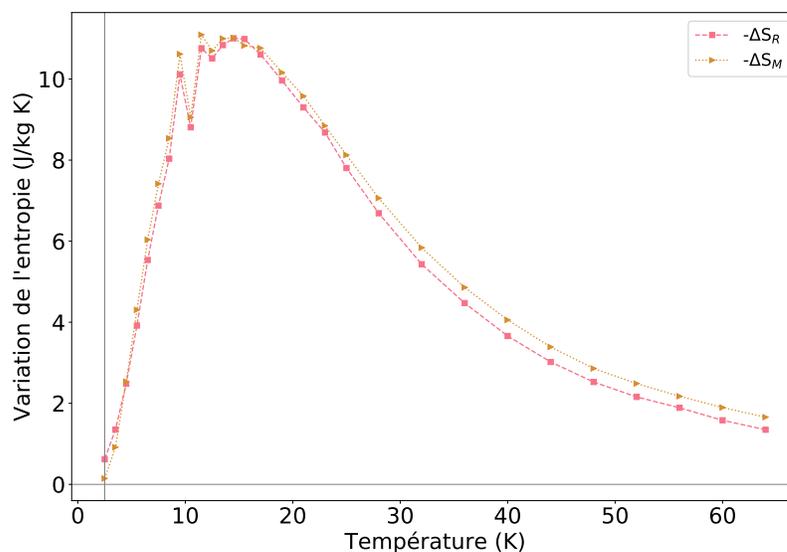


FIGURE 4.13 Comparaison de la variation de l'entropie ($-\Delta S_M$ et $-\Delta S_R$) selon la température du HoMn_2O_5 à un champ magnétique de 5T pour un mouvement de 90° .

Comme attendu, $-\Delta S_R$ est pratiquement une copie de $-\Delta S_M$ selon l'axe facile, mais qui tend à diverger loin de T_c (environ 17K). De plus, à amplitude de mouvement égale, les mesures ont des valeurs supérieures à celles de la littérature [4]. Cette différence notable est attribuée à un meilleur alignement du cristal. En effet, puisque c'est l'alignement magnétique qui est utilisé pour orienter l'échantillon dans le champ, il est possible que le monocristal voit son aimantation atteindre une valeur plus élevée que s'il était aligné selon un axe cristallin. Le ΔT_R attendu pour un mouvement de 90° est d'environ 5K pour un champ magnétique de 5T selon la littérature [4,48].

4.2.2 Cristal de TmMnO_3

Avec les mesures DRX, trois axes cristallins ont été identifiés. Le premier étant perpendiculaire à la surface du cristal et les deux autres dans le plan ab du cristal. Pour déterminer l'axe facile et difficile, il est possible de ne mesurer que quelques courbes isothermes à faible température. Quelques courbes de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour quelques températures selon les axes définis avec la DRX (section 4.1.2) sont présentées dans la figure 4.14.

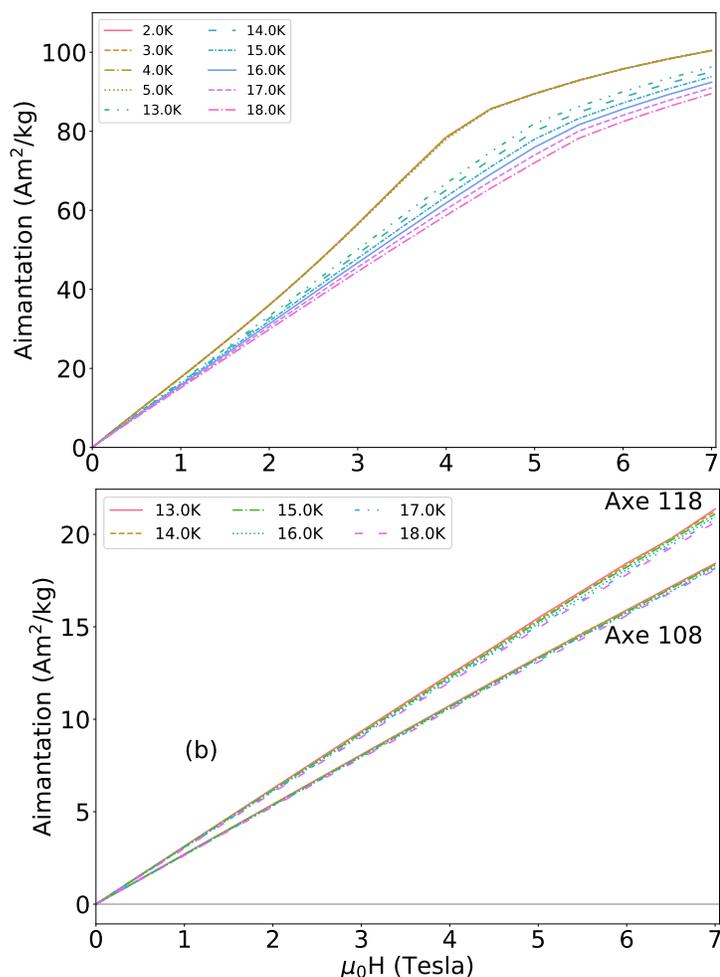


FIGURE 4.14 Courbes isothermes pour quelques températures du TmMnO₃ avec le champ magnétique variant de 0T à 7T selon (a) l'axe c [001] et (b) les axes [118] et [108] afin de déterminer l'axe facile et l'axe difficile du cristal.

La grande différence dans la grandeur de l'aimantation pour un même champ magnétique témoigne de la grande anisotropie magnétique du cristal. De ces résultats, il est possible de conclure que l'axe facile cristallin est bien l'axe c du cristal et que l'axe difficile cristallin est suivant la projection de l'axe [108] dans le plan. Avec les axes définis, les courbes isothermes pour une température variant de 2K à 82K ont été mesurées. Les résultats sont présentés dans la figure 4.15.

Il est bon de souligner que le changement drastique autour de 3.5T, plus évident aux plus basses températures, est attribué à une réorientation des spins des sous-réseaux de Mn³⁺ [1]. Les données obtenues sont similaires en ordre de grandeur et en comportement à celles de travaux antérieurs [1,7]. Également, lorsque l'orientation du champ magnétique

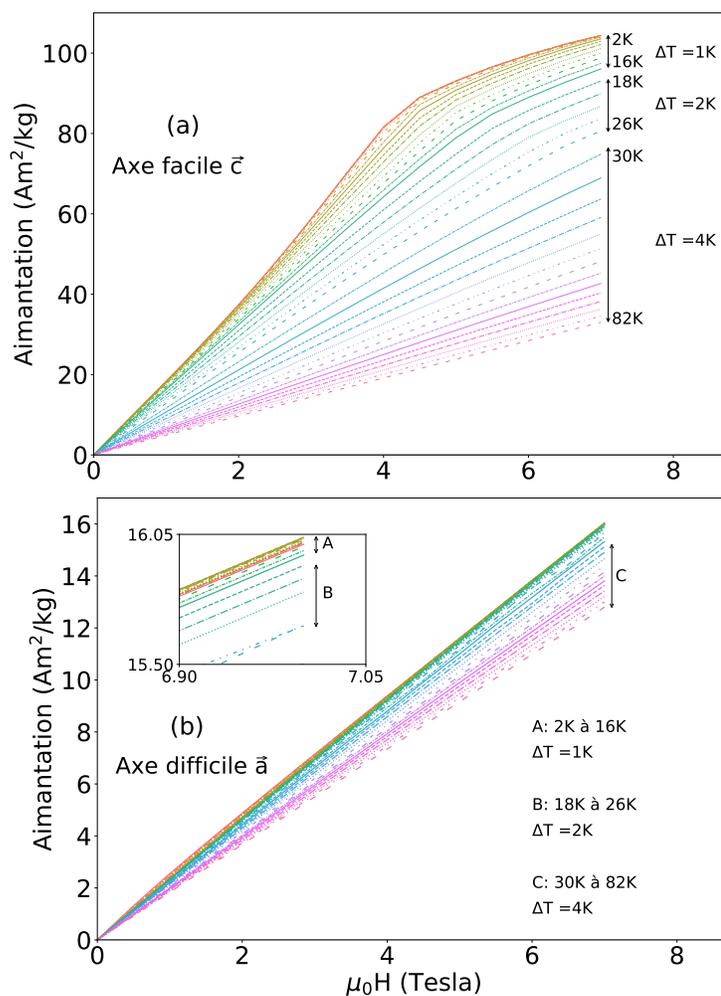


FIGURE 4.15 Courbes isothermes pour des températures variant de 2K à 82K du TmMnO_3 avec le champ magnétique variant de 0T à 7T selon (a) l'axe facile et (b) l'axe difficile.

passé de l'axe facile à l'axe difficile, l'aimantation mesurée chute d'environ 84.5%, ce qui indique une très grande anisotropie dans le cristal comme attendu.

Le changement d'entropie isotherme du monocristal TmMnO_3 est calculé avec les données de la figure 4.15 en utilisant la relation de Maxwell à l'équation 1.2. Le monocristal TmMnO_3 présente une faible hystérésis [7]. Il est donc possible de considérer l'aimantation comme réversible. Ainsi, il est possible de calculer la variation d'entropie du TmMnO_3 de façon exacte [18–20]. La variation de l'entropie pour les axes facile et difficile est présentée dans la figure 4.16.

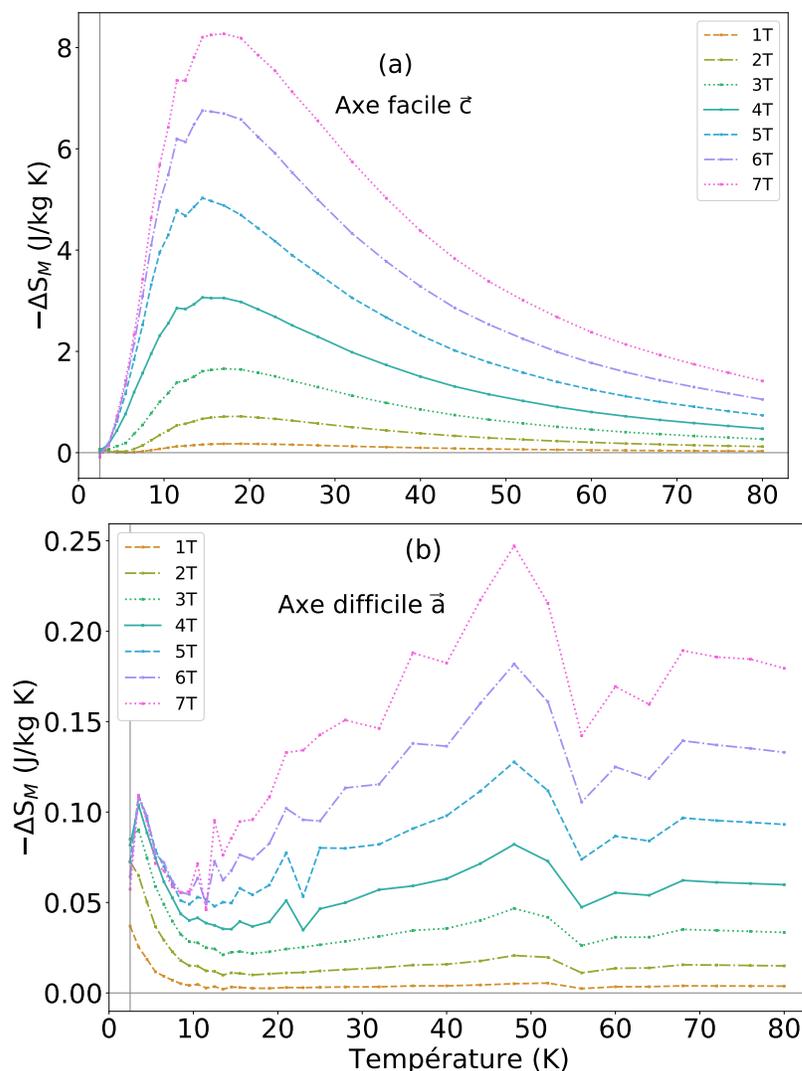


FIGURE 4.16 Variation de l'entropie en fonction de la température du TmMnO₃ avec le champ magnétique variant de 0T à 7T selon (a) l'axe facile et (b) l'axe difficile.

Comme pour les résultats précédents pour le HoMn₂O₅, les valeurs obtenues diffèrent légèrement de la littérature [1,7,48] et présentent des anomalies aux mêmes températures que pour le HoMn₂O₅. Cette observation tend à confirmer que les anomalies sont dues à la thermométrie et l'extrême sensibilité de l'EMC à ces problèmes de calibration plutôt qu'un mouvement de l'échantillon, comme proposé plus tôt. Quant au mauvais alignement possible du cristal dans le système de retenue, deux hypothèses sont proposées. Premièrement, un mauvais alignement physique du cristal dans le système de retenue. En second, il est possible que l'axe difficile magnétique ne soit pas selon un axe cristallin, mais légèrement en périphérie de ce dernier.

Ensuite, la susceptibilité magnétique est calculée et présentée dans la figure 4.17.

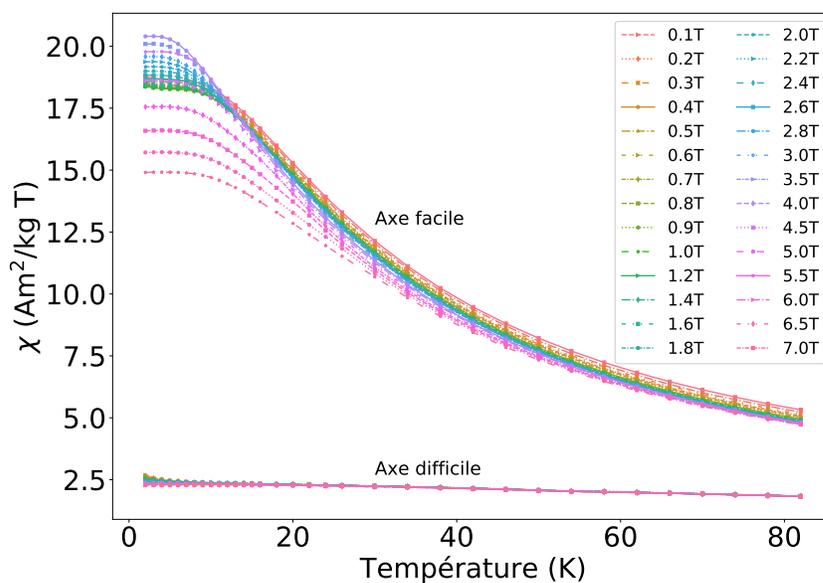


FIGURE 4.17 Susceptibilité magnétique du TmMnO_3 pour des champs magnétiques variant de 0.1T à 7T orientés selon l'axe facile et difficile

Les valeurs calculées sont en accord avec la littérature [1,8]. Combiné avec l'approximation que le champ magnétique est suffisamment faible pour que le cristal soit loin de la saturation magnétique, il est possible de calculer l'aimantation du cristal en fonction de l'angle pour différents champs magnétiques et chaque température, comme illustré dans la figure 4.18 pour des données provenant de mesures d'isothermes pour une température de 2K suivant les axes facile et difficile.

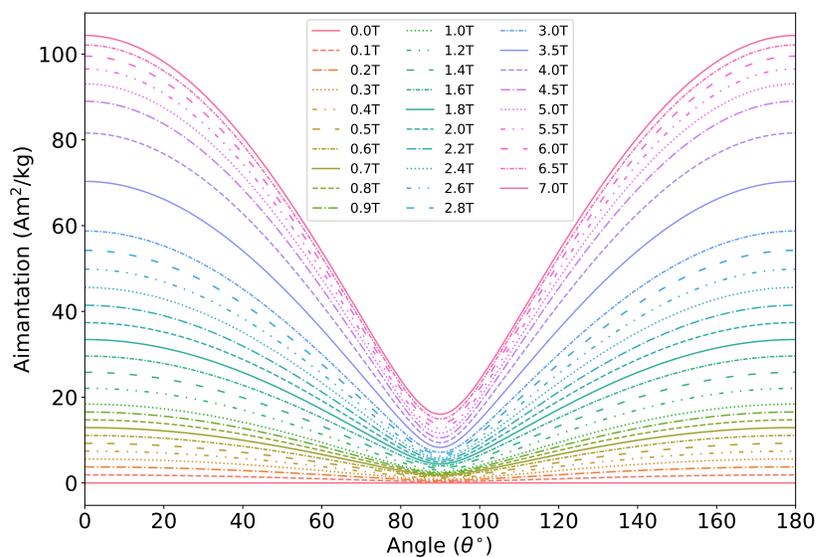


FIGURE 4.18 Aimantation selon l'angle de rotation du TmMnO_3 à une température de 2K pour différents champs magnétiques.

Avec ces données, il est possible de calculer $-\Delta S_M$ en fonction de l'angle, comme dans la figure 4.19 pour un champ magnétique choisi de 5T. Ce champ magnétique est celui qui sera utilisé pour les mesures du chapitre 5 afin d'assurer un changement de température suffisamment grand pour être perceptible, tout en évitant de trop grands couples magnétiques sur le cristal lors de la rotation et de ne pas saturer magnétiquement le cristal.

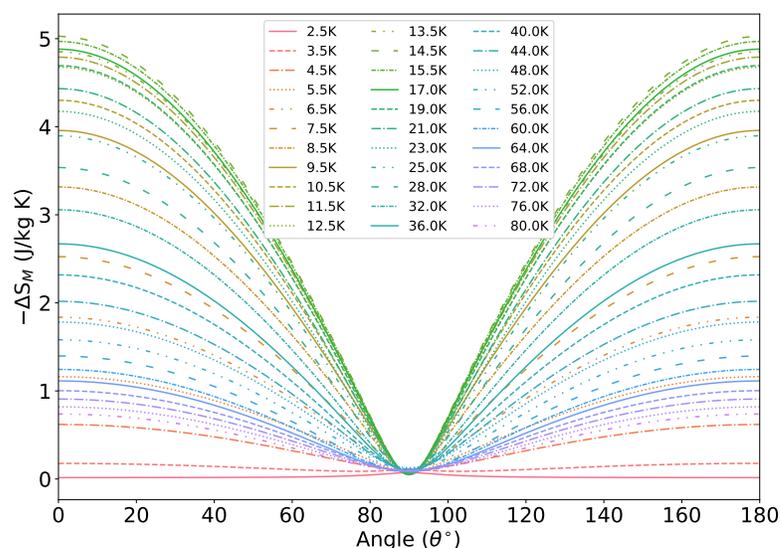


FIGURE 4.19 $-\Delta S_M$ en fonction de l'angle de rotation du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T pour une température variant de 2.5K à 80K.

Il est intéressant de noter la forme de $-\Delta S_M$ selon l'angle. En effet, pour un champ magnétique donnée, $-\Delta S_M$ ne suit pas une loi linéaire en fonction de l'angle. De nouveau, tout comme pour le HoMn_2O_5 , ce changement rapide près de l'axe difficile indique qu'un faible mouvement autour de cet axe serait responsable de la majorité du changement de l'aimantation du cristal, de son anisotropie magnétique et ultimement de sa température. En exemple, à 14.5K et sous un champ magnétique de 5T, pour un mouvement de 30° autour de 90° , la partie de l'entropie magnétique qui dépend de l'angle varie d'environ 0.05 J/kg K à 2.45 J/kg K, ce qui représente environ 51% de la variation maximale. De $-\Delta S_M$ en fonction de l'angle de la figure 4.19, il est possible de calculer numériquement $\partial S_M / \partial \theta$, présentée dans la figure 4.20.

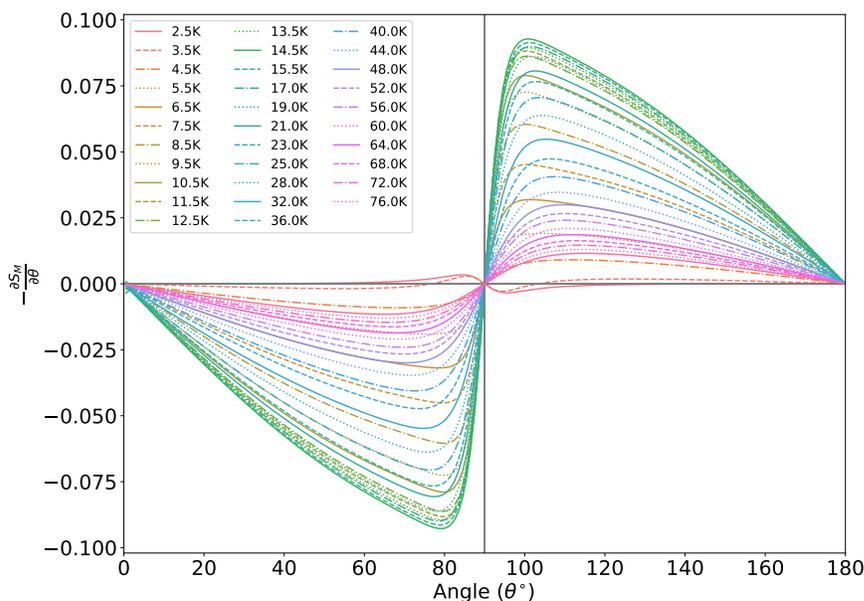


FIGURE 4.20 Dérivée de l'entropie selon l'angle de rotation du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T et plusieurs températures.

Encore une fois, tout comme pour le HoMn_2O_5 , cette dérivée n'est pas une constante comme proposé dans le modèle physique au premier ordre à la section 3.10. Cet écart pourrait avoir un impact significatif sur la modélisation juste de l'EMCR directe. De plus, afin de maximiser le rendement énergétique d'un prototype de réfrigérateur éventuel, les résultats présentés suggèrent qu'un mouvement court autour d'un axe principal serait plus intéressant que de faire de grandes rotations du cristal sous un champ magnétique puisque la majorité du changement d'entropie magnétique devrait se produire dans une plage d'environ 30° à 50° de l'axe difficile.

Dans les deux cas, avec les grandeurs de $-\Delta S_M$ selon les deux axes, il est possible de calculer $-\Delta S_R$ en fonction de la température, et ce pour différentes amplitudes de mouvement plutôt que différentes grandeurs de champ. Les résultats sont présentés dans la figure 4.21.

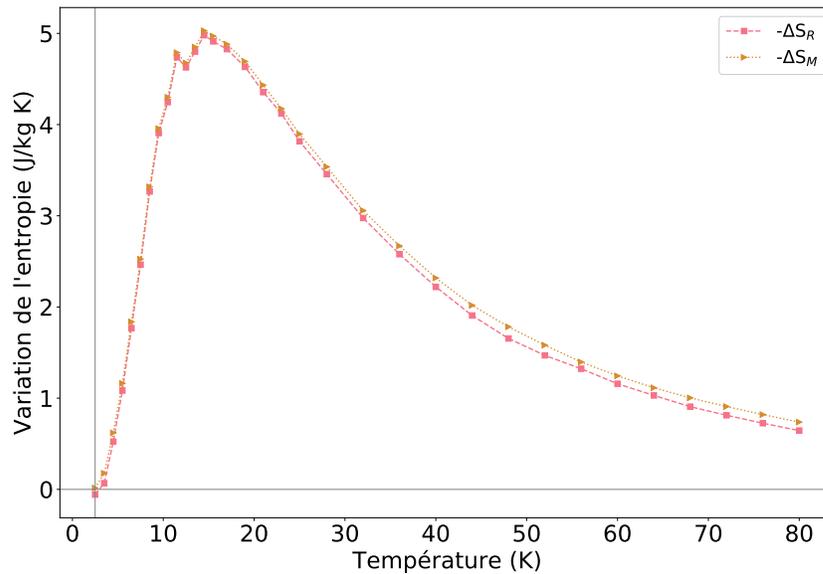


FIGURE 4.21 Comparaison de la variation de l'entropie ($-\Delta S_M$ et $-\Delta S_R$) en fonction de la température du $TmMnO_3$ à un champ magnétique de 5T pour un mouvement de 90° .

Comme attendu, $-\Delta S_R$ est pratiquement une copie de $-\Delta S_M$ selon l'axe facile, mais qui tend à diverger loin de T_c (environ 15K). De plus, sa grandeur est similaire aux résultats de la littérature [7,36].

4.3 Chaleur spécifique et évaluation de ΔT_R adiabatique

Les mesures de capacité calorifique C ($\mu J/K$) du $TmMnO_3$ ont d'abord été effectuées sous un champ magnétique de 0T et 5T. Ensuite, les données ont été converties en chaleur spécifique c_v ($J/kg K$)². Les données à zéros champ seront utilisées pour calculer ΔT_R plus bas. Cependant, les valeurs à 0T et 5T sont présentées dans la figure 4.22.

Le comportement et la grandeur de la chaleur spécifique mesurée suivent les comportements déjà rapportés dans la littérature [1], à l'exception de deux pics présents autour de 220K et 240K. Ces pics correspondent au dégel de la graisse thermique qui lie l'échantillon à la plateforme (addendum). Les mesures effectuées permettent de voir directement l'impact du champ magnétique sur les propriétés thermodynamiques mesurées tout particulièrement à basse température, comme le pic à 80K qui correspond à la transition AF des Mn. Il

2. La faible masse du cristal de $HoMn_2O_5$ n'a pas permis la réalisation de la mesure de C . Des résultats de la littérature [68,69] sont utilisées plutôt pour l'évaluation de ΔT_R .

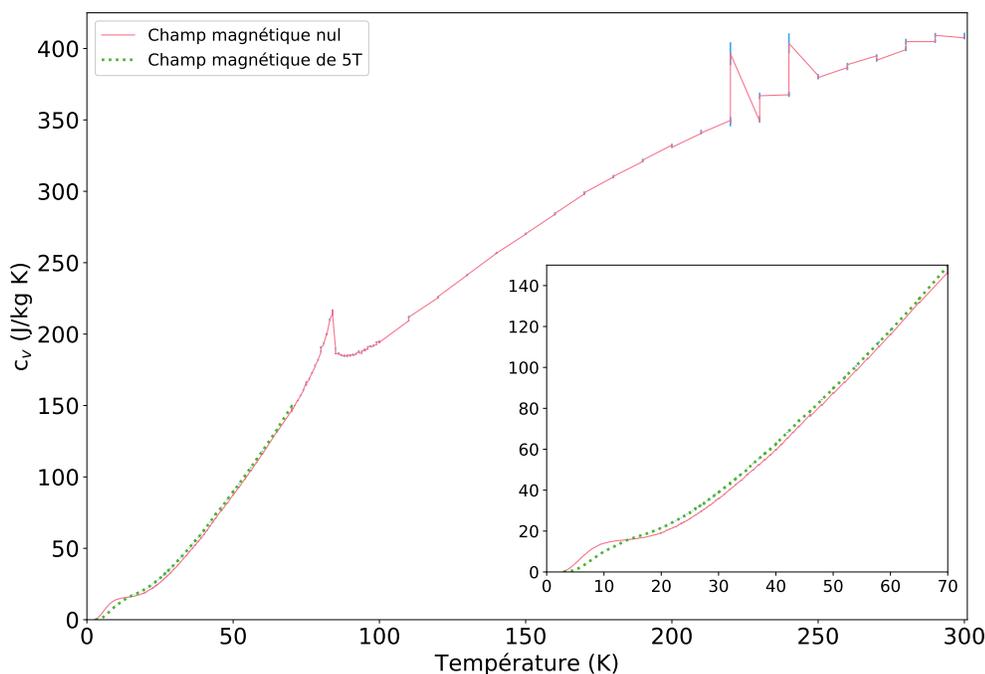


FIGURE 4.22 Chaleur spécifique en fonction de la température du TmMnO_3 avec le champ magnétique selon l'axe facile du cristal pour un champ magnétique nul et un champ magnétique de 5T.

est important de noter, dans l'encart de la figure 4.22, l'impact de la présence d'un champ magnétique sur la chaleur spécifique. A basse température (en dessous de 20K), la chaleur spécifique ne présente plus de plateau, mais tend vers une loi en T^3 . Il serait intéressant d'étudier davantage l'impact de ce changement du comportement de c_v en fonction de la température pour différents champs magnétiques dans l'évaluation de ΔT_R (et ΔT_{ad}) dans un travail connexe. Toutefois, les mesures de chaleur spécifique requièrent plus de temps à effectuer que les isothermes. En ajout, la plateforme de la rondelle de chaleur spécifique (voir la figure 3.8) ne permet pas l'installation, présenté précédemment, d'un cristal autrement que sur une surface plane. Ceci implique que la chaleur spécifique de l'échantillon de TmMnO_3 n'a été mesurée seulement que pour un champ magnétique suivant l'axe facile.

Malgré cette limitation, il est intéressant de comparer le changement d'entropie isotherme déduit par chaleur spécifique et par l'aimantation. $-\Delta S_M$ a été calculé avec les données de la figure 4.22 et l'équation 1.3. Le même principe de la différence de l'aire entre deux courbes, utilisé pour le calcul avec les isothermes, est employé ici. Le résultat du calcul, comparé avec celui des courbes isothermes, est présenté à la figure 4.23.

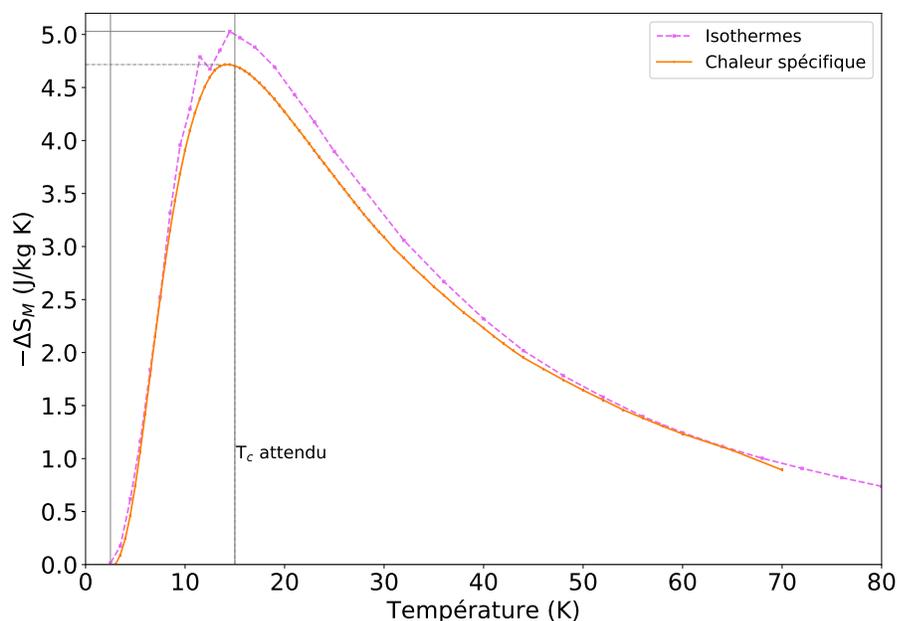


FIGURE 4.23 Comparatif des courbes de $-\Delta S_M$ sous un champ magnétique de 5T du $TmMnO_3$ calculées à partir des mesures isothermes et de chaleur spécifique.

Bien que les deux méthodes devraient résulter en un changement d'entropie isotherme identique, la variation de l'entropie calculée avec les mesures de chaleur spécifique diffère d'environ 5% de celle des courbes isothermes. Cette différence pourrait être attribuée à l'impact d'un contact thermique inadéquat entre l'échantillon et la plateforme, et/ou que le champ magnétique n'ait pas été appliqué parfaitement selon l'axe facile. Néanmoins, selon la littérature consultée, un tel accord entre ces deux approches n'avait pas encore été observé.

4.3.1 Calcul de ΔT_R pour le $TmMnO_3$

Puisque la littérature consultée ne présente pas de valeur du ΔT_R attendue, ce dernier est calculé à l'aide de l'équation 1.4, des valeurs de $-\Delta S_R$ ainsi que de la chaleur spécifique. Les résultats sont rapportés dans la figure 4.24. Également, puisque la variation $-\Delta S_R$ et $-\Delta S_M$ selon l'axe facile du cristal sont similaires (voir la figure 4.21), il est possible de s'attendre que ΔT_R et ΔT_{ad} le soient également.

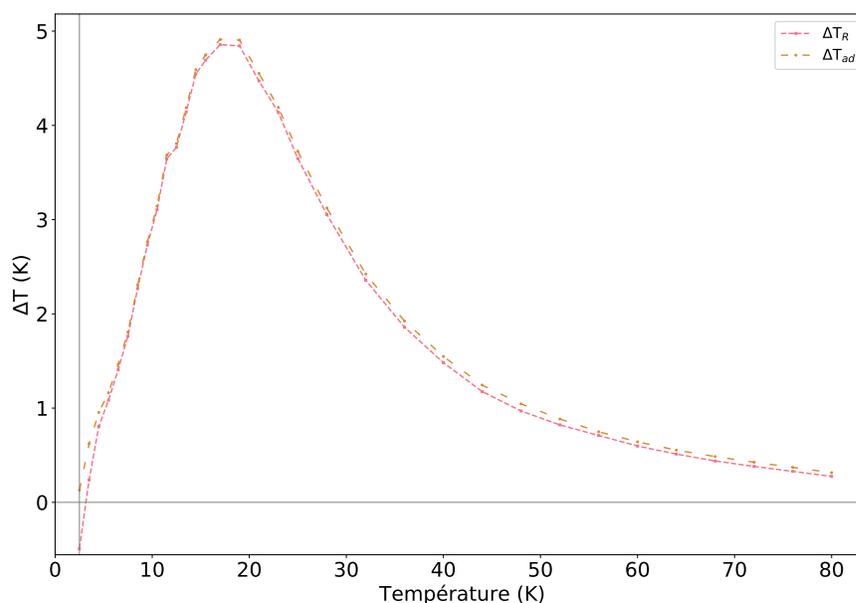


FIGURE 4.24 ΔT_R comparé à ΔT_{ad} selon la température du TmMnO_3 à un champ magnétique de 5T pour un mouvement de 90° .

Comme attendu, ΔT_R et ΔT_{Tad} sont similaires en forme et en grandeur. Également, il est possible de noter de la figure 4.24' que la variation de température dans des conditions parfaitement adiabatiques devrait atteindre 5K pour une rotation de 90° dans un champ de 5T. De plus, il est intéressant de noter que malgré la variation $-\Delta S_R$ (pour $H=5\text{T}$) du TmMnO_3 ($\sim 5\text{J/kg K}$) soit inférieure à celle du cristal hexagonal HoMnO_3 ($\sim 6\text{J/kg K}$), la variation en température attendue ΔT_R du TmMnO_3 ($\sim 4.94\text{K}$) est plus importante que celle du HoMnO_3 ($\sim 3.3\text{K}$) [5,37]. Ce résultat démontre l'importance de la chaleur spécifique pour la variation en température ΔT_R . Il est également pertinent de souligner que le maximum de ΔT_{ad} et ΔT_R ne sois pas à 15K comme pour $-\Delta S_R$, mais plutôt autour de 16.8K. Cette différence peut être attribuée au fait que la chaleur spécifique varie beaucoup en fonction de la température et du champ magnétique dans la région où $-\Delta S_R$ atteint son maximum, comme le démontre la figure 4.22.

En résumé, grâce aux mesures de caractérisation des cristaux (drx), il a été possible d'orienter les échantillons dans des champs magnétiques et de mesurer l'aimantation de ceux-ci selon leurs différents axes. Ensuite, il a été possible de calculer la grandeur de $-\Delta S_M$, $-\Delta S_R$ et ΔT_R attendus avec les principes théoriques présentés au premier chapitre. Enfin, la chaleur spécifique du TmMnO_3 a été mesurée et $-\Delta S_M$ calculé avec une seconde méthode. Avec ces mesures préparatoires complétées, il est possible d'effectuer les mesures directes de l'EMCR, tout en utilisant les résultats des mesures préparatoires pour comparer les résultats

obtenus pour la mesure directe avec la simulation utilisant le modèle du premier ordre de la section [3.10](#).

Effet magnétocalorique rotatif

Ce chapitre présente les résultats des mesures directes de l'EMCR pour les deux échantillons, soit le monocristal de HoMn_2O_5 et le monocristal de TmMnO_3 . Avant tout, une évaluation de la stabilité en température est effectuée avec la première itération de porte-échantillon utilisant des thermocouples. Une première mesure directe de l'EMCR avec l'échantillon de HoMn_2O_5 sur ce porte-échantillon est présentée. Une fois ces mesures réalisées et constatant certaines faiblesses de conception de ce premier montage, le porte-échantillon est substitué par des versions améliorées incluant des thermomètres Cernox^{MD}. Le reste des mesures sont de plus effectuées uniquement avec l'échantillon de TmMnO_3 en raison de sa plus forte taille, ce qui augmente la probabilité d'observer le phénomène. Préalablement aux mesures directes de l'EMCR avec ces versions améliorées de porte-échantillon, une première batterie de mesures vérifiant à nouveau la stabilité thermique et la présence de voltage par induction de Faraday a été effectuée. Ensuite, pour chaque itération de porte-échantillon, une calibration du thermomètre employé a été effectuée, suivie par les mesures directes de l'EMCR. Enfin, le comportement de la variation en température en fonction de la température est présentée ainsi qu'une comparaison entre les mesures et le modèle simple présenté dans la section 3.10 est faite. Le chapitre conclut par des perspectives futures que ce projet permettrait d'envisager.

5.1 Mesure de l'EMCR avec des thermocouples

Avant de tenter de mesurer directement l'EMCR, il est pertinent de vérifier que les conditions expérimentales initiales n'altèrent pas les mesures. Entre autres, il est important de vérifier que la rotation n'entraîne pas d'importants changements de température de l'échantillon et du porte-échantillon en l'absence de champ magnétique. Une prise de données avec échantillon permet de confirmer que la rotation du porte-échantillon monté sur le rotateur aux températures des expériences ne provoque pas de variation notable de la température. Les résultats sont rapportés dans la figure 5.1.

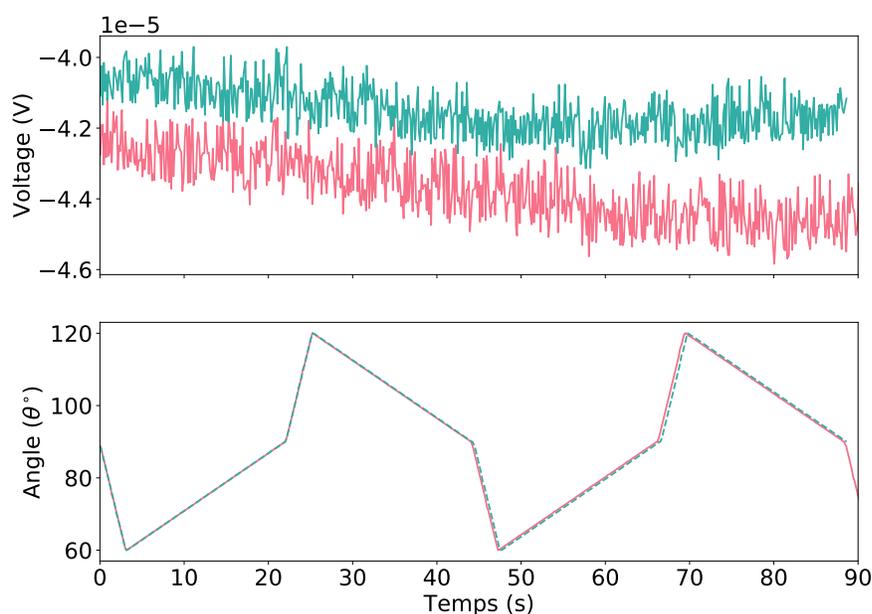


FIGURE 5.1 (Haut) Mesures de la tension en fonction du temps aux bornes des thermocouples, un sur le cadre du porte-échantillon l'autre à la position de l'échantillon, sous un champ magnétique nul. La chambre de l'échantillon est pompée à une pression de 1×10^{-6} Torr et maintenue à une température d'environ 20K. Le nanovoltmètre utilisé est le Keithley. (Bas) Angle de rotation du porte échantillon en fonction du temps.

Un faible bruit thermique de l'ordre de $1\mu\text{V}$ à $2\mu\text{V}$ est observé aux bornes du thermocouple. Cependant, aucun impact notable n'est observé. Une variation en température de l'ordre de 1K engendrerait une variation de tension de l'ordre d'une dizaine de μV (10^{-5}V) pour le type de thermocouple employé [61]. Puisqu'aucune variation majeure n'est observée lors de la rotation du cristal en l'absence de champ magnétique (voir la figure 5.1), il est conclu que les variations en température engendrées par le mouvement seul du montage

sont extrêmement faibles comparativement aux changements en températures attendus pour le cristal de HoMn_2O_5 [4,48].

Ensuite, selon le modèle présenté à la section 3.10, la température de l'échantillon dans le temps présentera des pics lors de la rotation de ce dernier sous un champ magnétique et se stabilisera à une température terminale suite à la rotation, avant de relaxer vers la température initiale du cristal lorsque ce dernier sera immobile. Afin de vérifier ceci, deux séries de mesures avec des thermocouples sont donc faites en présence d'un champ magnétique, une première avec échantillon suivie d'une seconde sans échantillon. Le tout est présenté dans la figure 5.2.

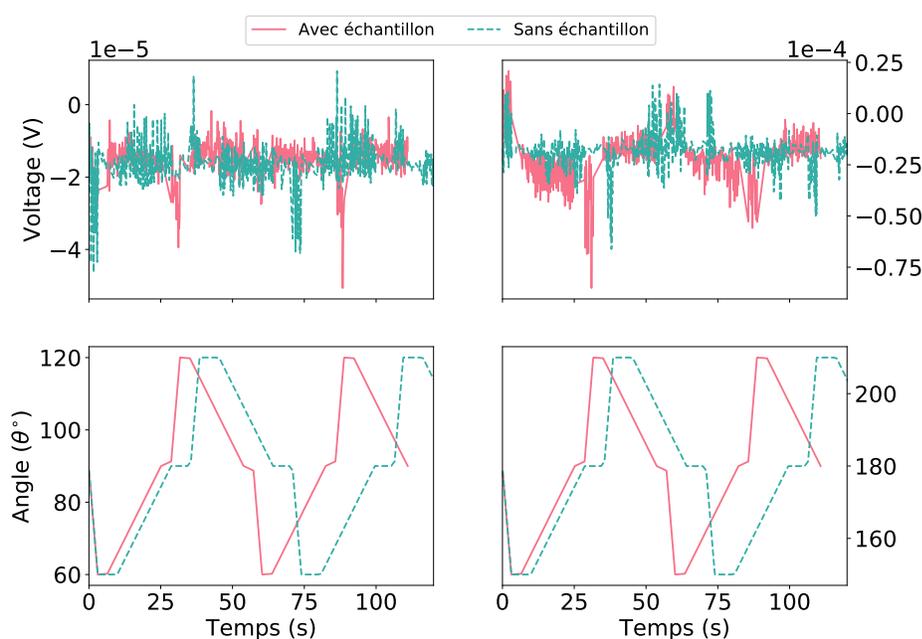


FIGURE 5.2 Premières séries de mesures directes de l'EMCR du HoMn_2O_5 sous un champ magnétique de 5T et une température initiale de 15K avec des thermocouples. La chambre cryostat est pompée à une pression de 1×10^{-6} Torr. À gauche, l'orientation initiale est à 90° et l'amplitude du mouvement est de 30° autour de la position initiale. À droite, l'orientation initiale est à 180° et l'amplitude du mouvement est de 30° autour de la position initiale. Les mesures sont faites avec le nanovoltmètre Keithley.

Il est possible de constater que les amplitudes de voltage observées lors des mesures sont très similaires les unes aux autres peu importe que l'échantillon soit présent ou non. En effet, bien que les thermocouples aient un bon contact thermique avec l'échantillon, les mesures semblent être couvertes par un autre signal plus important lors du mouvement et qui était

absent lors des mesures sans champ magnétique appliqué. Une première explication serait que les changements en température du porte-échantillon, attribués à sa faible taille devant celle du rotateur, combinés à la variation en température du rotateur qui ne parvient pas à se thermaliser, génèrent des changements thermiques plus importants dans les thermocouples que l'échantillon. Ceci est toutefois en contradiction avec la stabilité des mesures sans champ magnétique de la figure 5.1. L'explication la plus plausible est que les thermocouples forment des boucles fermées et que leur rotation implique un changement du flux magnétique dans ces boucles, ce qui induit un voltage. Puisque le flux magnétique dans une boucle va comme

$$\phi = B \cdot A, \quad (5.1)$$

où B est le champ magnétique constant et A l'aire de la boucle qui varie comme $A \cos(\theta)$. La variation du flux lors de la rotation entraîne l'apparition d'une différence de potentiel $V = -\partial\phi/\partial t$ aux bornes de la boucle. Avec quelques étapes de calculs supplémentaires (pour les détails des calculs, voir la section A.5), il est possible d'estimer que la différence de potentiel induite doit être d'environ $V_i = |-\partial\phi/\partial t| \simeq 2 \times 10^{-5} \text{V}$, tout comme à la figure 5.2.

Ce résultat est du même ordre de grandeur que la différence de potentiel attendue dans les thermocouples pour un changement en température de 1K [61]. Cet effet d'induction de Faraday dans les boucles que forment les thermocouples est un problème difficile à résoudre et justifie l'utilisation d'un thermomètre (ainsi que d'un plus gros cristal). De plus, une source de courant alternatif, un détecteur synchrone, ainsi qu'un porte-échantillon mieux adapté pour les prochaines mesures sont adoptés, permettant de contourner la présence de l'induction de Faraday même pour les thermomètres de type Cernox^{MD} utilisés plus bas.

5.2 Mesures de l'EMCR avec le thermomètre CX-1080-BR et le cristal de TmMnO_3

5.2.1 Porte échantillon en forme d'os de chien

En prévision de l'utilisation de thermomètre de type Cernox^{MD}, des mesures de calibration du potentiel en fonction de la température du thermomètre utilisé sont nécessaires pour pouvoir faire la conversion de potentiel à température et ainsi vérifier les conditions expérimentales. Ce thermomètre semi-conducteur présente un comportement quasi-exponentiel avec la température. Un exemple de calibration est présenté dans la figure 5.3. Ici, le potentiel mesuré est celui récolté à la sortie analogique du détecteur synchrone, utilisé pour mesurer

le signal provenant du thermomètre. C'est ce voltage en fonction de la température qui sera utilisé comme table de calibration pour les mesures directes de l'EMCR.

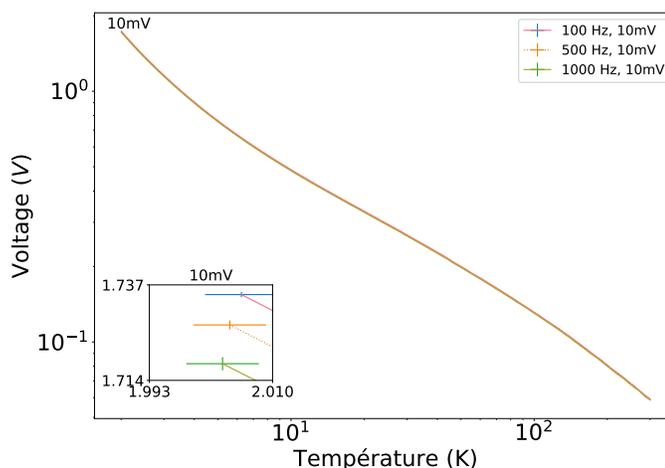


FIGURE 5.3 Premières calibrations du thermomètre CX-1080-BR pour trois fréquences (100Hz, 500Hz et 1kHz) et une seule résolution du détecteur synchrone (10mV). La calibration a été faite avec le nanovoltmètre HP, connecté à la sortie analogique du détecteur synchrone, pour des températures de 2K à 300K.

Dans le but de vérifier l'impact de la présence d'un gaz d'échange et d'un champ magnétique sur les mesures du thermomètre utilisé, des séquences de rotation sans échantillon sont effectuées sous différentes conditions expérimentales dans le PPMS, initialement près de la température ambiante. La première série de mesures est faite sans champ magnétique et la chambre n'est pas pompée. Ceci implique que la chambre est remplie d'un gaz d'échange à pression ambiante. Ensuite, la chambre est pompée jusqu'à atteindre une pression de 1×10^{-6} Torr pour la seconde série de mesures. Enfin, la troisième série de mesures est faite avec un champ magnétique de 5T appliqué et à basse pression, toujours sans échantillon. Puisqu'un détecteur synchrone est utilisé avec un signal AC qui a une fréquence élevée par rapport au mouvement mécanique, le détecteur synchrone ne détecte pas les variations de voltage aux bornes du thermomètre provoquées par l'induction de Faraday (qui sont probablement toujours présentes), car le signal d'induction provoqué par la rotation se produira à la fréquence de rotation du thermomètre (inférieur à 1Hz) tandis que le courant injecté (et de référence) a une fréquence de 1000Hz. Les résultats sont présentés à la figure 5.4.

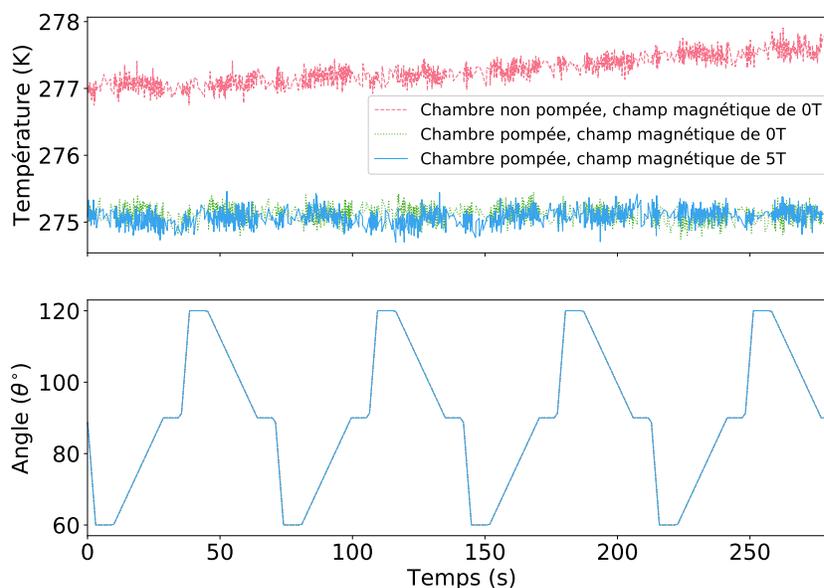


FIGURE 5.4 Mesure de l'influence de la variation du flux magnétique sur les mesures du thermomètre CX-1080-BR sous différentes conditions expérimentales. La chambre est d'abord à la pression ambiante (courbe rouge tiret) puis pompée jusqu'à une pression de 1×10^{-6} Torr (courbe verte pointillée) avant d'appliquer un champ magnétique de 5T (courbe bleue pleine). Le nanovoltmètre HP est utilisé et la résolution du détecteur synchrone est de 10mV. Le champ magnétique est de 5T.

La courbe rouge tireté témoigne de l'influence d'un gaz d'échange sur la température mesurée par le thermomètre. En ajout, les courbes bleues et vertes suggèrent que la présence d'un champ magnétique n'affecte aucunement les mesures de potentiel AC du thermomètre même sous vide, comme attendu. Afin d'améliorer davantage la rapidité d'acquisition de la mesure, le nanovoltmètre HP initial a été remplacé par le nanovoltmètre Keithley (modèle 2182A) en raison de sa meilleure vitesse d'acquisition. Une seconde calibration du thermomètre avec ce nouvel appareil est alors faite et est présentée dans la figure 5.5.

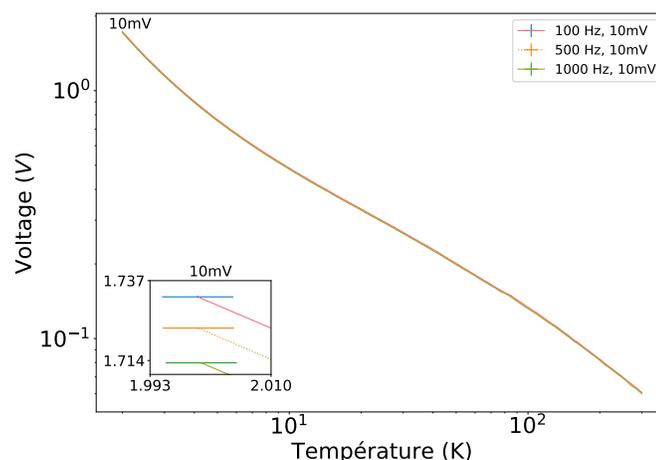


FIGURE 5.5 Seconde calibration du thermomètre CX-1080-BR pour trois fréquences (100Hz, 500Hz et 1000Hz) et une résolution du détecteur synchrone (10mV). La calibration a été faite cette fois-ci avec le nanovoltmètre Keithley, connecté à la sortie analogique du détecteur synchrone, pour des températures de 2K à 300K.

Maintenant que le thermomètre est calibré avec le nanovoltmètre Keithley et que l'influence d'un champ magnétique sur les mesures du thermomètre est connue, il est pertinent de faire une série de mesures à basse température avec un échantillon, la chambre pompée et un champ magnétique nul. Cette mesure a pour objectif d'évaluer la grandeur de la dérive thermique du montage. Cette mesure est présentée dans la figure 5.6. Dans cette figure, la différence de potentiel a été convertie en température grâce à la courbe de calibration de la figure 5.5.

Bien que la température du cristal n'est pas censée varier lorsque le champ magnétique est nul, la mesure démontre une variation dT_R non négligeable. Ce phénomène peut être attribué principalement à une dérive lente de la température du système PPMS lui-même, attribuée à la méthode de refroidissement de la chambre et la masse du rotateur. Ce phénomène entraîne un changement $\Delta T_{\text{dérive}} \sim 0.11\text{K}$. C'est cette variation thermique qui sera désormais la référence de l'incertitude ($\pm 0.055\text{K}$) sur les mesures suivantes. Cette variation pourrait être améliorée avec une amélioration de la conductance thermique entre le rotateur et la chambre du porte-échantillon qui opère dans un régime inhabituel sous vide. Ceci demandera des modifications qui seront entreprises suite à la complétion du présent projet de maîtrise.

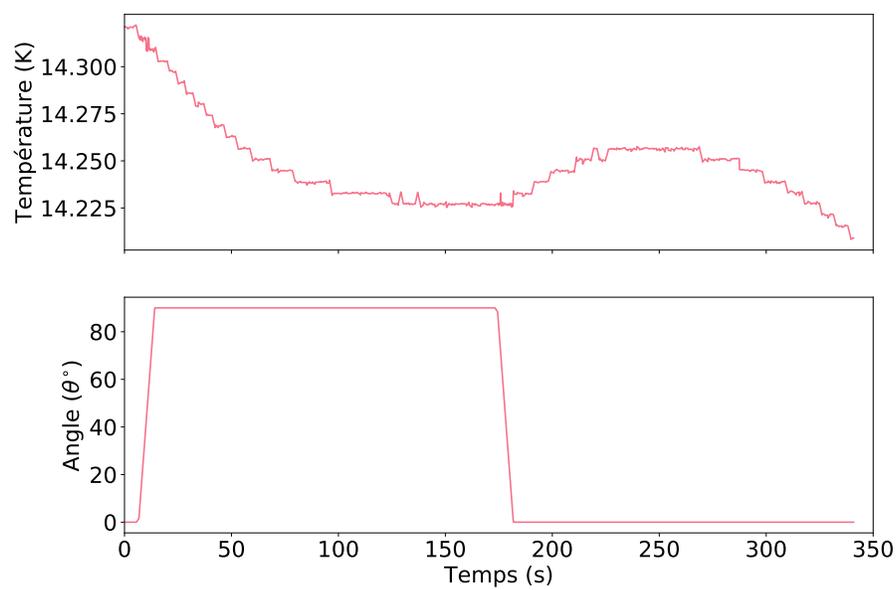


FIGURE 5.6 Routine d'une mesure directe de l'EMCR du TmMnO_3 sans champ magnétique afin de mesurer la grandeur de la dérive thermique du montage. Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley en sortie analogique du détecteur synchrone. La résolution du détecteur synchrone est de 2mV. Le champ magnétique est de 5T.

5.2.2 Premières mesures directes de l'EMCR

Avant de débiter l'analyse des données, la variation en température des mesures directes de l'EMCR sera notée comme étant ΔT_D afin de la distinguer de la variation en température calculée à partir des courbes isothermes ΔT_R . Ensuite, il est bon de rappeler que lors de la rotation du cristal sous un champ magnétique, l'aimantation de l'échantillon varie en fonction de l'orientation des axes facile et difficile du cristal. Ce faisant, l'entropie de l'échantillon change, ce qui mène à un changement maximal de la température ΔT_R , comme schématisé dans la figure 5.7. De plus, puisque la mesure n'est pas effectuée en conditions adiabatiques, la température ne changera que de ΔT_D .

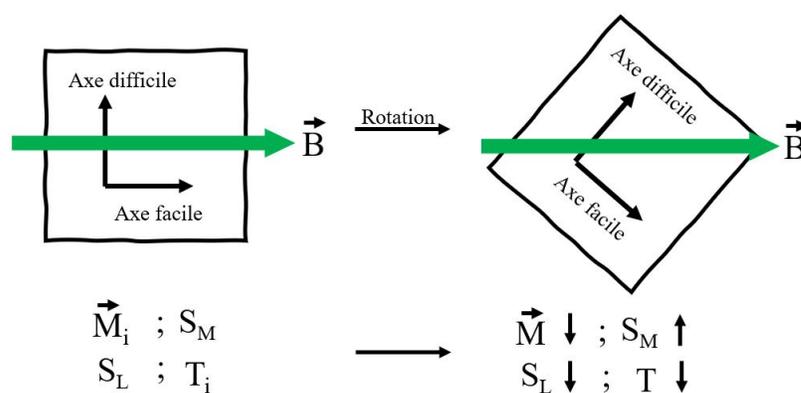


FIGURE 5.7 Schéma de rappel de l'impact de la rotation du cristal sous un champ magnétique.

Une première série de données, est présentée dans la figure 5.8. De ces données, il est possible d'extraire ΔT_D pour les rotations du cristal. Il est important de spécifier que ΔT_D (il en va de même pour ΔT_R) est défini comme étant la différence entre la température à l'équilibre et la température maximale (ou minimale) attendue/observée suite a un mouvement du cristal. La méthode employée pour évaluer ΔT_D ainsi que la séquence de rotation sont schématisées dans la figure 5.8.

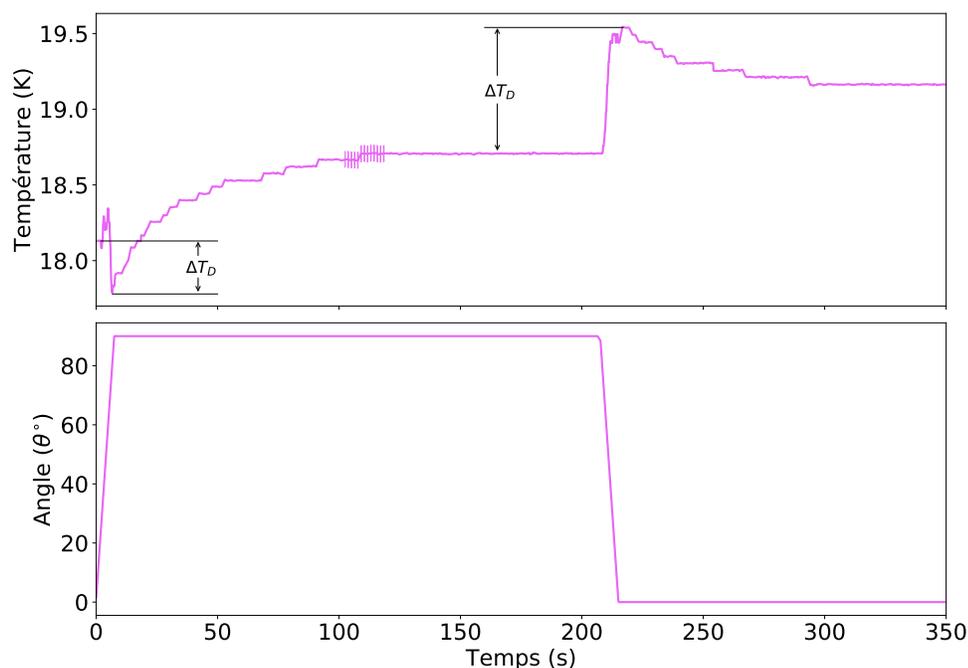


FIGURE 5.8 (Haut) Prise de données uniques de la première série de mesures directe de l'EMCR du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T avec une démonstration de la méthode d'extraction de ΔT_D . (Bas) Séquence des rotations avec un mouvement rapide (environ $12^\circ/\text{s}$). Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui à une résolution de 2mV. Les données sont tirées de la figure 5.9. L'amplitude des changements de T dus à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 100s.

Dans cette figure, il est observé qu'une première rotation du champ magnétique de l'axe facile (à 0°) vers l'axe difficile (90°) mène à un refroidissement, alors que le mouvement inverse mène à un réchauffement. Durant une période intermédiaire où l'échantillon est immobile, sa température relaxe vers une température d'équilibre, comme annoncé par l'équation 3.4 et illustré à la figure 3.29. Ces résultats sont les premières signatures d'EMCR directe rapportées à notre connaissance. La comparaison avec l'amplitude des changements de température dus à la dérive thermique du rotateur (barres verticales à environ 100s) confirment que l'origine de ces variations de températures proviennent de la rotation dans le champ et de l'EMCR. Une autre confirmation de ceci est le changement de signe de ΔT_D selon le sens de la rotation, comme prévu par le modèle physique du premier ordre.

En ajout à cette mesure, deux séries supplémentaires de mesures directes de l'EMCR avec différentes amplitudes de mouvements ont été effectuées. L'ensemble des résultats sont présentés dans la figure 5.9.

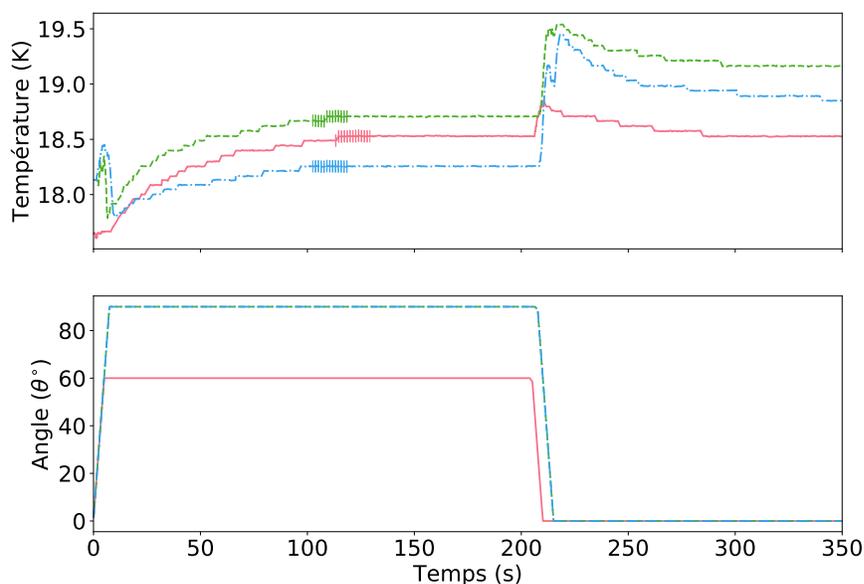


FIGURE 5.9 Première série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations avec un mouvement rapide (environ $12^\circ/\text{s}$) pour différentes amplitudes de mouvements. Les mesures sont faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 10mV. Les températures initiales sont effectuées près de 18K. L'amplitude des changements de T dû à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et représentée par quelques barres verticales autour de 110s.

Ces résultats obtenus avec une première version de porte-échantillon démontrent la faisabilité de la mesure directe de l'EMCR directe. Il est possible de voir des pics rapides au début des mouvements. Ces derniers sont possiblement attribuables à un déplacement du cristal dans le filet. L'échantillon pourrait en effet ne pas avoir été suffisamment serré dans le filet, permettant au moment de force magnétique (puisque \vec{M} n'est pas forcément parallèle à \vec{B} dans un cristal anisotrope) d'imposer un mouvement de contre-rotation du cristal lors des rotations. Un tel mouvement pourrait également expliquer en bonne partie la différence de la température d'équilibre entre les courbes ayant la même température initiale, suite à la première rotation.

Avec la méthode présentée plus haut, les amplitudes de la variation de la température pour les deux amplitudes de mouvements sont extraites et présentées dans la table 5.1.

TABLE 5.1 Variation de la température du TmMnO_3 pour différentes amplitudes de mouvement sous un champ magnétique de 5T.

Amplitude de mouvement (θ°)	Refroidissement (K)	Réchauffement (K)
$0^\circ - 90^\circ - 0^\circ$ (courbe bleu tirets-points)	0.333 ± 0.055	0.769 ± 0.055
$0^\circ - 90^\circ - 0^\circ$ (courbe verte tirets)	0.302 ± 0.055	0.839 ± 0.055
$0^\circ - 60^\circ - 0^\circ$ (courbe rouge pleine)	N/A	0.100 ± 0.055

Avant toute chose, il est intéressant de souligner que les ΔT_D mesurées sont loin d'atteindre le changement de température adiabatique d'environ 5K qui peut être extrait des mesures d'isothermes magnétiques, utilisées pour déterminer ΔS_M et ΔS_R , puis ΔT_R , comme dans la figure 4.24 de la section 4.3.1. Il est important de souligner que la simulation présentée à la figure 3.29, qui tient compte de valeurs réalistes de la masse de l'échantillon, de la grandeur de $\partial S_R / \partial \theta$ pour un champ magnétique de 5T, de la vitesse de rotation du montage ω , de la chaleur spécifique du cristal C et de la conductance thermique du filet K_b , permet d'obtenir des amplitudes de ΔT_D de l'ordre de 1K à 1.5K, comme mesuré. Cet accord semi-quantitatif confirme que la mesure directe de l'EMCR, tel que décrite dans le chapitre 3 est conditionnée principalement par ces contributions. Cependant, l'échange de chaleur via le filet est un facteur important qui influence grandement la grandeur de ΔT_D par rapport à ΔT_R . Afin d'obtenir un meilleur accord entre les mesures et les simulations, et peut être aspirer à ce que cette approche soit quantitative, il serait pertinent d'explorer les sources possibles d'écart et viser à améliorer l'approche proposée. C'est ce qui sera fait dans les prochaines sections de ce mémoire avec différentes itérations du porte-échantillon.

Ensuite, il est possible de constater, dans le tableau 5.1, que l'amplitude du mouvement de rotation du cristal semble avoir un effet important sur ΔT_D , chose qui a été préalablement discutée lors de l'analyse de la figure 4.19. La majorité de la variation $\partial S_R / \partial \theta$ se produit à l'intérieur de $\pm 30^\circ$ autour de l'axe difficile. Selon l'analyse des mesures d'isothermes, la variation $\partial S_R / \partial \theta$ n'est pas constante et environ 86% du changement de ΔS_R se produit pour des angles entre 60° et 90° (où 90° est l'axe difficile). Dans ce sens, lorsque le mouvement est limité de 0° à 60° (l'axe difficile étant à 90°), il est tout à fait normal de constater une décroissance marquée de ΔT_D puisque le rotateur (et l'échantillon) ne parcourt pas le domaine d'angle où ΔS_R varie le plus. De plus, selon le tableau 5.1, la variation de la température n'est pas symétrique si le sens de rotation du cristal est inversé, ce qui serait en accord avec l'impact du terme $1+\Xi$ dans le temps de relaxation τ_{EMCR} et de l'amplitude de $dT(t)$ du modèle. En effet, Ξ change de signe avec le sens de rotation et/ou avec le changement de la pente

$\partial S_R / \partial \theta$ autour de l'axe difficile. Comme les chiffres du tableau 5.1 l'indiquent, l'amplitude de refroidissement est environ 50% plus petite à celle du réchauffement. L'asymétrie sera particulièrement visible lorsque les paramètres physiques du modèle mène à un Ξ de l'ordre de 1 dans les équations 3.7 et 3.9. Ceci est rapidement vérifiable avec un calcul approximatif. En première approximation, K_b ainsi que la chaleur spécifique sont considérées constantes pour un changement en température d'environ 1K autour de T_c ($\sim 15K$). La masse du cristal est de $10 \times 10^{-6} \text{kg}$, la conductance thermique du montage est estimée à environ $2.37 \mu\text{W/K}$, la vitesse de rotation du porte échantillon est de $\pi/12 \text{ rad/s}$ et la variation $\partial S_R / \partial \theta$ est d'environ $4 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \cdot \text{rad}$. En utilisant l'équation 3.8 :

$$\Xi = \frac{m\omega}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta} \quad (5.2)$$

$$= \frac{0.00001 \text{kg}}{0.0000024 \text{W/K}} \cdot \frac{\pi \text{ rad}}{12 \text{ s}} \cdot 4 \frac{\text{J/kg K}}{\text{rad}} \quad (5.3)$$

$$\Xi \simeq 4.41, \quad (5.4)$$

Il est important de noter que le signe de Ξ change en fonction du signe de ω et $\partial S_R / \partial \theta$. En utilisant le résultat obtenu dans l'équation 3.9 :

$$\tau_{\text{EMCR}} = \frac{mc_v}{K_b} \left(\frac{1}{1 + \Xi} \right) \quad (5.5)$$

$$\text{Si } \Xi = 4.41 \text{ (Refroidissement)} \quad ; \quad \tau_{\text{EMCR}+} \sim 0.18 \frac{mc_v}{K_b} \quad (5.6)$$

$$\text{Si } \Xi = -4.41 \text{ (Réchauffement)} \quad ; \quad \tau_{\text{EMCR}-} \sim -0.29 \frac{mc_v}{K_b} \quad (5.7)$$

Puisque $\Delta T = T(t) - T_E$:

$$\Delta T(t) = \left(T_E - \frac{T_0}{1 + \Xi} \right) e^{-t/\tau_{\text{EMCR}}} - \left(T_E - \frac{T_0}{1 + \Xi} \right) \quad (5.8)$$

$$= \left(T_E - \frac{T_0}{1 + \Xi} \right) \left(e^{-t/\tau_{\text{EMCR}}} - 1 \right) \quad (5.9)$$

En prenant le cas limite où $T_E = T_0$ et en utilisant $\Xi = 4$ afin de simplifier les calculs :

$$\text{Si } \Xi = 4 \quad ; \quad \Delta T(t) = \frac{4}{5} T_0 \left(e^{-t/0.18 \frac{mc_v}{K_b}} - 1 \right) \quad (5.10)$$

$$\text{Si } \Xi = -4 \quad ; \quad \Delta T(t) = \frac{4}{3} T_0 \left(e^{t/0.29 \frac{mc_v}{K_b}} - 1 \right) \quad (5.11)$$

Ce résultat tend à confirmer que la source de l'asymétrie vient en partie de l'amplitude de

Ξ qui change selon le sens de rotation du cristal ainsi que de la grandeur de $\partial S_R / \partial \theta$, ce qui détermine si le cristal refroidit ou chauffe. Il est bon de noter qu'il y a un facteur 3/5 entre les deux situations, ce qui est du même ordre de grandeur que le ration des ΔT_D observés dans les mesures.

Également, comme exposé dans la figure 4.22, sous un champ magnétique de 5T, la chaleur spécifique de l'échantillon évolue fortement avec T , ce qui entraîne qu'il est plus difficile de refroidir le cristal suite au réchauffement de ce dernier. Avec ces deux hypothèses, il est possible de suggérer qu'à basse température, l'amplitude du refroidissement attendue est généralement plus petite que l'amplitude du réchauffement. Toutefois, des mesures supplémentaires sont requises pour bien quantifier le phénomène.

Par la suite, une autre question soulevée par le modèle physique développé est l'effet sur ΔT_D de la vitesse de rotation du cristal, sous un champ magnétique. Il est attendu qu'une rotation plus rapide produise un changement en température également plus élevé qu'une rotation plus lente. Les résultats d'une première série de mesures sont présentés dans la figure 5.10.

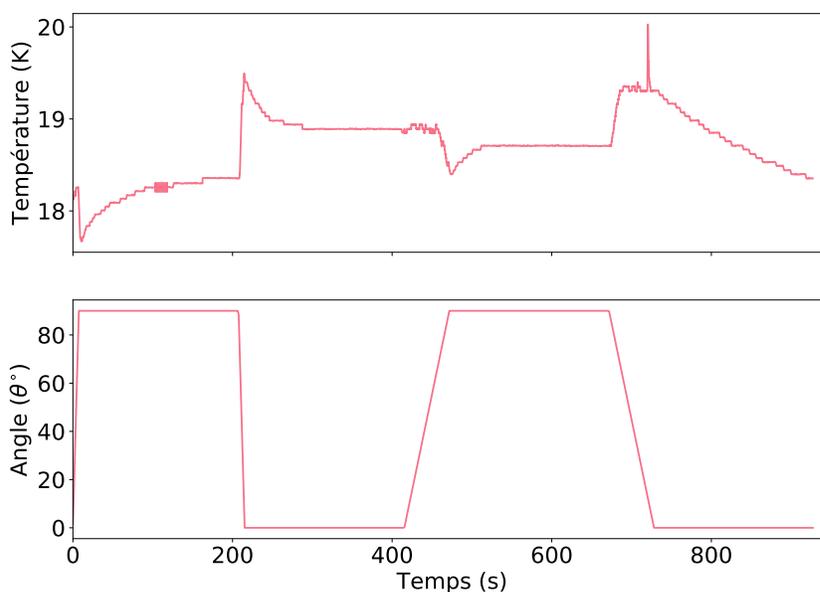


FIGURE 5.10 Seconde série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. Deux vitesses différentes de rotation du cristal sont présentées. Les mesures sont faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 10mV. L'erreur sur les mesures en d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres autour de 100s.

Comme attendu dans la théorie, il semblerait que la vitesse de rotation ait un rôle non négligeable dans l'amplitude de la variation en température de l'échantillon. Les changements en température pour les deux vitesses sont présentés dans la table 5.2.

TABLE 5.2 Variation de la température du TmMnO_3 pour différentes vitesses de mouvement sous un champ magnétique de 5T.

Vitesse de rotation (θ°/s)	Refroidissement (K)	Réchauffement (K)
12	0.4567 ± 0.055	1.1487 ± 0.055
1.6	0.4937 ± 0.055	0.6418 ± 0.055

En regardant les chiffres, il est difficile de conclure de façon définitive que la vitesse de rotation du cristal sous un champ magnétique ait un grand impact sur la grandeur de sa variation thermique. D'une part, lors du mouvement de refroidissement, la variation en température est très similaire pour les deux vitesses. De l'autre, la différence d'amplitude du réchauffement entre les deux vitesses de rotation semble confirmer qu'une vitesse de rotation plus élevée génère une variation de température de l'échantillon plus grande qu'une vitesse plus faible. Malgré cela, considérant le fait que la température d'équilibre vers laquelle l'échantillon tend après chaque mouvement varie ainsi que les conditions expérimentales de ces mesures, il n'est pas aisé de considérer cette série de mesures autrement que de façon qualitative. Des mesures supplémentaires sont requises avec un porte-échantillon amélioré et une amélioration de la thermalisation du rotateur pour bien répondre à cette question. De telles améliorations ont été en partie explorées dans ce qui suit et seront aussi l'objectif d'une suite aux travaux présentés dans ce mémoire.

Une autre facette de l'étude est l'observation de l'impact de plusieurs cycles thermiques enchaînés dans une séquence choisie pour tenter de refroidir ou réchauffer le cristal. Une telle mesure est présentée dans la figure 5.11. Selon le modèle théorique simple du chapitre 3, cette séquence devrait produire un refroidissement général (en moyenne) de l'échantillon par rapport à la température initiale. Ceci est basé sur le fait qu'il a été supposé qu'un grand ω implique également un grand ΔT_D . Le choix des séquences plus bas devait entraîner des ΔT_D plus faible pour le réchauffement que pour le refroidissement, ce qui devrait entraîner une diminution de la température moyenne de l'échantillon dans le temps. Cependant, la température moyenne semble augmenter, ce qui est en contradiction avec la perception initiale du modèle physique du premier ordre.

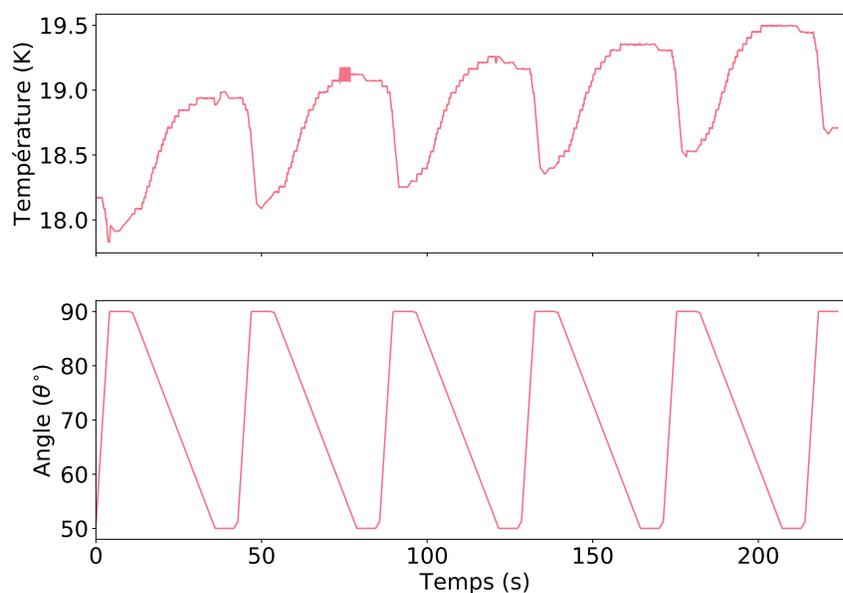


FIGURE 5.11 (Haut) Première mesure d'un cycle thermique du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 10mV. (Bas) Séquence des rotations avec une succession de désaimantations rapides (environ $12^\circ/\text{s}$) suivis d'aimantations lentes (environ $1.6^\circ/\text{s}$). Ces mouvements devraient provoquer un refroidissement moyen dans le temps. L'amplitude des changements de T dû à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 70s.

De plus, une simulation¹ basés sur le modèle de la section 3.10 semble corroborer les observations (figure 5.11), tel que présenté dans la figure 5.12.

1. La simulation a une amplitude de mouvement de 90° car les codes de simulation avaient été faits pour une amplitude de mouvement de 90° . Les simulations faites avec des mouvements de moins de 90° présentent des résultats non physiques pour l'instant telle une température infinie. Cette simulation est présentée à titre comparatif. Une amélioration de cette simulation devra être effectuée.

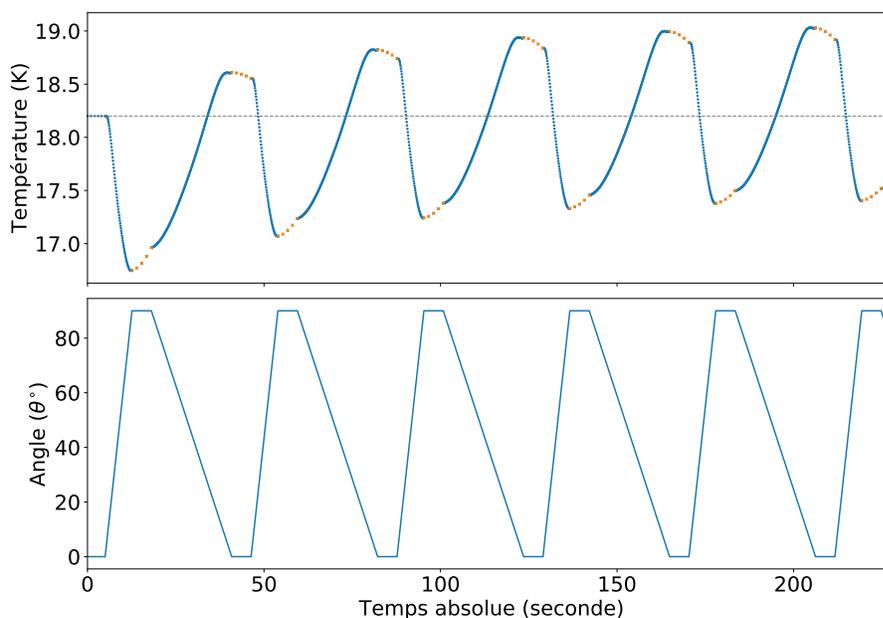


FIGURE 5.12 (Haut) Simulation de plusieurs cycles thermique du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations avec une succession de désaimantations rapides (environ $12^\circ/\text{s}$) suivis d'aimantations lentes (environ $1.6^\circ/\text{s}$). Ces mouvements devraient provoquer un refroidissement moyen dans le temps. La ligne grise pointillée représente la température initiale.

Il est intéressant de souligner que l'amplitude moyenne de la variation de la température lors de cette séquence observée à la figure 5.11 (environ 1K) correspond à environ 61% de celle simulée à la figure 5.12 (environ 1.6K). Ce résultat est en accord avec ce qu'il a été discuté dans la section 4.2.2, suggère que le thermomètre est en bon contact thermique avec l'échantillon et que les simulations mathématiques proposées tendent à suivre les observations, malgré une légère différence avec la courbe expérimentale qui présente une température moyenne finale plus élevée. Des simulations réalisées avec un mouvement de rotation d'environ 50° permettrait de bien vérifier la validité du modèle physique au premier ordre. En ajout, le comportement observé est en contradiction avec ce qui était initialement attendu dans la théorie alors qu'un mouvement rapide résulte en une plus grande variation de température qu'un mouvement lent. Avec la séquence choisie dans les figures 5.11 et 5.12, la température moyenne mesurée devrait diminuer de façon exponentielle et non augmenter, comme ce qui est observé. Cependant, plusieurs paramètres encore mal connus (tel l'échange thermique entre le thermomètre et le cristal) et mal contrôlé (tel la conductance thermique du filet de nylon) sont probablement à l'origine du comportement contradictoire. Une étude plus approfondie du modèle physique au premier ordre proposé ainsi que des améliorations à celui-ci devraient permettre de définir des séquences de rotation permettant de refroidir

(ou réchauffer) l'échantillon. Ce sujet pourra être abordé dans une suite à ce mémoire.

Lors de la dernière mesure, le montage a été endommagé lorsqu'un des fils de retenue du support en os de chien s'est cassé. Le résultat de ce bris est présenté dans la figure 5.13.



FIGURE 5.13 Photographies du montage brisé. Un des fils de retenue s'est brisé lors d'une rotation, résultant en la chute du porte-échantillon.

Le bris est principalement dû à la différence de déformation thermique entre le montage et le rotateur. Lorsque ce dernier s'est contracté, la pression générée sur le fil de retenue a augmentée². En plus, les fils de retenue ont gelé à basse température, les rendant plus fragiles et moins flexibles. Cette combinaison de contraintes a mené au scindement éventuel d'un fil, la chute du porte-échantillon et ultimement, le bris du thermomètre. Cet incident mécanique est la motivation pour la création d'un nouveau porte-échantillon encastré dans la puce de lecture (voir section 3.8), ce qui aura pour impact de prévenir la chute du montage.

5.2.3 Porte échantillon encastré

Suite à sa réparation, le thermomètre a dû être calibré de nouveau, ce qui est présenté dans la figure 5.14.

2. Le fil de retenue se contracte plus rapidement que le reste du porte échantillon.

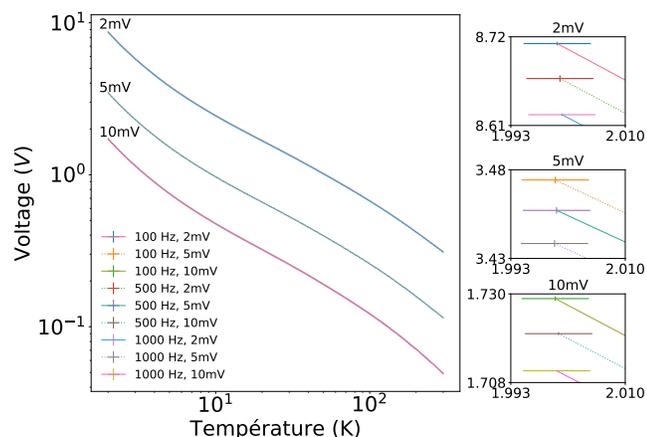


FIGURE 5.14 Troisième calibration du thermomètre CX-1080-BR pour trois fréquences (100Hz, 500Hz et 1000Hz) et résolutions du détecteur synchrone (2mV, 5mV et 10mV). Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley connecté à la sortie analogique du détecteur synchrone pour des températures de 2K à 300K. Les figures de droite permettent de définir les barres d'incertitudes sur la calibration à 2K.

Ensuite, une nouvelle séquence de mesures est effectuée et présentée dans la figure 5.15.

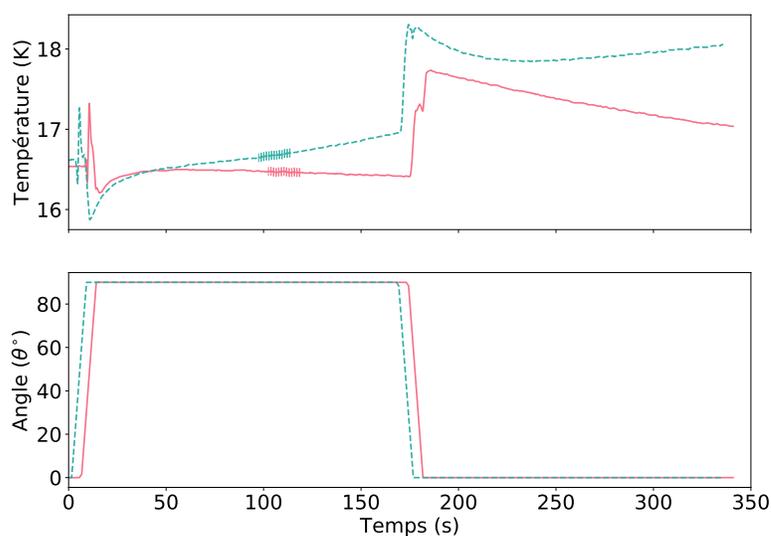


FIGURE 5.15 (Haut) Troisième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations avec un mouvement rapide (environ $12^\circ/\text{s}$). Les mesures ont été effectuées avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui à une résolution de 2mV. L'amplitude des changements de T dus à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 100s.

Cette séquence a pour premier objectif de vérifier le bon fonctionnement du montage. Les courbes mesurées présentent le même comportement que les mesures précédentes avec un refroidissement ou un réchauffement en fonction du sens de la rotation. Malgré que les deux séries de mesures effectuent la même séquence de mouvement et aient environ la même température initiale, les courbes divergent en température l'une de l'autre suite au premier mouvement. Cette divergence témoigne de l'incapacité du système à bien contrôler la température du rotateur. Il est possible d'en conclure que l'instabilité de la température du rotateur influence de façon trop importante celle du montage pour permettre un contrôle adéquat de la température de l'échantillon sur le porte-échantillon. Cette instabilité en température ne permet pas une répétition facile des mesures et ainsi de procéder à une étude de l'effet en fonction de la température. Pour remédier à cette problématique, un disque (voir la figure 3.14) a été installé sur la tête du rotateur afin d'améliorer son contact thermique avec la paroi de la chambre principale du PPMS et ainsi améliorer sa thermalisation.

L'ajout de ce disque a permis une meilleure stabilisation de la température du porte-échantillon, suite à de nombreuses heures d'attente, à 11.5K. Une longue série de mesures avec des températures initiales différentes à un champ magnétique de 5T est alors faite et une partie des résultats est présentée dans la figure 5.16.

Il est bon de noter que les courbes présentent les mêmes comportements (refroidissement lorsque tourné vers l'axe difficile et réchauffement, lorsque tourné vers l'axe facile) que celui observé lors de mesures antérieures (figures 5.9 et 5.15). En ajout, les variations en température sont d'amplitudes similaires aux mesures précédentes, mais légèrement plus faibles, ce qui suggère que le thermomètre n'est peut-être pas en aussi bon contact thermique avec le cristal ou que le contact thermique entre le cristal et le filet ait changé. De plus, en regardant les courbes débutant au voisinage de 15K, il est possible de conclure que l'ajout du disque facilite drastiquement la stabilisation de la température du montage. En plus de se stabiliser plus rapidement et d'atteindre quelques degrés kelvin inférieurs, le montage retourne à une température d'équilibre plus près de la température initiale suite à un mouvement, ce qui va permettre de reproduire plus facilement les résultats antérieurs.

Puisque ΔS_M et ΔS_R passent par un maximum autour de 15K selon la figure 4.21, il est attendu que la variation en température mesurée du cristal (ΔT_D) devrait aussi atteindre une valeur maximale près de cette température (qui est T_c) puis chuter drastiquement lorsque la température s'éloigne de la température de Curie (en diminuant ou en augmentant). Ceci serait aussi en accord avec la dépendance en température de ΔT_R estimée à partir de ΔS_R dans la figure 4.24. À partir des mesures de la figure B.14, il est possible d'extraire séparément les valeurs de ΔT_D en fonction de la température du cristal pour que les rotations provoquent soit un réchauffement, soit un refroidissement pour différentes températures

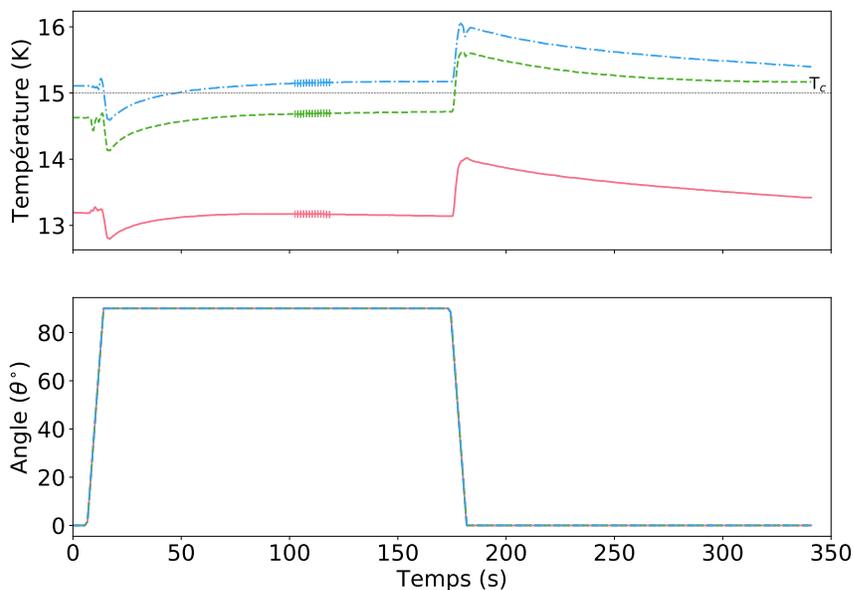


FIGURE 5.16 (Haut) Données de la quatrième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations avec un mouvement rapide (environ $12^\circ/\text{s}$). Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 2mV. Les données sont tirées de la figure B.14, qui présente toutes les données de cette ronde de mesures. L'amplitude des changements de T dû à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 100s.

initiales T_0 . Cependant, les mesures obtenues lors de cette série ne donnent pour l'instant que des résultats partiels, car celles-ci ne couvrent qu'une fourchette de température de 12K à 19K. La variation en fonction de la température pour des mouvements de refroidissement et de réchauffement est présentée dans la figure 5.17.

Malgré le fait que le maximum de ΔT_D attendu n'est pas aisément observable avec les données brutes de la figure 5.17, il est possible de mieux l'observer avec les données normalisées. Toutefois, la fourchette limitée en température ne permet pas d'observer la chute majeure de la variation attendue pour des températures bien au-dessus de T_c . Selon la figure 4.19, cette chute devrait se produire au-delà de 20K pour le TmMnO_3 . Néanmoins, elles confirment les attentes de la présence d'un maximum près de T_c .

Suite à ces mesures, une nouvelle mesure consistant en plusieurs rotations successives est faite afin de confirmer le comportement observé à la figure 5.11. Il est important de mentionner que la séquence de rotation diffère de celle de la dernière mesure puisque

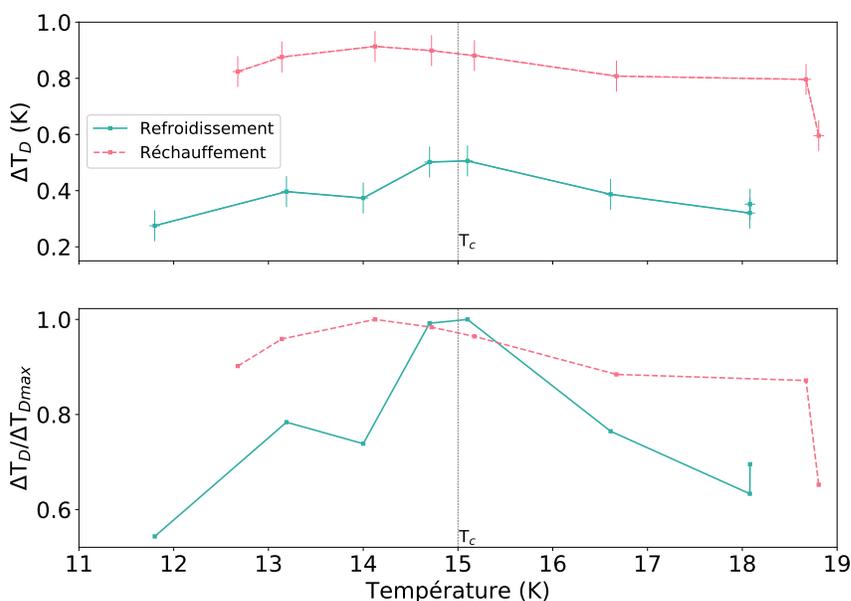


FIGURE 5.17 Évaluation du comportement de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures. (Haut) Données brutes et (bas) les données normalisées à la valeur maximale. Données tirées de la quatrième série de mesures directe de l'EMCR.

l'amplitude du mouvement change au cours de la séquence. La première rotation montre une amplitude de 90° ($0^\circ \rightarrow 90^\circ$) et est suivie par des rotations ayant une amplitude de 30° ($90^\circ \rightarrow 60^\circ \rightarrow 90^\circ$). Cette sélection d'une amplitude de 30° près de l'axe difficile permet de concentrer le mouvement dans la zone où ΔS_R varie le plus avec l'angle. Le résultat de cette séquence de rotations est présenté dans la figure 5.18.

Lors du mouvement initial de 0° à 90° , la variation en température est d'une amplitude comparable à ce qu'il a été observé à la figure 5.11, avec un ΔT_D d'environ 1K. Lors des trois rotations suivantes, les changements de températures sont près de 0.8K, malgré que le mouvement soit restreint dans la gamme d'angle 60° à 90° . Ceci confirme qu'il serait possible d'obtenir de bonnes performances de refroidissement (ou de réchauffement) sans parcourir les zones d'angles où ΔS_R varie peu. Ceci peut représenter un avantage technologique puisque le temps de rotation peut être réduit et la vitesse de rotation augmentée, mais ne peut être fait avec le montage actuel. Toutefois, après 75 secondes de mesures, l'amplitude de la variation de la température passe d'environ 0.8K à environ 0.25K de façon subite.

Soupçonnant que l'échantillon et le thermomètre ne soient plus en contact l'un avec l'autre, probablement à cause d'un moment de force magnétique trop important, le montage

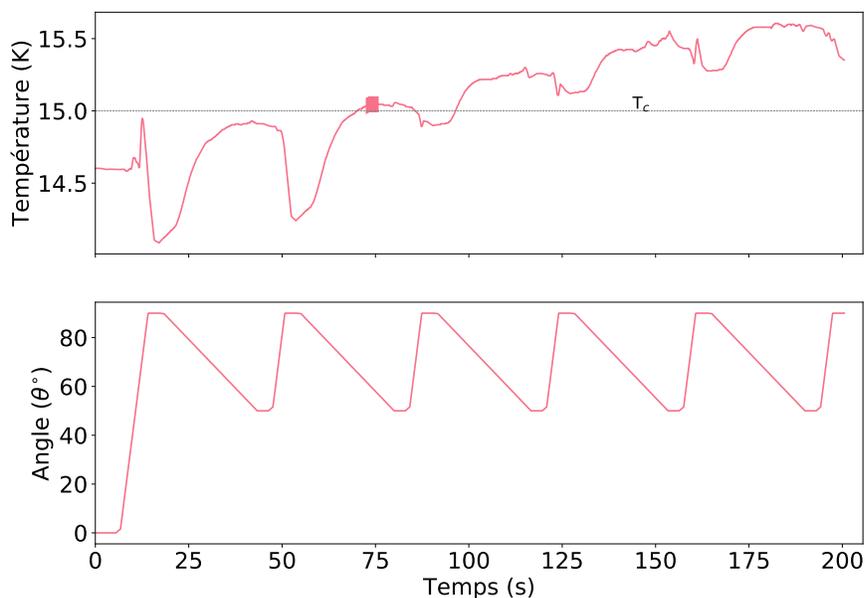


FIGURE 5.18 (Haut) Seconde mesure d'un cycle thermique du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 10mV. (Bas) Séquence des rotations avec une succession de désaimantations rapides (environ $12^\circ/\text{s}$) suivis d'aimantations lentes (environ $1.6^\circ/\text{s}$) pour une amplitude de mouvement initiale de 90° suivis de mouvement de 30° . Ces mouvements devraient provoquer un refroidissement moyen dans le temps. L'amplitude des changements de T dû à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 75s.

est alors sorti du PPMS. Constatant leur déplacement, l'échantillon est remplacé puis refroidi à nouveau. Une nouvelle séquence de mesures est effectuée. Le même montage et la même séquence de mouvement que précédemment sont employés. Une partie des données est présentée dans la figure 5.19.

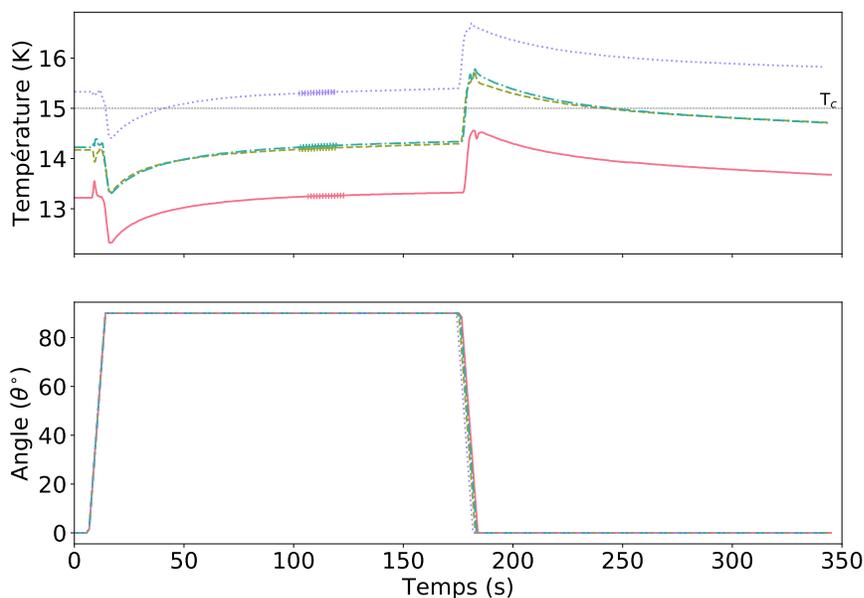


FIGURE 5.19 (Haut) Données de la cinquième série de mesures directes de l'EMCR du $TmMnO_3$ sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations avec un mouvement rapide (environ $12^\circ/s$). Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 2mV. Les données sont tirées de la figure B.16, qui présente toutes les données de cette ronde de mesures. L'amplitude des changements de T dû à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055K$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 100s.

Les mesures présentent le même comportement que celles des figures 5.9, 5.15 et 5.16 en plus d'avoir des amplitudes de variation de la température similaire lorsqu'elles ont un même T_0 (ou T_E initial). De plus, les courbes ayant une température initiale près de 14K témoignent que l'ajout du disque de thermalisation du rotateur permet de reproduire les mesures antérieures. Toutefois, la température à laquelle se stabilise le cristal n'est toujours pas la température de départ. L'ajout de disques de thermalisation supplémentaires sur le rotateur pourrait être une solution intéressante à ce problème.

À partir de la séquence de mesures présentée à la figure B.16, il est possible d'extraire à nouveau les valeurs de ΔT_D en fonction de la température initiale du cristal. Cependant, les mesures employées ne donnent que des résultats partiels, car celles-ci ne couvrent cette fois-ci qu'une fourchette de température de 11K à 16K. La variation en fonction de la température pour des mouvements de refroidissement et de réchauffement est présentée dans la figure 5.20.

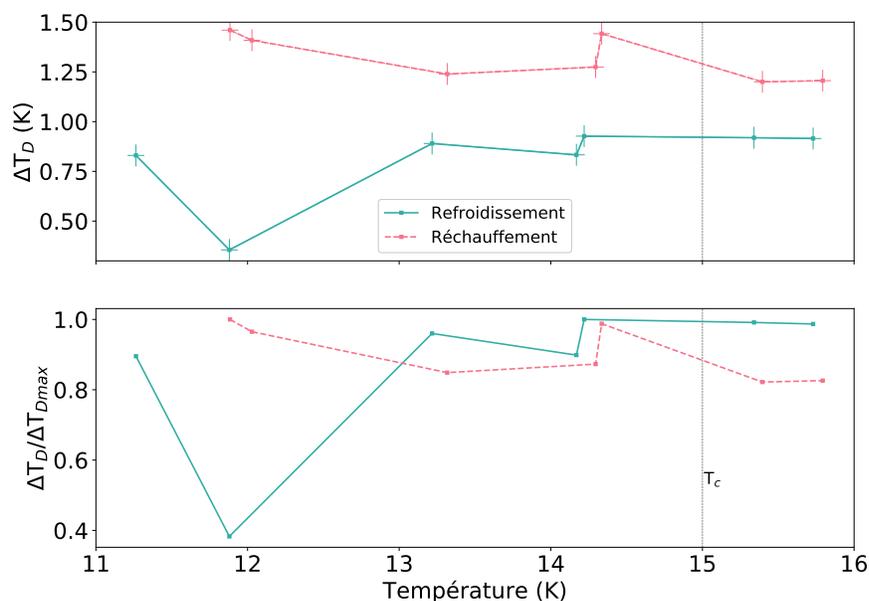


FIGURE 5.20 Évaluation du comportement de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures. (Haut) Données brutes et (bas) les données normalisées à la valeur maximale. Données tirées de la cinquième série de mesures directe de l'EMCR.

Cette fois, bien qu'il ait été possible d'atteindre et de stabiliser le montage à une température de 11.5K, il n'en va pas de même pour les amplitudes de variation. Sous 12K, la variation semble vouloir augmenter, comme s'il y avait une transition magnétique supplémentaire et inconnue. Toutefois, ce comportement est probablement lié au fait que la température du montage est très difficile à stabiliser près de 11.5K et que la moindre perturbation fait varier la température du montage en entier plutôt que celle de l'échantillon. De plus, le maximum de ΔT_D qui était très clair lors de la dernière série de mesures (figure 5.17) ne semble plus être aussi marquée. Cette différence peut être attribuée à un changement du contact thermique entre l'échantillon et le fillet comparativement aux autres mesures, expliquant des valeurs légèrement plus élevées. Ici l'hypothèse avancée est que le contact entre le cristal et le fillet peut avoir varié lorsque le cristal et le thermomètre ont été remplacés. Ce changement peut être intégré dans le paramètre K_b introduit dans le modèle physique du premier ordre présenté dans la section 3.10.

Suite à cette série de mesures, deux séries de plusieurs rotations successives ont été réalisées. Il est important de souligner que les séquences de mouvement sont constituées uniquement de rotations d'amplitude de 90° . La première mesure présente des rotations lentes

vers l'axe facile et rapides vers l'axe difficile et devrait encore une fois voir sa température moyenne diminuer, encore avec l'hypothèse que ω est le facteur dominant et qui détermine l'efficacité du refroidissement (ou réchauffement). La seconde mesure présente plutôt des rotations rapides vers l'axe facile et lentes vers l'axe difficile et donc sa température moyenne devrait augmenter suite à plusieurs rotations. Les résultats sont présentés dans la figure 5.21.

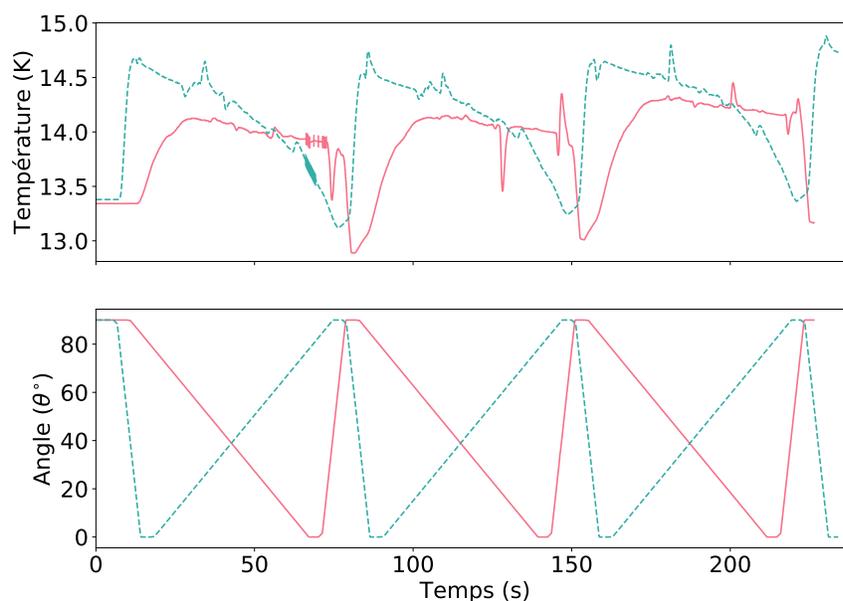


FIGURE 5.21 (Haut) Troisième mesures d'un cycle thermique du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations des deux mesures. La ligne rouge est une succession de désaimantations rapides (environ $12^\circ/\text{s}$) suivis d'aimantations lentes (environ $1.6^\circ/\text{s}$). Ces mouvements devraient provoquer un refroidissement moyen dans le temps. Les mouvements de la mesure représenté par la ligne poitillée turquoise est l'inverse de celle de la rouge et devrait provoquer un réchauffement moyen dans le temps. Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 2mV. L'amplitude des changements de T dû à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 60s.

Bien que deux comportements distincts soient attendus, la température moyenne des deux mesures augmente, ce qui va à l'encontre des attentes à nouveau. Jusqu'à présent, toutes les séquences de rotations testées ont mené à une augmentation de la température moyenne du cristal. Malgré cela, il est intéressant de noter que la température du second cycle (tirets turquoise) augmente à un rythme plus important que celle du premier (pleine rouge). Cette différence tend à suggérer que la vitesse de rotation ait bien une influence sur

ΔT_D , conformément à l'analyse de la figure 5.10.

Inopportunément, suivant un grand nombre de rotations, l'échantillon s'est de nouveau déplacé, probablement entraîné par le moment de force magnétique. Lors de son mouvement, ce dernier a entraîné le thermomètre avec lui, le frottant sur le filet de nylon et arrachant une des soudures sur ce thermomètre, comme dans la figure 5.22.



FIGURE 5.22 Bris du thermomètre CX-1080-BR suite à une friction avec le filet.

Ce bris a également endommagé le contact d'or appliqué sur le thermomètre. Sans cette composante, il n'est pas possible de souder de nouveau un fil de chrome-constantan. Cette perte justifie la création et l'essai d'un nouveau porte-échantillon qui préviendrait un bris du thermomètre avec un nouveau thermomètre à calibrer.

5.3 Mesures de l'EMCR avec le thermomètre CX-1030-GB

Le nouveau porte échantillon inclut un thermomètre CX-1030-GB. Après avoir soudé les fils de constantan sur les fils d'or du thermomètre, ce dernier est soudé sur un fil d'or de $500\mu\text{m}$ de diamètre. Ce fil d'or permet de faire le contact thermique entre le thermomètre et le cristal tout en évitant d'emprisonner le thermomètre entre le filet et le cristal. Cette approche devrait permettre d'éviter d'arracher les contacts sur le thermomètre si l'échantillon bouge de nouveau. La calibration du thermomètre CX-1030-GB est présentée dans la figure 5.23.

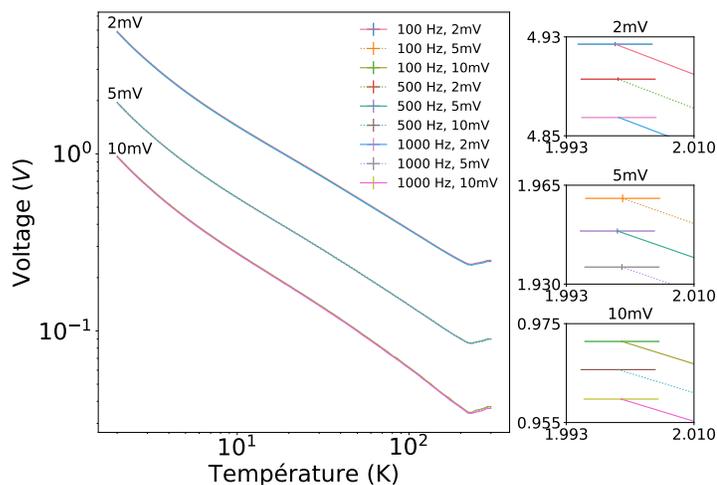


FIGURE 5.23 Calibration du thermomètre CX-1030-BG sur un fil d'or pour trois fréquences (100Hz, 500Hz et 1000Hz) et résolutions du détecteur synchrone (2mV, 5mV et 10mV). Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley connecté à la sortie analogique du détecteur synchrone pour des températures de 2K à 300K. Les figures de droite permettent de définir les barres d'incertitude sur la calibration à 2K.

Une nouvelle série de mesures avec ce nouveau montage est alors faite. Une partie des résultats est présentée dans la figure 5.24

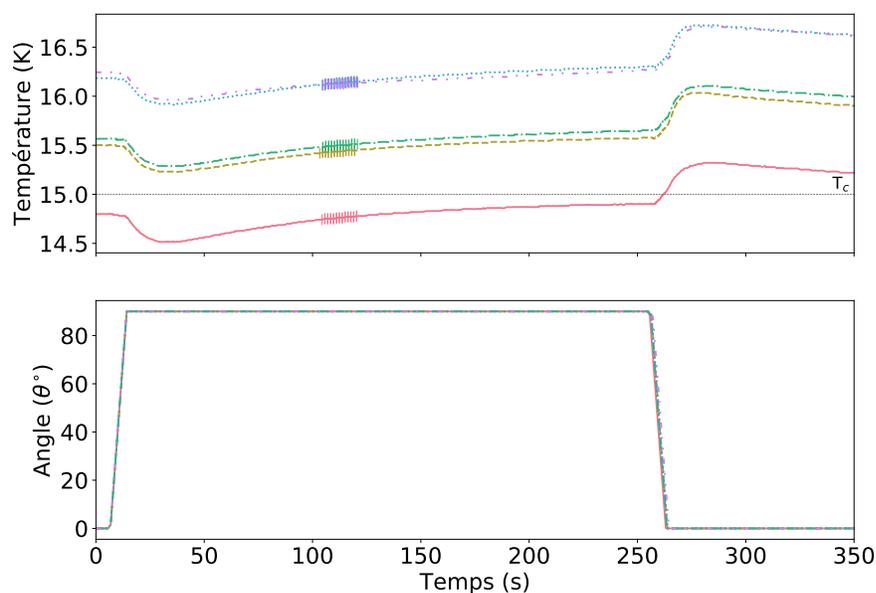


FIGURE 5.24 (Haut) Données de la sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations avec un mouvement rapide (environ $12^\circ/\text{s}$). Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 2mV. Les données sont tirées de la figure B.18, qui présente toutes les données de cette ronde de mesures. L'amplitude des changements de T dû à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et est représentée par quelques barres verticales autour de 100s.

Tout d'abord, les anomalies associées au mouvement du cristal dans le filet ne sont plus visible lors du mouvement de refroidissement ou de réchauffement du cristal. Ceci implique donc que le montage actuel contrôle mieux la position du cristal dans le filet, comparativement aux autres itérations de porte-échantillon. Ensuite, le comportement observé se répète d'une mesure à l'autre et est qualitativement le même que celui observé pour les mesures antérieures : un refroidissement lors de la rotation du cristal de façon à aligner l'axe difficile avec le champ et un réchauffement lors de l'alignement de l'axe facile avec le champ magnétique. Toutefois, une simple observation des données permet de constater que l'amplitude ΔT_D est plus faible que lors des mesures antérieures (figures 5.15, 5.16 et 5.19). L'origine la plus probable de cette décroissance significative de ΔT_D mesuré est l'ajout d'une masse importante d'or dans le montage. Une partie importante du changement d'entropie magnétique lors de la rotation sert alors à refroidir ou réchauffer la masse additionnelle du fil d'or plutôt que le cristal et le thermomètre, comme discuté dans la section 3.9. Dans le modèle physique au premier ordre, cette masse additionnelle augmente la capacité calori-

figure $C = m c_V$ et donc le temps caractéristique τ_{EMCR} (équation 3.9), influençant à la baisse l'amplitude du changement de température $\Delta T(t)$.

Malgré la grande différence observée pour l'amplitude, il est toujours possible d'extraire des figures B.18 et B.19 les valeurs de ΔT_D en fonction de la température. Toutefois, ces données ne sont toujours que partielles, car la fourchette de température débute à 14K plutôt que 11K, encore une fois à cause de problèmes de thermalisation du rotateur et de l'échantillon sous 14K. Cependant, grâce à la robustesse du montage, il a été possible de faire des mesures d'environ 15K jusqu'à 37K, ce qui permet de confirmer qualitativement la chute de ΔT_D du cristal. La variation en fonction de la température pour des mouvements de refroidissement et de réchauffement est présentée dans la figure 5.25.

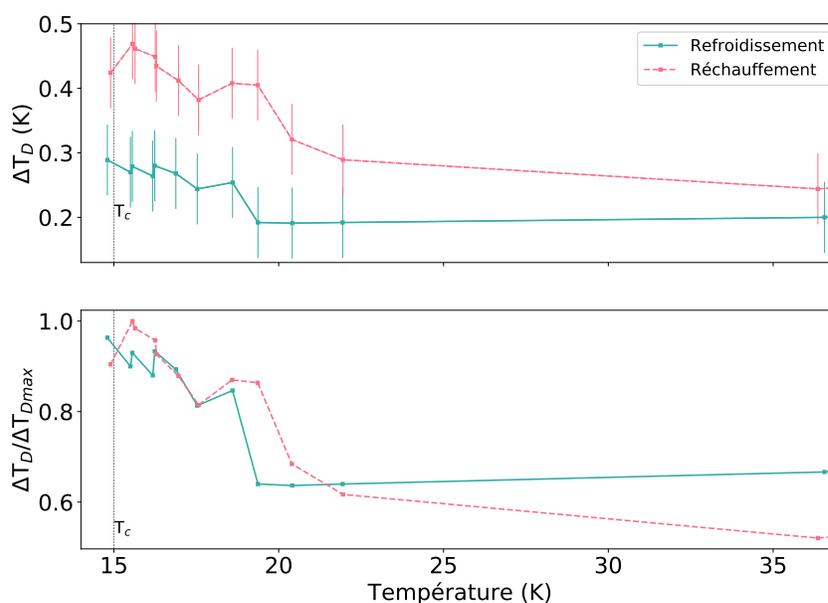


FIGURE 5.25 Évaluation du comportement de la variation du changement de température du $TmMnO_3$ pour différentes températures. (Haut) Données brutes et (bas) les données normalisées à la valeur maximale. Données tirées de la sixième série de mesures directe de l'EMCR.

En accord avec ce qu'il est mentionné dans la section 3.9.1, l'amplitude de ΔT_D est bien plus faible que pour d'autres mesures. En effet, les ΔT_D observés ici ne dépassent pas 0.5K, comparativement aux mesures précédentes qui pouvaient atteindre 1K. Il est possible d'observer qu'entre 15K et 23K, la grandeur de ΔT_D diminue d'environ 40%. Considérant la robustesse du montage, cette différence ne peut être attribuée à une erreur de manipulation,

mais plutôt à la faible variation d'entropie provoquée par la rotation dans le champ magnétique loin de T_c . Tout cela constitue une observation directe de l'EMCR complémentaire aux résultats précédents.

En combinant les différentes séries de mesures, il est possible de tracer le comportement qualitatif moyen de ΔT_D du TmMnO_3 , comme dans la figure 5.26.

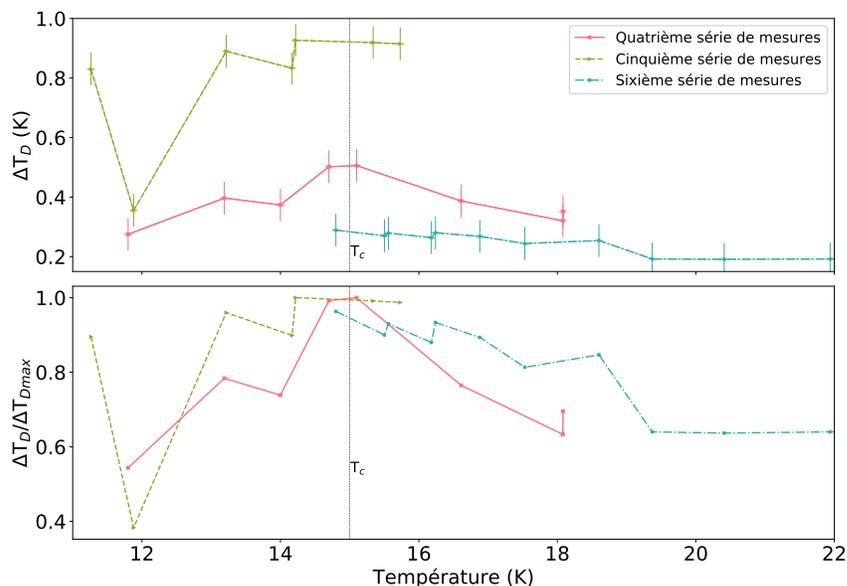


FIGURE 5.26 (Haut) Ensemble des séries de mesures de la variation du changement de température du TmMnO_3 pour différentes températures initiales pour l'étape de refroidissement et différents montages. (Bas) ΔT_D normalisé avec le maximum pour toutes les mesures.

L'ensemble des données semble indiquer la présence du maximum attendu se corrélant avec le maximum de ΔS_R . Ce comportement est confirmé davantage en superposant la mesure de ΔT_D moyen, calculé à partir des courbes de ΔT_D en fonction de T , pour toutes les mesures (refroidissement et réchauffement) et la dépendance en température de ΔT_R à 5T à la figure 5.27.

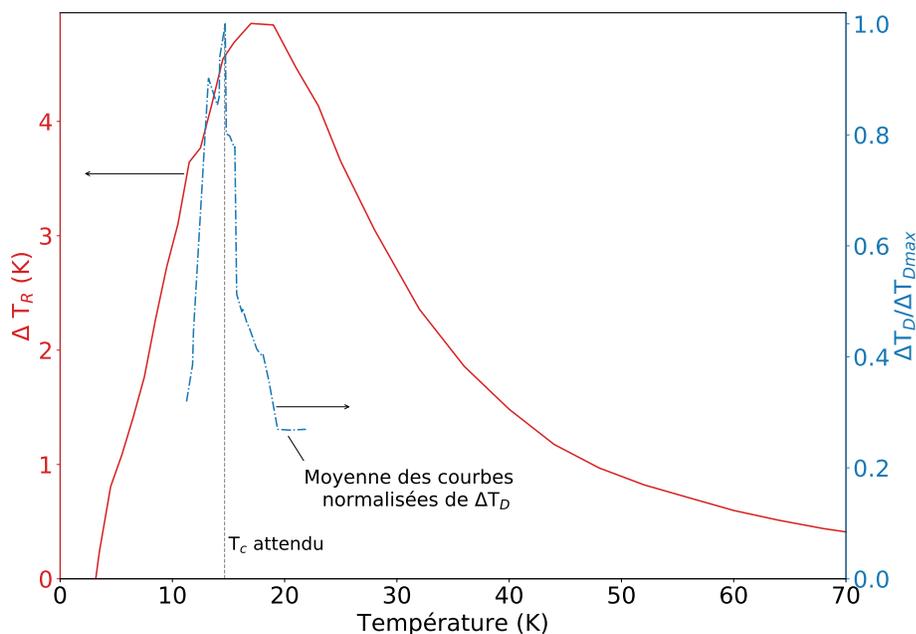


FIGURE 5.27 Comparatif du comportement de ΔT_R avec celui de ΔT_D du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T et une pression de 1×10^{-6} Torr.

En plus du fait que le comportement de ΔT_D ne se superpose pas à la courbe de ΔT_R en fonction de la température, ΔT_D présente un comportement très piqué près de T_c (environ 15K). Ce comportement inusité pourrait être attribué au fait que les mesures n'ont pas été effectuées dans des conditions adiabatiques (comme le calcul de ΔT_R suggère), contrairement aux mesures directes de l'EMC de travaux antérieurs [24, 29, 48] et comme dans la figure 1.6. Des séries de mesures complètes sur toute la gamme de température ciblée ($\sim 10\text{K}$ à 30K) supplémentaires de ΔT_D seraient nécessaires afin de confirmer le comportement observé. Également, la différence de la température où se trouve le maximum des courbes de ΔT_R (environ 16.8K) et de ΔT_D (environ 15K) pourrait être dû au fait que lors du calcul de ΔT_R (équation 1.4), il est approximé que la chaleur spécifique est celle avec un champ magnétique nul $c_v(H=0\text{T})$. Toutefois, puisque c_v semble être sensible au champ magnétique H à basse température (figure 4.22), il serait intéressant de vérifier le comportement de ΔT_R en utilisant les valeurs de $c_v(H=5\text{T})$ plutôt que celles de $c_v(H=0\text{T})$, ce qui aurait pour impact de déformer ΔT_R et possiblement déplacer son pic maximum.

Enfin, quelques mesures de séries de séquences de rotations sont présentées dans la figure 5.28.

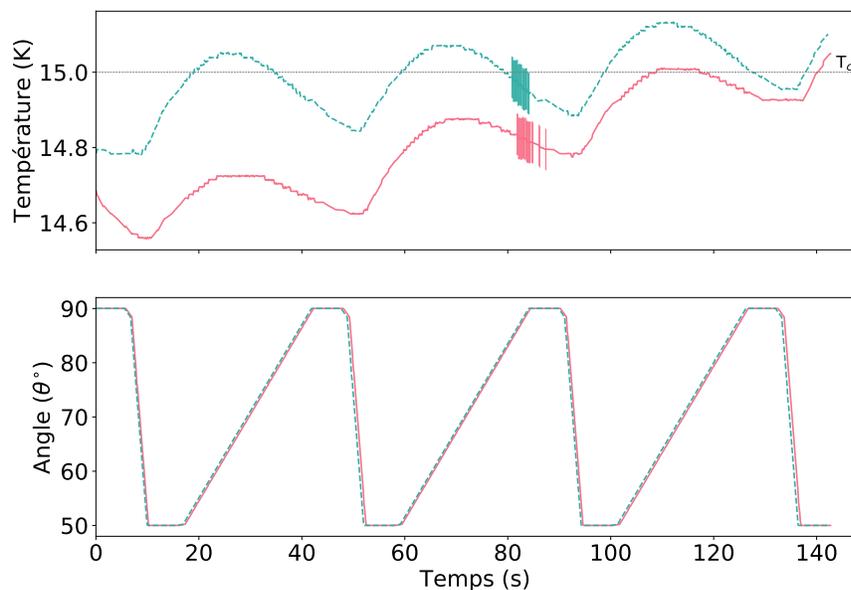


FIGURE 5.28 (Haut) Quatrième mesures d'un cycle thermique du TmMnO_3 sous un champ magnétique de 5T. (Bas) Séquence des rotations des deux mesures. Les deux séquences sont une succession de désaimantations lentes (environ $1.6^\circ/\text{s}$) suivis d'aimantations rapides (environ $12^\circ/\text{s}$). Ces mouvements devraient provoquer un réchauffement moyen dans le temps. Les mesures ont été faites avec le nanovoltmètre Keithley à la sortie analogique du détecteur synchrone qui a une résolution de 2mV. L'amplitude des changements de T dus à la dérive thermique est d'environ $\pm 0.055\text{K}$ et représentée par quelques barres verticales autour de 80s.

Malgré des amplitudes de ΔT_D bien plus faibles que lors des mesures précédentes (de $\sim 0.3\text{K}$ à 0.5K vs $\sim 1\text{K}$), la grande stabilité du montage permet l'observation du comportement asymptotique de la température moyenne de l'échantillon. Comme lors des mesures de la figure 5.21, les températures moyennes convergent vers une température de saturation T_{sat} malgré une température de départ qui n'est pas la même pour les deux mesures. Ceci suggère que la température initiale de rotation, par rapport à T_c , ne semble pas influencer la température finale du cristal après plusieurs rotations. Ces résultats fragmentaires sont inattendues. Des mesures supplémentaires avec un montage robuste, mais minimisant la présence d'excédents de masse (i.e. fil d'or) permettraient de pousser plus loin la compréhension du phénomène.

5.4 Perspectives

Pour ce qui est de la suite des choses, ce projet donne accès à plusieurs options. Tout d'abord, le modèle physique au premier ordre, malgré sa simplicité, devrait permettre de définir quelles modifications seraient pertinentes afin d'améliorer le montage (par exemple, obtenir de plus grandes valeurs de ΔT_D) en plus de mieux caractériser les paramètres qui permettraient un refroidissement de la température moyenne de l'échantillon pour une séquence de mouvements donnée. En parallèle, le montage expérimental serait modifié en fonction des améliorations et paramètres identifiés à l'aide du modèle physique, ce qui permettraient de faire des mesures plus complètes de ΔT_D en fonction de la température ainsi que d'effectuer des séquences de mouvement qui refroidiraient l'échantillon. Ensuite, il serait possible d'étudier plusieurs matériaux anisotropes différents présentant un T_c plus élevé entre 0K et 300K, ce qui pourrait représenter un réel intérêt technologique si un matériau magnétique anisotrope ayant un T_c à 300K est découvert et étudié. Il en va de même pour l'étude d'un point de vue plus fondamental de certaines grandeurs physiques pour des matériaux magnétiques anisotropes (tel l'impact de l'orientation du cristal sous un champ magnétique sur sa chaleur spécifique). En effet, selon le modèle avancé dans la section 3.10, il serait possible d'étudier un aspect plus fondamental de la physique : il serait peut-être possible d'en tirer une nouvelle approche expérimentale pour extraire ΔS_R . Ceci demanderait d'expliquer pourquoi $\Delta T_D(T)$ ne suit pas parfaitement $\Delta T_R(T)$. Toutefois, une telle extraction ($\Delta T_D \rightarrow -\Delta S_R$) ne pourra être réalisée si le montage s'éloigne davantage de conditions adiabatiques et que d'autres facteurs difficiles à modéliser s'ajoute aux problématiques déjà présente.

Conclusion

En premier lieu, l'objectif du projet de maîtrise, soit le développement d'une nouvelle méthode de mesure expérimentale pour observer directement le changement de température d'un cristal magnétique anisotrope en rotation dans un champ magnétique externe (ou effet magnétocalorique rotatif), a bien été atteint. Ainsi, un nouveau montage expérimental a été conçu, assemblé et a permis de caractériser l'effet magnétocalorique rotatif d'un cristal magnétique anisotrope autour de sa température de transition par une mesure directe. La méthode de mesure proposée consiste en la mesure en temps réel de la température du cristal lorsque ce dernier tourne sous un champ magnétique, ce qui a été vérifié comme étant fonctionnel dans le présent mémoire. En parallèle, un modèle théorique simple a été développé, facilitant la prédiction et l'analyse préliminaire des mesures sur des cristaux.

Afin d'y parvenir, plusieurs techniques de mesure et méthodes de traitement des données ont été exploitées, telle la diffraction des rayons X et différentes mesures magnétiques réalisées à l'aide des appareils SQUID et PPMS.

Les mesures d'aimantation des deux monocristaux ainsi que les mesures de chaleur spécifique du TmMnO_3 ont été effectuées. Pour un champ magnétique de 5T, les mesures isothermes du HoMn_2O_5 indiquent que l'aimantation du cristal atteint $128 \text{ Am}^2/\text{kg}$ et $27 \text{ Am}^2/\text{kg}$ selon les axes facile et difficile respectivement, mettant en évidence la grande anisotropie magnétique présente. De ces mesures, il est aussi possible de calculer la variation d'entropie $-\Delta S_M$ qui atteint des valeurs maximales de $11 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ et minimales $0.5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ selon ses axes facile et difficile, toujours pour un champ magnétique de 5T près de T_c . Enfin, ces résultats ont permis de déterminer un $-\Delta S_R$ d'environ $10.8 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, avec un ΔT_R maximum attendu de 5K (à T_c). Pour sa part, l'aimantation mesurée du TmMnO_3 , pour un champ magnétique de 5T, atteint des valeurs $98 \text{ Am}^2/\text{kg}$ et $12 \text{ Am}^2/\text{kg}$ selon les axes facile et difficile. À partir des mesures isothermes, des valeurs de $5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ et $0.09 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ sont calculées pour les axes facile et difficile respectivement à 5T près de T_c . Enfin, le $-\Delta S_R$ obtenu est d'environ $4.8 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, avec un ΔT_R maximum attendu de 4.9K. De plus, contrairement

au HoMn_2O_5 , il a été possible de mesurer la chaleur spécifique c_v du TmMnO_3 , ayant une valeur variant de $0.4 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ jusqu'à $144 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ entre 2.5K et 70K et qui suit une loi en T^3 aux plus basses températures. Ces mesures ont aussi été utilisées pour calculer $-\Delta S_M$ et contre-vérifier les résultats par aimantation, ne donnant qu'un écart maximum de 5% entre les deux méthodes.

Ces mesures préliminaires de caractérisation ont permis entre autres d'extraire la dépendance angulaire de l'entropie magnétique à champ fixe. Un modèle simple faisant intervenir le changement d'entropie magnétique lors de la rotation de ces monocristaux dans un champ magnétique externe fixe qui tient compte de la fuite de chaleur entre le cristal et le bain permet de prédire la dépendance dans le temps de la température du cristal telle que mesurée par un petit thermomètre. Pour une rotation de 90° de l'axe facile à l'axe difficile, un refroidissement d'environ 1K est attendu pour un mouvement unique. De même, le mouvement de rotation inverse doit produire un réchauffement de l'ordre de 1K . Les mesures présentées dans ce mémoire démontrent la possibilité de mesurer l'EMCR direct et les variations de température observées s'approchant des prévisions du modèle simple présenté. Plusieurs versions du montage ont été explorées, particulièrement pour répondre à des enjeux de robustesse mécanique et de thermalisation adéquate aux températures d'intérêt.

Des mesures directes de l'EMCR ont été effectuées d'abord avec le cristal de HoMn_2O_5 et des thermocouples de type E. Malheureusement, en raison de la faible taille du cristal, les dérives thermiques, combinées à un courant induit dans le thermocouple différentiel durant la rotation sous un champ magnétique, affectent les mesures. À cause de ces limitations techniques, la méthode de mesure de la température est passée de thermocouples à des thermomètres CernoxTM. Un cristal de TmMnO_3 , plus volumineux, a été sélectionné pour augmenter l'effet à observer. Suivant une calibration, le premier montage expérimental avec thermomètre a permis d'observer pour une première fois les changements de température prévus, à la fois pour une rotation entraînant un refroidissement et pour celle provoquant plutôt un réchauffement, en accord avec le modèle théorique présenté. L'effet de l'amplitude du mouvement ainsi que de la vitesse de rotation ont été mesurés, dénotant le fait que la majorité de la variation angulaire de l'entropie magnétique se produit à l'intérieur de 30° de rotation de l'axe difficile, qu'une amplitude plus grande de mouvement entraîne un ΔT_D plus élevé et enfin que la vitesse de rotation ω est directement reliée à la grandeur de ΔT_D .

Pour pallier aux complications rencontrées, tels les bris et l'instabilité thermique du rotateur, plusieurs versions de porte-échantillon ont été explorées. La possibilité d'ajouter des disques de thermalisation afin de faciliter l'évacuation de l'énergie thermique s'accumulant dans le module du rotateur lorsque le montage est sous vide a été étudiée. Les mesures directes de chaque itération de porte-échantillon présentent les mêmes caractéristiques avec

un refroidissement lors de la rotation vers l'axe difficile, un réchauffement lors de la rotation vers l'axe facile ainsi qu'une amplitude de ΔT_D plus faible lors du refroidissement.

Le comportement de ΔT_D mesuré en fonction de l'amplitude de rotation, de la vitesse de rotation ainsi que de la température est étudié. Bien que l'amplitude mesurée varie pour chaque série de mesures en raison du contact variable entre le thermomètre et l'échantillon, les mouvements de l'échantillon ainsi que l'instabilité thermique du rotateur (le ΔT_D observé varie entre 0.18K et 1.5K), chaque série présente un maximum de ΔT_D près de T_c . De plus, le comportement qualitatif se répète d'une série de mesures à une autre et suit le comportement de la dépendance en température de $-\Delta S_R(T)$ et $\Delta T_R(T)$, sans s'y superposer. Par la suite, des séries de mesures de rotations successives ont été effectuées et observées. Ces mesures ont pour objectif de déterminer une séquence de rotation qui pourrait provoquer un refroidissement moyen de la température de l'échantillon étudié. Ces mesures présentent toutes le même comportement que le premier cycle fait : une tendance asymptotique de la température moyenne qui augmente dans le temps (un réchauffement moyen), peu importe la séquence choisie. Malgré une série de mouvements censée refroidir le cristal, la température moyenne du système augmente dans le temps. Malgré cela, le caractère exponentiel en température est observé. Puisque les simulations semblent prédire le même comportement contradictoire aux attentes, ceci indique qu'il faut approfondir davantage la compréhension du montage et de sa modélisation.

Bref, avec la méthode expérimentale bien définie et démontrée fonctionnelle, il n'y a plus qu'à utiliser son potentiel expérimental afin d'explorer différents aspects de la physique des matériaux magnétiques anisotropes. À l'aide du modèle physique au premier ordre, les modifications pertinentes afin d'améliorer le montage seront identifiées. Une fois le montage amélioré, il sera possible de faire des mesures de ΔT_D pour des plages de températures de 2K jusqu'à 300K, permettant une caractérisation plus complète de ces cristaux. Tout ceci sera d'un grand intérêt technologique si un matériau possédant un T_c à 300K est découvert, puisqu'une telle réalisation permettrait d'offrir une alternative aux approches de réfrigération magnétique traditionnelle faisant intervenir des mouvements de translation en les remplaçant par des systèmes rotatifs. De plus, cette technologie permettrait également d'avoir une technologie plus écologique comparativement aux méthodes de réfrigération des appareils domestiques. D'un point de vue plus fondamental, en apportant des modifications au montage, il serait possible d'étudier l'impact de l'orientation d'un cristal sous un champ magnétique sur certaines grandeurs physiques dans des matériaux présentant une anisotropie magnétique. Enfin, cette nouvelle méthode de mesure ouvre la porte à l'étude de ΔS_R en proposant une nouvelle approche expérimentale qui permettrait de l'extraire des mesures directes proposées.

Annexe A

Détails des calculs

A.1 Énergie libre de Gibbs

Pour obtenir la relation de Maxwell pour évaluer la variation d'entropie isotherme, il est recommandé de débiter avec l'énergie libre de Gibbs [14,17] :

$$G = U - TS + PV - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H},$$
$$dG = dU - T dS - \mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + P dV - S dT - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} + V dP,$$

Puisque l'énergie libre de Gibbs est une fonction d'état, sa dérivée totale est :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} d\mathbf{H} + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T} dP.$$

Il est alors possible de faire les identifications suivantes :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} ; \quad \mu_0 V \mathbf{M} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}} \right)_{P,T} ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T}.$$

En prenant la dérivée par rapport à la température de l'aimantation :

$$\left(\mu_0 V \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial T} \right)_{P,H} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}} \right)_{P,T} \right)_{P,H}, \quad (\text{A.1})$$

$$= - \frac{\partial}{\partial \mathbf{H}} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \right)_{P,T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{H}} \right)_{P,T}. \quad (\text{A.2})$$

Avec quelques manipulations algébriques, il est possible d'écrire :

$$S(T,0) - S(T,H) = -\Delta S_M(T,0 \rightarrow H) = -\mu_0 V \int_0^H \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial T} \right)_{\mathbf{H}'} \cdot d\mathbf{H}', \quad (\text{A.3})$$

où ΔS_M est la variation d'entropie magnétique. Pour ce qui est de la relation entre la chaleur spécifique et la variation d'entropie, il est possible de débiter avec la seconde loi de la thermodynamique [14,17,23] :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{0,H} = \frac{c_p}{T}. \quad (\text{A.4})$$

Pour un champ nul :

$$S(T,0) = S_0 + \int_0^T \frac{c_p(T',0)}{T'} dT'. \quad (\text{A.5})$$

En présence d'un champ magnétique non nul :

$$S(T,H) = S_0 + \int_0^T \frac{c_p(T',H)}{T'} dT', \quad (\text{A.6})$$

ce qui mène à

$$\begin{aligned} S(T,H) - S(T,0) &= S_0 + \int_0^T \frac{c_p(T',H)}{T'} dT' - S_0 - \int_0^T \frac{c_p(T',0)}{T'} dT', \\ -\Delta S(T,0 \rightarrow H) &= \int_0^T \frac{c_p(T',H) - c_p(T',0)}{T'} dT'. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A.2 Rotation de l'aimantation

Afin de pouvoir faire les simulations numériques voulues de l'EMCR en utilisant ΔS_R extrait des mesures d'aimantation, il est nécessaire de connaître l'aimantation en fonction de l'angle [1] de l'échantillon étudié¹. Pour réaliser ce calcul, il faut débiter avec les relations entre le champ magnétique et l'aimantation².

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}.$$

1. L'angle θ est celui entre l'orientation de l'axe facile et l'orientation de l'axe difficile.

2. L'équation utilisée est valide si χ dépend du champ magnétique. Également, la relation entre la susceptibilité magnétique et l'aimantation est linéaire en champ loin de la saturation magnétique.

Toutefois, cette équation est valide pour une orientation donnée. Pour un cristal en rotation sous un champ magnétique, il faut considérer l'impact de l'orientation du champ par rapport au cristal de la façon suivante (dans le référentiel du laboratoire) :

$$\mathbf{M} = R\chi R^{-1}\mathbf{H},$$

où R est la matrice de rotation³ Le champ H est initialement orienté selon l'axe y , comme dans les figures A.1 et A.2. La rotation est faite autour de l'axe z , ce qui permet d'écrire la matrice de rotation comme une matrice 2×2 comme dans les équations A.8 et A.9. Toutefois, dans le cas où le champ magnétique serait aligné selon l'axe z , la matrice R serait 3×3 .

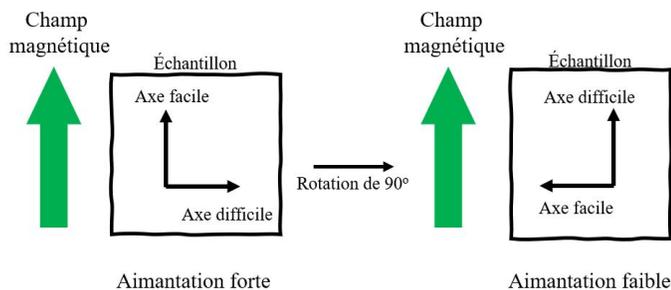


FIGURE A.1 Schéma d'un échantillon orienté dans un champ magnétique. L'angle θ est l'angle entre l'axe facile du cristal et le champ magnétique appliqué. Initialement, le champ est selon y .

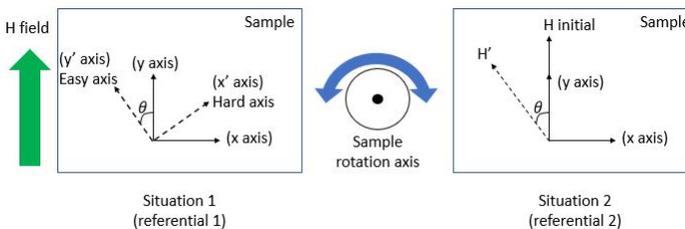


FIGURE A.2 Schéma d'un échantillon orienté dans un champ magnétique pour deux situations distinctes. À gauche, le référentiel est le laboratoire tandis qu'à droite, le référentiel est l'échantillon.

3. Il est bon de spécifier que $RR^{-1} = \mathbf{I}$.

$$R_z(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (\text{A.8})$$

$$R_z^{-1}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

ce qui mène à

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \end{bmatrix}.$$

Puisque l'échantillon est placé entre deux bobines supraconductrices dans un PPMS, il est prudent de supposer que le champ magnétique est selon un axe y et que sa composante selon x est nul. Par simplification, $H_y = H$:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ H \end{bmatrix}, \\ &= \begin{bmatrix} \chi_{xx} \cos \theta - \chi_{yx} \sin \theta & \chi_{xy} \cos \theta - \chi_{yy} \sin \theta \\ \chi_{xx} \sin \theta + \chi_{yx} \cos \theta & \chi_{xy} \sin \theta + \chi_{yy} \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ H \end{bmatrix}, \\ \mathbf{M} &= \begin{bmatrix} \chi_{xx} \cos^2 \theta - \chi_{yx} \sin \theta \cos \theta - \chi_{xy} \cos \theta \sin \theta + \chi_{yy} \sin^2 \theta \\ \chi_{xx} \sin \theta \cos \theta + \chi_{yx} \cos^2 \theta - \chi_{xy} \sin^2 \theta - \chi_{yy} \sin \theta \cos \theta \\ \chi_{xx} \sin \theta \cos \theta - \chi_{yx} \sin^2 \theta + \chi_{xy} \cos^2 \theta - \chi_{yy} \cos \theta \sin \theta \\ \chi_{xx} \sin^2 \theta + \chi_{yx} \cos \theta \sin \theta + \chi_{xy} \sin \theta \cos \theta + \chi_{yy} \cos^2 \theta \end{bmatrix} \mathbf{H}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

ce qui est la forme générale. Pour une température qui diffère de la température de transition T_c et dans le cas d'un champ magnétique suffisamment faible, il est possible d'approximer la

susceptibilité magnétique comme étant diagonale sans perte de généralité ($\chi_{xy} = \chi_{yx} \rightarrow 0$).

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} \cos^2 \theta + \chi_{yy} \sin^2 \theta & (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \sin \theta \cos \theta \\ (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \sin \theta \cos \theta & \chi_{xx} \sin^2 \theta + \chi_{yy} \cos^2 \theta \end{bmatrix} \mathbf{H}, \quad (\text{A.11})$$

en rappelant que $\mathbf{H} = H_y \hat{y}$:

$$= \begin{bmatrix} (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \sin \theta \cos \theta H \\ (\chi_{xx} \sin^2 \theta + \chi_{yy} \cos^2 \theta) H \end{bmatrix},$$

$$M_x = (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \sin \theta \cos \theta H \quad ; \quad M_y = (\chi_{xx} \sin^2 \theta + \chi_{yy} \cos^2 \theta) H. \quad (\text{A.12})$$

Les résultats obtenus pour M_x et M_y semblent être en accord avec le comportement attendu d'un cristal anisotrope. En effet, si la susceptibilité magnétique est isotrope ($\chi_{xx} = \chi_{yy}$), l'aimantation ne serait que purement selon le champ magnétique en tout temps donc indépendante de l'orientation du cristal. En plus, lorsque l'axe facile est aligné ou perpendiculaire au champ magnétique, l'aimantation est parallèle au champ magnétique et varie entre $\chi_{yy}H$ (maximum) et $\chi_{xx}H$ (minimum). Pour les angles entre 0 et $\pi/2$, il est normal que l'orientation de l'aimantation diffère de celle du champ magnétique : le cristal est anisotrope. Il est de bonne pratique de vérifier la norme de l'aimantation :

$$\begin{aligned} \|\mathbf{M}\| &= \sqrt{M_x^2 + M_y^2}, \\ &= \sqrt{(\chi_{xx} - \chi_{yy})^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + (\chi_{xx} \sin^2 \theta + \chi_{yy} \cos^2 \theta)^2 H^2}, \\ &= \sqrt{(\chi_{xx}^2 + \chi_{yy}^2 - 2\chi_{xx}\chi_{yy}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \chi_{xx}^2 \sin^4 \theta + \chi_{yy}^2 \cos^4 \theta + 2\chi_{xx}\chi_{yy} \sin^2 \theta \cos^2 \theta H^2}, \\ &= \sqrt{\chi_{xx}^2 \sin^2 \theta (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) + \chi_{yy}^2 \cos^2 \theta (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) H^2}, \\ &= \sqrt{\chi_{xx}^2 \sin^2 \theta + \chi_{yy}^2 \cos^2 \theta} H. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

De nouveau, si le cristal est isotrope, la grandeur de l'aimantation ne peut être que χH et orientée avec le champ magnétique. Donc, avec des mesures d'aimantation uniquement selon $\theta = 0^\circ$ (axe facile) et $\theta = 90^\circ$ (axe difficile), il est possible d'évaluer \vec{M} pour tout angle d'inclinaison θ dans le plan xy et donc de calculer les isothermes correspondant pour tout θ . Ce qui permet de calculer $-\Delta S_M$ pour tout angle intermédiaire.

A.3 Modèle physique du premier ordre

A.3.1 Situation générale avec une puissance constante

Avant de calculer la température en fonction du temps, $T(t)$, pour le système en rotation développé dans le cadre de cette recherche, il est bon d'introduire l'approche physique qui a inspiré le modèle du premier ordre. Il est possible d'évaluer la capacité calorifique C avec une méthode de mesure adiabatique en mesurant la variation en température ΔT d'un corps en fonction du temps selon l'apport d'une source d'énergie externe ΔE (qui peut aussi être décrit comme étant la chaleur Q_{appl}). La capacité calorifique est alors décrite comme :

$$\Delta E = C\Delta T \quad \rightarrow \quad C = \frac{Q_{appl}}{\Delta T}, \quad (\text{A.14})$$

où ΔE est l'énergie injectée dans le système, C est la capacité calorifique⁴ et ΔT , la variation en température. Une mesure de capacité calorifique implique donc d'injecter de l'énergie ΔE via une source de puissance externe contrôlée $P = \Delta E/\Delta t$ (dans le cas où la source de chaleur est une résistance, $P = RI^2$) pour un intervalle de temps Δt , ce qui aura pour conséquence d'augmenter la température du corps de ΔT . Dans ce cas, l'équation A.14 peut être réécrite comme :

$$C = \frac{P\Delta t}{\Delta T} \rightarrow C \frac{\Delta T}{\Delta t} = P \quad (\text{A.15})$$

Toutefois, l'expression A.14 n'est valide que pour un système isolé thermiquement. Pour une situation plus réaliste, tout contact thermique entre l'échantillon et son environnement doit être considéré comme une fuite de la chaleur contrôlée par une conductance thermique K_b , ce qui est schématisé dans la figure A.3.

Dans le cas du montage de mesure de capacité calorifique présenté, le lien thermique principal entre la plateforme (ici, le substrat) et le bain thermique sont les fils de connexion entre la plateforme et l'appareil⁵. Ce lien évacue de l'énergie vers le bain thermique. Le courant de chaleur, pour sa part, peut être exprimé comme $j_q = -K_b(T - T_0)$. Tout ceci permet la réécriture de l'équation A.15 comme

4. la chaleur spécifique c_v ($C = mc_v$) peut également être utilisée [70].

5. La plateforme est suspendue sous vide par les mêmes fils qui sont utilisés pour mesurer la résistance du thermomètre et pour appliquer le courant dans l'élément chauffant.

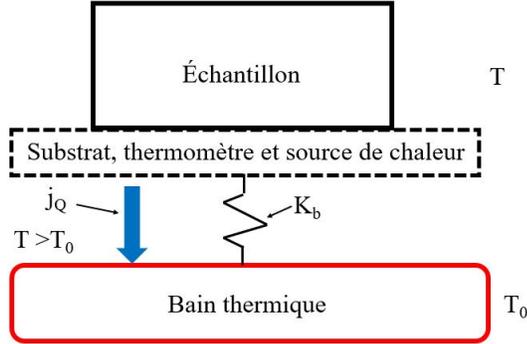


FIGURE A.3 Schéma d'un modèle de fuite thermique au premier ordre pour la mesure de capacité calorifique. Ici, il est supposé que l'échantillon, le substrat, le thermomètre ainsi que la source de chaleur aient la même température T et que le bain thermique est à une température T_0 .

$$C \frac{dT}{dt} = P(t) - K_b(T - T_0). \quad (\text{A.16})$$

où il est supposé que Δt est infinitésimal. Lors d'une mesure traditionnelle de capacité calorifique, la puissance P constante est appliquée sur un intervalle de temps court de façon à faiblement faire varier la température. Dans ce cas, il est possible de supposer que C et K_b ont des valeurs constantes pour de faibles intervalles de temps et de température. Ensuite, l'équation A.16 peut être résolue avec un changement de variable $T \rightarrow T - T_0 - P/K_b = T_s$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} C \frac{dT}{dt} &= -K_b \left(T - T_0 - \frac{P}{K_b} \right), \\ \frac{dT_s}{T_s} &= -\frac{K_b}{C} dt. \end{aligned}$$

Maintenant, il ne reste qu'à calculer l'intégrale :

$$\begin{aligned} \int \frac{dT_s}{T_s} &= \int -\frac{K_b}{C} dt, \\ \ln T_s &= -\frac{K_b}{C} t + \text{cste}, \\ T_s &= e^{-t/\tau} e^{\text{cste}} = A e^{-t/\tau}, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Où A est une constante à déterminer et

$$\tau = C/K_b. \quad (\text{A.18})$$

Il est désormais possible d'écrire :

$$T - T_0 - \frac{P}{K_b} = Ae^{-t/\tau}. \quad (\text{A.19})$$

Pour déterminer la constante A , les conditions initiales sont nécessaires. Tout d'abord, lorsque $t \rightarrow 0$, la température est $T \rightarrow T_0$. L'équation A.19 devient alors :

$$\begin{aligned} T_0 - T_0 - \frac{P}{K_b} &= A, \\ -\frac{P}{K_b} &= A. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

En reprenant l'expression A.17 et en lui posant des bornes, il est possible de déterminer la variation de la température ΔT :

$$\begin{aligned} \int_{T(t \rightarrow 0)}^{T(t)} \frac{dT_s}{T_s} &= \int_0^t -\frac{K_b}{C} dt, \\ \ln T_s(t) - \ln T_s(t \rightarrow 0) &= -\frac{K_b}{C}(t - t_0), \\ \ln(T - T_0 - P/K_b) - \ln(T_0 - T_0 - P/K_b) &= -\frac{K_b}{C}t, \\ \ln((T - T_0 - P/K_b) / -P/K_b) &= -\frac{K_b}{C}t, \\ \frac{T - T_0 - P/K_b}{-P/K_b} &= e^{-t/\tau}, \\ T - T_0 = \Delta T &= \frac{P}{K_b} \left(1 - e^{-t/\tau}\right). \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Le résultat exprimé par l'équation A.21 permet la mesure de la capacité calorifique, pour laquelle la variation de température ΔT tend exponentiellement vers une constante. Une mesure de $T(t)$ permettra d'extraire τ , K_b et donc C . Ce résultat n'est toutefois valide que lorsque de l'énergie d'une source externe est transmise à l'échantillon et est connue. Lorsqu'il n'y a plus de puissance appliquée ($P = 0$), la température ne devrait que varier de façon exponentielle vers celle du bain. Également, il est bon de souligner la diminution de la grandeur de ΔT_D lors de l'augmentation de la grandeur de K_b , comme il est possible de

s'y attendre. Lorsque la puissance appliquée est nulle ($P = 0$), T n'est pas nécessairement T_0 à $t \rightarrow 0$. La solution du système serait (en reprenant l'équation A.19) :

$$T - T_0 = A,$$

avec $T = T_i$ lorsque $t \rightarrow 0$:

$$T_i - T_0 = A,$$

qui peut être substitué dans A.19. Ce qui mène à :

$$T(t) = (T_i - T_0)e^{-t/\tau} + T_0 \quad (\text{A.22})$$

ce qui confirme que la température atteindra T_0 en l'absence de puissance externe.

A.3.2 EMCR

Dans l'expérience de mesure directe de l'EMCR, aucune puissance externe n'est appliquée au système. Les changements de température résultent de transferts d'entropie entre la partie magnétique (S_M) et le réseau cristallin (S_L). Cette situation est schématisée dans la figure A.4 où un lien thermique vers le bain de chaleur doit être conservé.

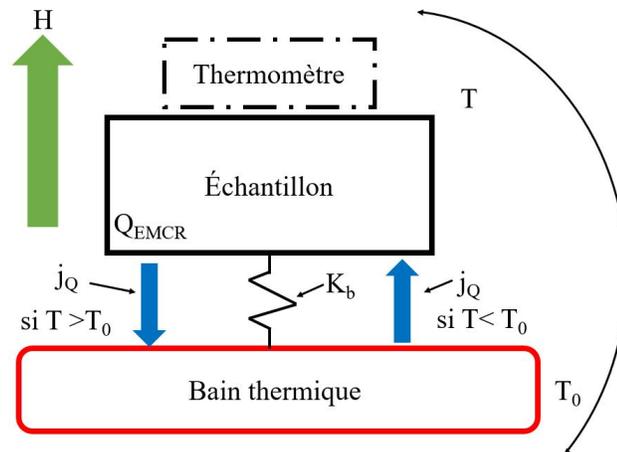


FIGURE A.4 Schéma d'un modèle de fuite thermique au premier ordre pour l'EMCR. Ici, il est supposé que le thermomètre ainsi que l'échantillon ont la même température T et que le bain thermique est à une température T_0 .

En l'absence de $P(t)$, l'équation A.16 s'écrit :

$$C \frac{dT}{dt} = -K_b(T - T_0), \quad (\text{A.23})$$

où C est la capacité calorifique totale incluant une composante C_L du réseau et une composante magnétique C_M . Puisque la capacité calorifique est une grandeur extensive et en utilisant la seconde loi de la thermodynamique (équation A.4), il est possible de faire intervenir la somme des entropies respectives :

$$C = C_L + C_M = T \frac{dS_L}{dT} + T \frac{dS_M}{dT}, \quad (\text{A.24})$$

où S_L est l'entropie associée aux vibrations du réseau et S_M est l'entropie magnétique. En substituant cette somme dans l'équation A.23 et avec une réorganisation des termes :

$$C_L \frac{dT}{dt} = -T \frac{dS_M}{dT} \frac{dT}{dt} - K_b(T - T_0), \quad (\text{A.25})$$

qui résulte en :

$$C_L \frac{dT}{dt} = -T \frac{dS_M}{dT} - K_b(T - T_0). \quad (\text{A.26})$$

Ceci explicite que le changement en température est une conséquence de la variation dans le temps de l'entropie magnétique lors de la rotation du cristal dans un champ magnétique appliqué. Dans le cas du montage présenté dans ce mémoire (sections 3.6 à 3.9), l'échantillon joue alors le rôle du substrat et de la source de chaleur de la figure A.3 d'un montage de mesure de chaleur spécifique. De plus, le filet de nylon est le lien thermique entre le montage thermomètre/échantillon et le bain thermique. Ce lien permet l'évacuation de la chaleur vers le bain ou d'extraire de l'énergie du bain, selon si l'échantillon se réchauffe ou se refroidit, respectivement. Une telle fuite peut être exprimée par un courant de chaleur $j_q = -K_b(T - T_0)$, comme dans l'équation A.26.

En supposant, pour l'instant, une relation linéaire simple entre S_M et l'angle de rotation θ , il est possible d'écrire

$$\frac{dS_M}{dt} \sim \frac{\partial S_M}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dt}, \quad (\text{A.27})$$

où $\partial S_M / \partial \theta$ sera une constante. En considérant la fuite thermique, l'équation de la température pour le dispositif en rotation devient :

$$C \frac{dT}{dt} = -T \left(\frac{\partial S_M}{\partial \theta} \right) \left(\frac{d\theta}{dt} \right) - K_b(T - T_0). \quad (\text{A.28})$$

La nouvelle expression remplaçant ici la puissance permet d'obtenir des valeurs positives ou négatives, dépendamment des signes respectifs de $\partial S_M / \partial \theta$ et $d\theta / dt$. Ce terme de "puissance effective" permet donc d'engendrer des valeurs positives ou négatives de dT / dt , ce qui signifie un réchauffement, comme pour le modèle de capacité calorifique, ou un refroidissement, ce qui n'était pas considéré auparavant, et qui se distingue de la mesure de chaleur spécifique.

D'ailleurs, le terme de puissance effective devient rapidement problématique considérant sa dépendance en température (T) ainsi que ses dépendances en temps dans les termes $\left(\frac{\partial S_M}{\partial \theta} \right)$ et $\left(\frac{d\theta}{dt} \right)$. Toutefois, le problème peut être simplifié s'il est supposé que le cristal tourne à une vitesse angulaire $d\theta / dt = \omega$ constante, ce qui est expérimentalement facile à réaliser, et que ΔS_M est linéaire selon l'angle. Ceci impliquerait que $\partial S_M / \partial \theta$ est également une constante (ce qui peut être vérifié avec des mesures d'aimantation).

Dans le cas adiabatique ($K_b = 0$) :

$$\begin{aligned} C_L \frac{dT}{dt} &= -T \left(\frac{\partial S_M}{\partial \theta} \right) \omega, \\ \int \frac{dT}{T} &= - \int \frac{1}{C_L} \left(\frac{\partial S_M}{\partial \theta} \right) \omega dt, \\ \ln T &= - \frac{1}{C_L} \left(\frac{\partial S_M}{\partial \theta} \right) \omega t + cste, \\ T &= T_i e^{-t/\tau}, \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

où $\tau = C_L / \left(\left(\frac{\partial S_M}{\partial \theta} \right) \left(\frac{d\theta}{dt} \right) \right)$. Il est important de noter que le signe de τ peut changer en fonction des signes de $\partial S_M / \partial \theta$ et ω . Ces signes déterminent si l'échantillon chauffe ou refroidit. Pour évaluer T_i , il faut utiliser la condition initiale où $t \rightarrow 0$ ce qui mène à $T(t \rightarrow 0) = T_0$. Ceci mène à :

$$\begin{aligned} T(t \rightarrow 0) &= T_0 = T_i e^{0/\tau} \longrightarrow T_0 = T_i, \\ T(t) &= T_0 e^{-t/\tau}. \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Dans le cas où il y a de l'échange de chaleur entre l'échantillon et le bain thermique (il faut

reprendre l'équation A.28) :

$$C_L \frac{dT}{dt} = -T \frac{\partial S_M}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dt} - K_b(T - T_0),$$

avec une vitesse angulaire constante dans le temps ($d\theta/dt \rightarrow \omega$) :

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{K_b}{C_L} \left(T \left(1 + \frac{1}{K_b} \frac{\partial S_M}{\partial \theta} \omega \right) - T_0 \right).$$

Comme précédemment, un changement de variable est requis pour résoudre cette équation, suivi d'une intégration. Toutefois, avant d'entamer ces calculs, il serait pratique d'écrire une première définition, soit :

$$\frac{1}{K_b} \frac{\partial S_M}{\partial \theta} \omega \equiv Y, \quad (\text{A.31})$$

ce qui mène à :

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{K_b}{C_L} (T(1 + Y) - T_0).$$

Ici, afin de simplifier la solution, il est supposé que Y reste constant lors de la rotation du cristal. Ensuite il est réécrit :

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{K_b(1 + Y)}{C_L} \left(T - \frac{T_0}{(1 + Y)} \right),$$

avec un changement de variable $T_s = \left(T - \frac{T_0}{(1 + Y)} \right)$

$$\begin{aligned} \frac{dT_s}{dt} &= -\frac{K_b(1 + Y)}{C_L} T_s, \\ \frac{dT_s}{T_s} &= -\frac{K_b(1 + Y)}{C_L} dt. \end{aligned}$$

Maintenant que les variables sont séparées, il est possible de trouver la solution :

$$\begin{aligned} \int \frac{dT_s}{T_s} &= -\int \frac{K_b(1 + Y)}{C_L} dt, \\ \ln T_s &= -\frac{K_b(1 + Y)}{C_L} t + \text{cste}, \end{aligned}$$

$$T_s = T_i e^{-\frac{K_b(1+Y)}{C_L} t}.$$

où T_i est une constante à déterminer. En définissant ;

$$\tau_{EMCR} = \left(\frac{C_L}{K_b(1+Y)} \right), \quad (\text{A.32})$$

$$T - \frac{T_0}{(1+Y)} = T_i e^{-t/\tau_{EMCR}}. \quad (\text{A.33})$$

Posant T_E , la température initiale au moment d'entamer le mouvement :

$$T_E - \frac{T_0}{(1+Y)} = T_i e^{0/\tau_{EMCR}},$$

$$T_i = T_E - \frac{T_0}{(1+Y)},$$

qui peut être injectée dans l'équation A.33 :

$$T - \frac{T_0}{(1+Y)} = \left(T_E - \frac{T_0}{(1+Y)} \right) e^{-t/\tau_{EMCR}}.$$

Ce qui donne :

$$T(t) = \left(T_E - \frac{T_0}{(1+Y)} \right) e^{-t/\tau_{EMCR}} + \frac{T_0}{1+Y}, \quad (\text{A.34})$$

où T_E est la température initiale de l'échantillon au début d'un cycle de réchauffement ou de refroidissement (à $t \rightarrow 0$). En étudiant bien l'équation A.34, il est possible de conclure que la grandeur de Y est ce qui dicte le comportement de l'échantillon. En effet, un $Y < -1$ aurait pour conséquence de changer le signe de τ_{EMCR} et des termes $T_0/(1+Y)$, ce qui résulterait en un réchauffement de l'échantillon. Dans le cas contraire où $Y > -1$, le comportement inverse serait attendu.

Vérification des unités

Avant de continuer, une étude des unités est pertinente. D'abord, récrivons l'équation A.34 de façon explicite :

$$T(t) = \left(T_E - \frac{T_0}{1 + \frac{1}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta} \omega} \right) e^{-t/\tau_{EMCR}} + \frac{T_0}{1 + \frac{1}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta} \omega},$$

dont les unités sont

$$\begin{array}{ll}
 - T_E : (\text{K}) & - T_0 : (\text{K}) \\
 - K_b : (\text{W/K}) \rightarrow (\text{kg m}^2/\text{s}^3\text{K}) & - C : (\text{J/K}) \\
 - \frac{\partial S_M}{\partial \theta} : (\text{J/ K } \theta) & - \omega : (\theta / \text{s}) \\
 - t : (\text{s}) & - \tau_{EMCR} = \frac{C_L}{K_b \left(1 + \frac{1}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta} \omega\right)} : (\text{s})
 \end{array}$$

De façon générale (et traditionnellement), la mesure de ΔS_M par aimantation est divisée par la masse de l'échantillon (en kg) afin de permettre une comparaison de la variation de l'entropie magnétique entre différents échantillons dans la littérature. Dans le but d'adapter l'équation plus haut à cette réalité, ΔS_M (J/K) est convertie en variation d'entropie magnétique par masse (J/kg K), ce qui mène à $\partial S_M / \partial \theta \rightarrow m \partial S_R / \partial \theta$, ce qui tient en compte le fait que seule la partie de l'entropie magnétique variant avec l'angle de rotation θ est pertinente.

De la même façon, la chaleur spécifique c_v , obtenue par des mesures indépendantes afin d'évaluer la capacité calorifique $C = mc_v$, est utilisée.

Avec ces ajustements, l'équation A.34 devient :

$$T(t) = \left(T_E - \frac{T_0}{1 + \frac{m}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta} \omega} \right) e^{-t/\tau_{EMCR}} + \frac{T_0}{1 + \frac{m}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta} \omega},$$

et avec la définition suivante :

$$\frac{m}{K_b} \frac{\partial S_R}{\partial \theta} \omega = \Xi, \quad (\text{A.35})$$

où S_R (ou ΔS_R) sera en J/K-kg. Enfin, l'équation décrivant la température de l'échantillon est :

$$T(t) = \left(T_E - \frac{T_0}{(1 + \Xi)} \right) e^{-t/\tau_{EMCR}} + \frac{T_0}{1 + \Xi}. \quad (\text{A.36})$$

où

$$\tau_{EMCR} \equiv \frac{mc_v}{K_b(1 + \Xi)} \quad (\text{A.37})$$

Dans le but de vérifier la validité de cette équation, les conditions aux limites sont utilisées. Dans le cas d'un temps infini sans rotation, l'équation A.36 résulte en T_0 , ce qui est normal

puisque le cristal a un temps infini pour relaxer et retourne à la température de son environnement. À $t \rightarrow 0$, l'équation donne T_E , ce qui est attendu également si la température n'a pas atteint T_0 . En regardant l'équation A.36 ainsi que l'expression du temps de relaxation (plus haut), il est possible de comprendre que le cycle de réchauffement ou de refroidissement sera déterminé par quelques éléments :

1. La grandeur de $-\Delta S_R$ et surtout sa variation selon l'angle ($\partial S_R / \partial \theta$) ;
2. La vitesse de rotation de l'échantillon (ω) dans le champ magnétique a un impact majeur sur la grandeur et le signe du temps de relaxation τ ;
3. La position initiale (θ_0) ;
4. La valeur de K_b qui dicte l'échange thermique entre l'échantillon et le bain de chaleur ;
5. La masse de l'échantillon qui dicte les limites du pouvoir thermique de l'échantillon.

Spécifications

En principe, la température d'un cristal anisotrope, lors de cycles thermiques, devrait tendre vers une valeur asymptotique dictée par la masse de l'échantillon, les positions initiale et finale, sa température initiale ainsi que les vitesses de rotation utilisées suite à plusieurs mouvements. Toutefois, si le signe de certaines variables changent en fonction de la température (i.e. ΔS_R , ce qui est possible pour certains matériaux), cette conclusion pourrait être erronée. En effet, le bon jeu de signes et de grandeurs (sens de rotation, grandeur de Ξ , etc) peut amener l'équation vers une solution qui est divergente, ce qui n'est pas une solution physique, mais pourrait créer des problèmes pour des simulations si cette possibilité n'est pas tenue en compte lors des calculs numériques. Dans les travaux qui suivront ce mémoire, il serait intéressant de vérifier s'il est même possible de tirer avantage de ce fait pour obtenir un refroidissement efficace.

A.4 Calculs de la conductance thermique du filet

Avec la conductivité thermique étant

$$K = \frac{\kappa A}{L}, \quad (\text{A.38})$$

ici, $A = \pi r^2 = 1.605 \times 10^{-5} \text{cm}^2$, L est la longueur des fils et $\kappa = 0.001 \text{W/cmK}$. Dans un carré de $0.095 \text{cm} \times 0.095 \text{cm}$, il y a 5 fils dans un sens et 2 tresses dans l'autre. Donc pour un carré de $1.1 \text{cm} \times 0.9 \text{cm}$, il y a environ 58 fils dans une direction et 19 dans l'autre. Pour un seul fil la conductance est

$$\begin{aligned} K_{1 \text{ fil long}} &\simeq \frac{1.605 \times 10^{-5} \text{cm}^2}{1.1 \text{cm}} 0.001 \text{W/cm K} \\ &\simeq 1.458 \times 10^{-8} \text{W/K} \\ K_{1 \text{ fil court}} &\simeq \frac{1.605 \times 10^{-5} \text{cm}^2}{0.9 \text{cm}} 0.001 \text{W/cm K} \\ &\simeq 1.783 \times 10^{-8} \text{W/K}. \end{aligned}$$

En supposant que le courant thermique ne va tendre à circuler que dans les brins horizontaux, la conductance thermique de l'ensemble des fils est :

$$\begin{aligned} K_{1 \text{ feuille}} &\simeq 58 \cdot 1.458 \times 10^{-8} \text{W/K}, \\ &= 84.564 \times 10^{-8} \text{W/K}. \end{aligned}$$

Ce qui est pour une couche. Lorsque replié, le filet utilisé dans l'expérience mènera :

$$K_{\text{Total}} \simeq 1.691 \times 10^{-6} \text{W/K}.$$

Si l'échantillon est en contact avec les 58 fils horizontaux, cette approximation est raisonnable. toutefois, l'échantillon n'est en contact qu'avec les fils en dessous de lui. Puisque l'échantillon est environ 2mm de large, il est en contact avec environ 11 fils. Ceci implique donc que la conductivité est :

$$\begin{aligned} K_{1 \text{ feuille}} &\simeq 11 \cdot 1.458 \times 10^{-8} \text{W/K}, \\ &= 1.605 \times 10^{-7} \text{W/K}. \end{aligned}$$

Ce qui est pour une couche. Lorsque replié, le filet utilisé dans l'expérience mènera :

$$K_{\text{Total}} \simeq 3.21 \times 10^{-7} \text{W/K}.$$

Qui est un ordre de grandeur plus faible que le résultat précédent.

A.5 Induction magnétique

Puisque les thermocouples utilisés forment des boucles et qu'il est soupçonné qu'il y a de l'induction de Faraday, il est pertinent d'estimer la grandeur du voltage de Faraday induit dans les boucles. Le flux magnétique traversant une boucle est décrit comme :

$$\phi = B \cdot A, \quad (\text{A.39})$$

avec B le champ magnétique qui est constant et A l'aire de la boucle formée par le thermocouple différentiel qui varie comme $A \cos(\theta)$. La différence de potentiel induite dans cette boucle en rotation dans un champ magnétique s'écrit :

$$V_i = -\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} BA \cos(\theta) = \omega BA \sin(\theta). \quad (\text{A.40})$$

Dans le cas du montage présenté, il a été approximé que les deux boucles avaient une aire similaire, ce qui donne une aire totale d'environ $14.3 \times 10^{-6} \text{m}^2$. Le flux magnétique a une valeur de (pour $B = 5\text{T}$) :

$$\phi = B \cdot A = 70 \times 10^{-6} \text{Tm}^2, \quad (\text{A.41})$$

pour $\theta = 0$. Dans le cas de l'approximation des petits angles, où un mouvement d'environ 30° ($\pi/6$) en un temps de 1 seconde :

$$\sin(\theta) \simeq \theta \simeq \frac{\pi}{6}, \quad (\text{A.42})$$

avec une vitesse de rotation de

$$\frac{\theta}{t} = \frac{\pi/6}{1\text{s}} = \frac{\pi \text{ rad}}{6 \text{ s}}. \quad (\text{A.43})$$

La différence de potentiel induite est approximée à :

$$V_i \simeq 70 \times 10^{-6} \text{Tm}^2 \left(\frac{\pi}{6}\right) \left(\frac{\pi}{6}\right) \quad (\text{A.44})$$

$$= 19.18 \times 10^{-6} \text{V}. \quad (\text{A.45})$$

Ce voltage est du même ordre de grandeur que ceux observés à la figure 5.2. Ce constat implique qu'il est préférable de trouver une alternative pour mesurer la variation de température de l'échantillon au cours de sa rotation.

Annexe B

Résultats

B.1 Résultats pour le HoMn_2O_5 de M. Balli

Puisque les simulations reproduisent les résultats obtenus précédemment par M. Balli [4,5,48], il est jugé que ces derniers sont suffisamment adaptés pour être utilisés avec d'autres cristaux.

Les prochains graphiques sont faits à partir des données de *Balli et al.* [4]. La susceptibilité du HoMn_2O_5 est présentée dans la figure B.1.

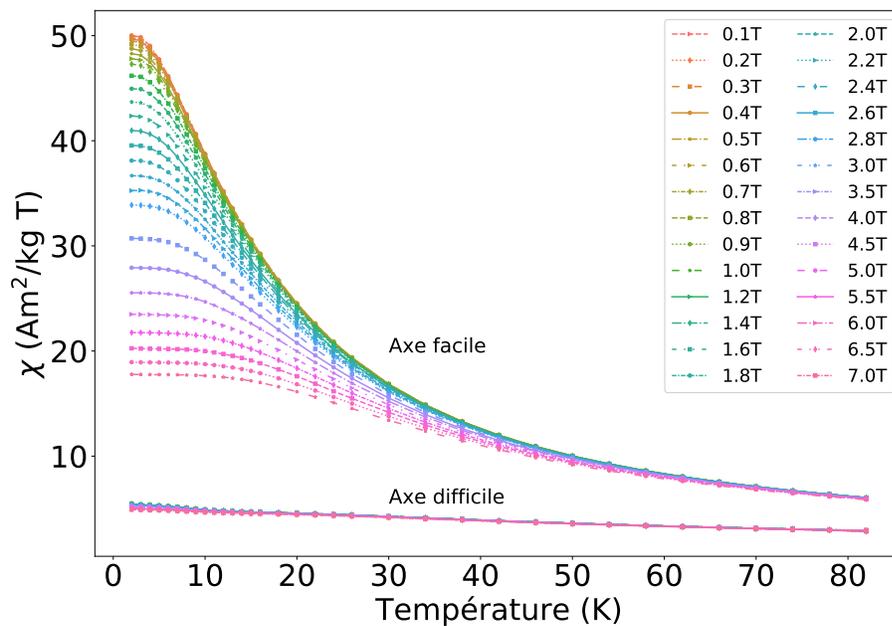


FIGURE B.1 Susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal HoMn_2O_5 pour plusieurs champs magnétiques.

L'inverse de la susceptibilité pour le HoMn_2O_5 est présentée dans la figure B.2.

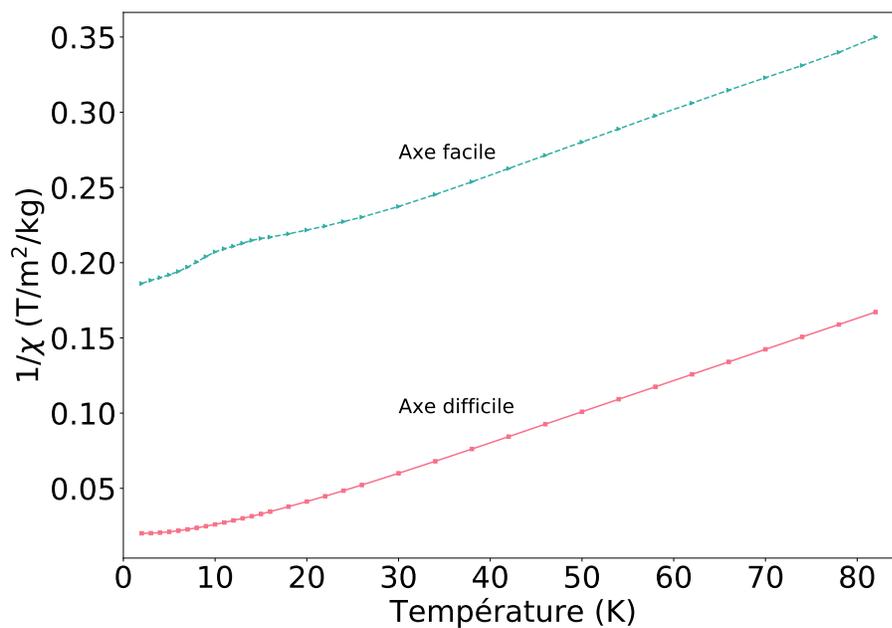


FIGURE B.2 Susceptibilité magnétique du HoMn_2O_5 avec un champ magnétique de 0.1T selon les axes cristallins.

Le fait que la régression linéaire pour l'axe facile (ou 0°) ait une valeur négative en température lorsque $1/\chi = 0$ indique que la phase magnétique est AF. Pour l'axe facile, la valeur positive indique une phase FM. Ensuite, $1/\chi$ pour plusieurs champs magnétiques dans la figure B.3.

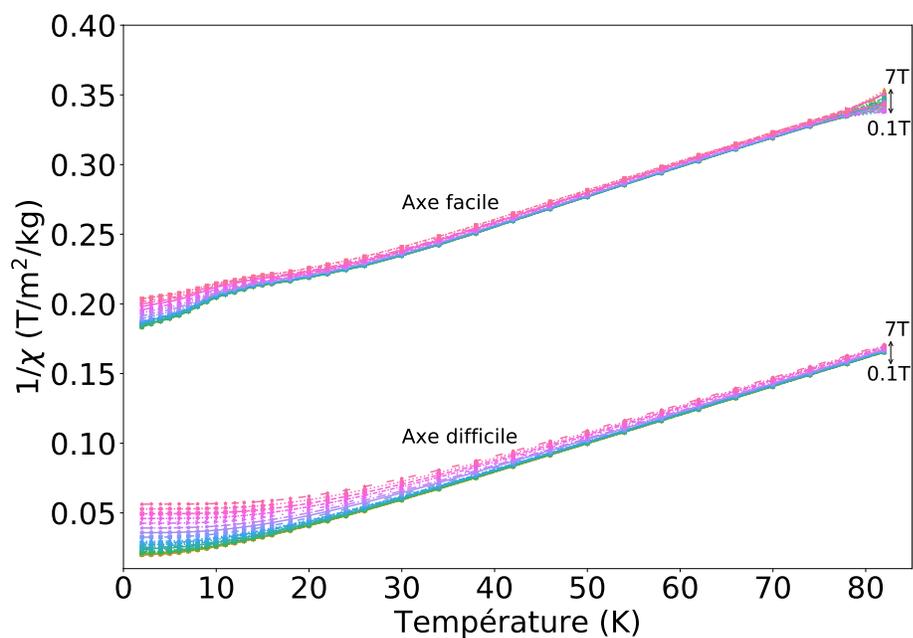


FIGURE B.3 Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal HoMn_2O_5 .

Variation de l'entropie $-\partial\Delta S_M/\partial\theta$ du HoMn_2O_5 selon l'angle dans la figure B.4.

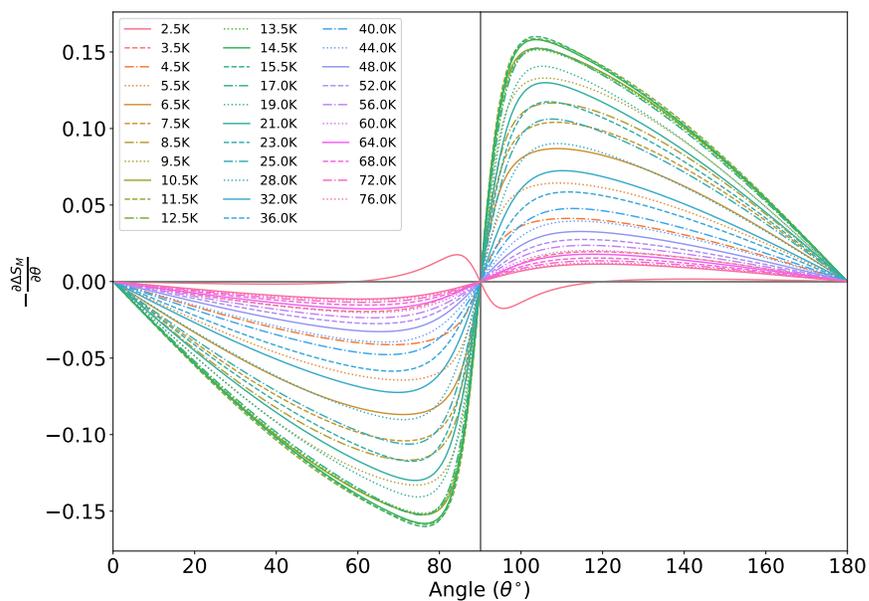


FIGURE B.4 Dérivée de l'entropie selon l'angle de rotation du HoMn_2O_5 échantillon A à un champ magnétique de 5T et plusieurs températures.

B.2 Résultats supplémentaires pour le HoMn_2O_5 de cette étude

Les graphiques suivants sont produits avec les données d'isothermes (M vs H pour un éventail de températures déterminées) du présent mémoire.

$1/\chi$ du HoMn_2O_5 est présenté dans la figure B.5.

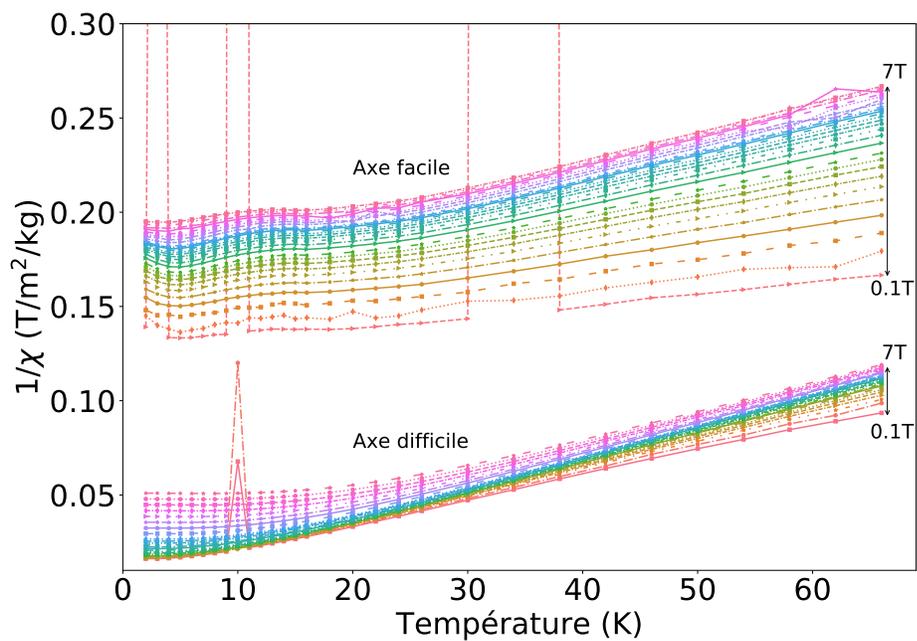


FIGURE B.5 Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal HoMn_2O_5 pour plusieurs champs magnétiques.

L'axe difficile présente une phase AF très forte (haute température de transition), tandis que l'axe facile présente une phase FM faible (faible température de transition).

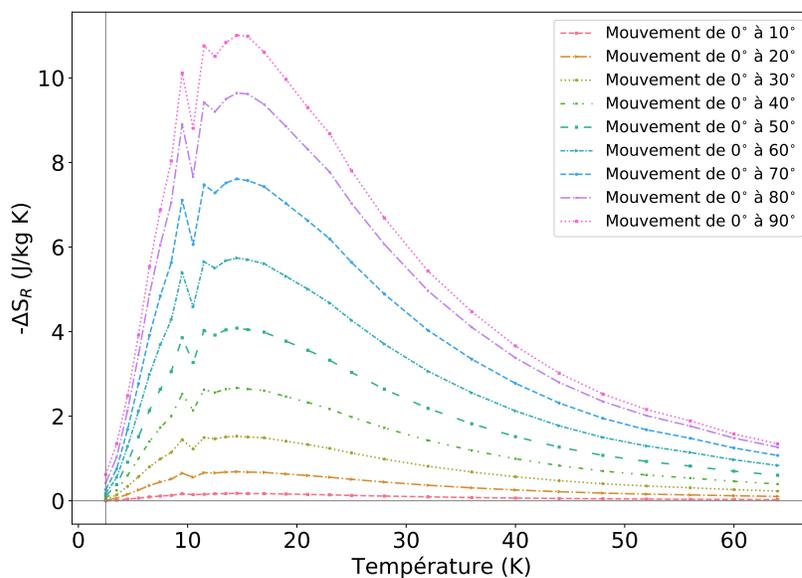


FIGURE B.6 $-\Delta S_R$ selon la température du HoMn_2O_5 à un champ magnétique de 5T pour un mouvement variant de 10° à 90° .

B.3 Résultats supplémentaires pour le TmMnO_3

La figure B.7 montre un exemple d'un spectre θ - 2θ permettant d'observer le pic [118], attendu pour un angle 2θ de 73.38° .

L'aimantation selon la température du TmMnO_3 dans la figure B.8.

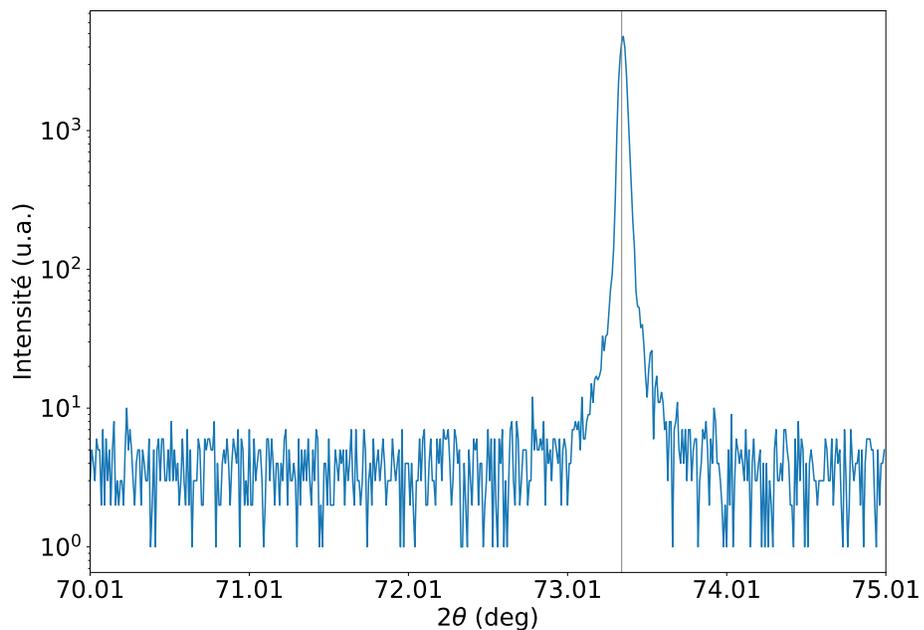


FIGURE B.7 Spectre θ - ω du TmMnO₃ pour le pic [118].

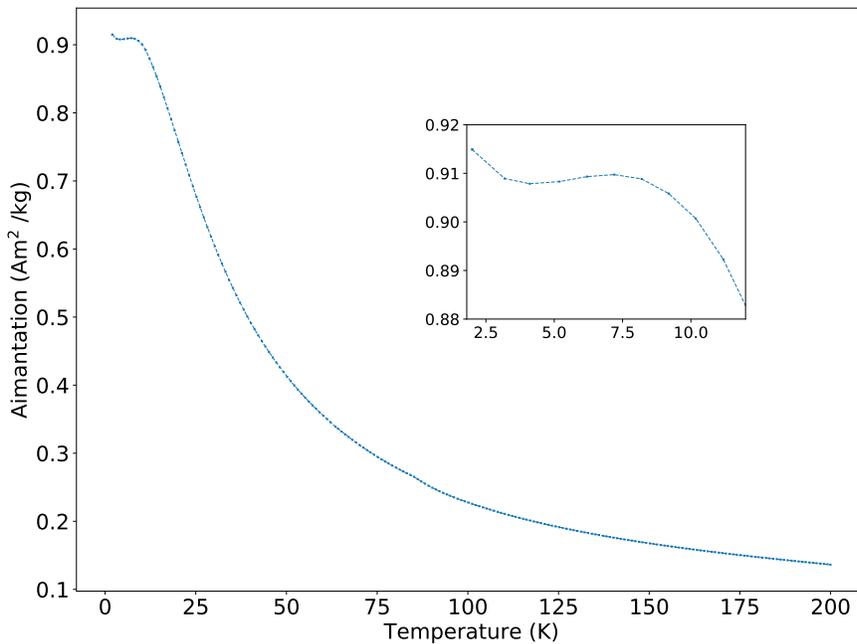


FIGURE B.8 Courbe de l'aimantation en fonction de la température du TmMnO₃ sous un champ magnétique de 0.05T selon l'axe facile.

$1/\chi$ du TmMnO₃ est présenté dans la figure B.9.

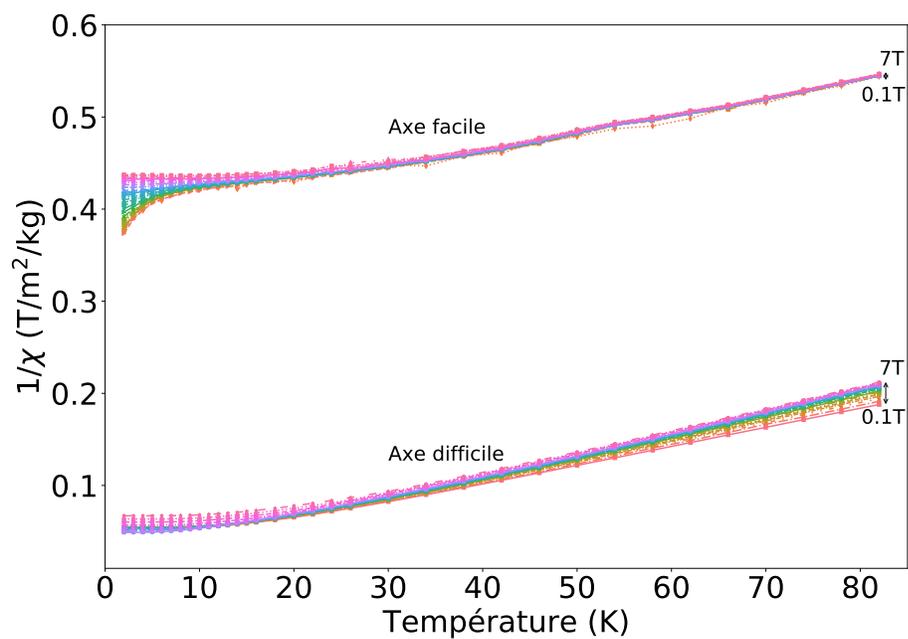


FIGURE B.9 Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal TmMnO_3 pour plusieurs champs magnétiques.

Selon ces courbes, le TmMnO_3 présente une phase AF très forte selon l'axe difficile et une phase FM presque faible selon l'axe facile. $-\Delta S_R$ pour différentes amplitudes de mouvements et un champ magnétique de 5T est présenté dans la figure B.10

$-\Delta S_R$ pour différents champs magnétiques et un mouvement de 90° est présenté dans la figure B.11

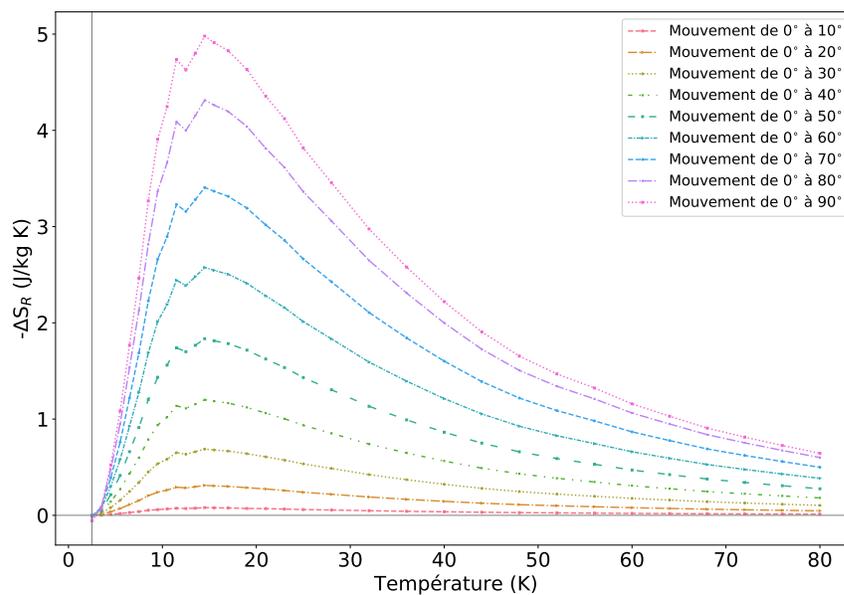


FIGURE B.10 $-\Delta S_R$ selon la température du $TmMnO_3$ à un champ magnétique de 5T pour un mouvement variant de 10° à 90° .

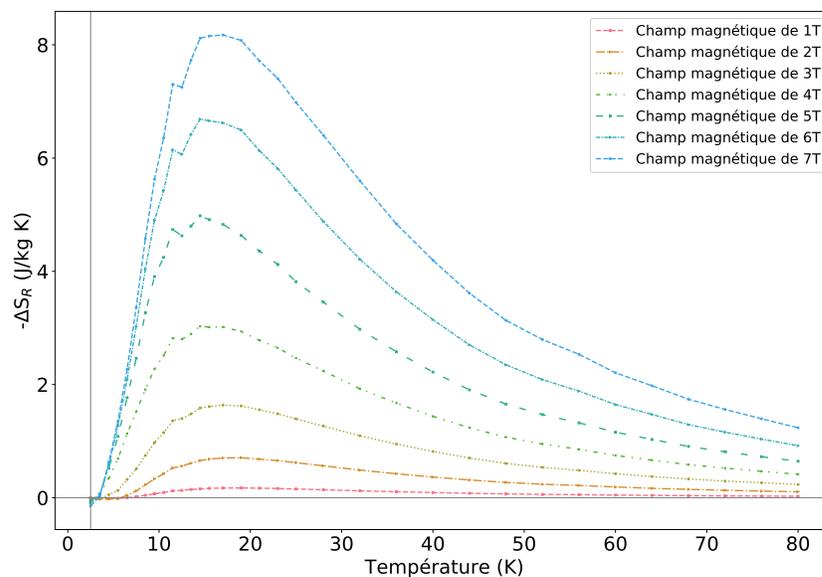


FIGURE B.11 $-\Delta S_R$ selon la température du $TmMnO_3$ pour un champ magnétique variant de 1T à 7T et un mouvement de 90° .

ΔT_R pour différents angles de rotation et un champ magnétique de 5T est présenté dans la figure B.12

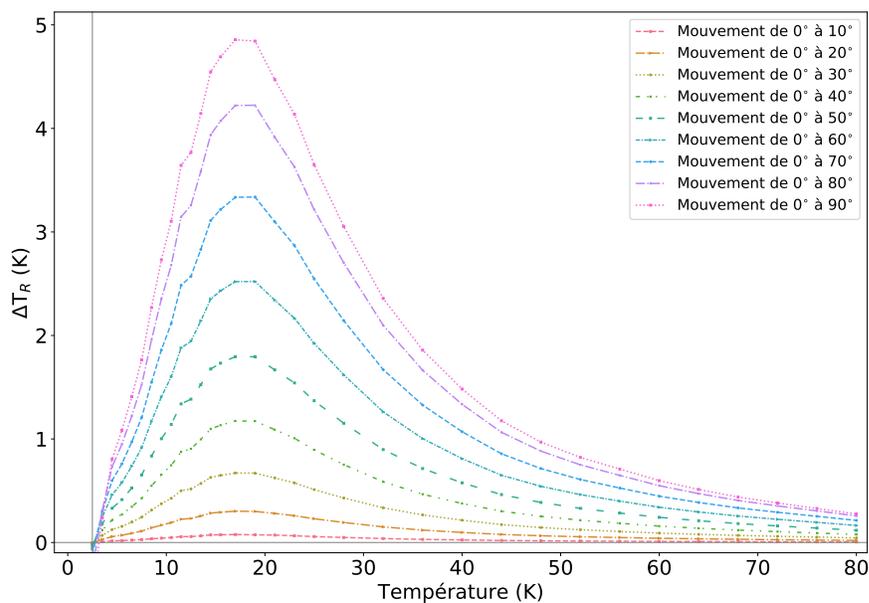


FIGURE B.12 ΔT_R selon la température du $TmMnO_3$ à un champ magnétique de 5T pour un mouvement variant de 10° à 90° .

ΔT_R pour différents champs magnétiques et un mouvement de 90° est présenté dans la figure B.13

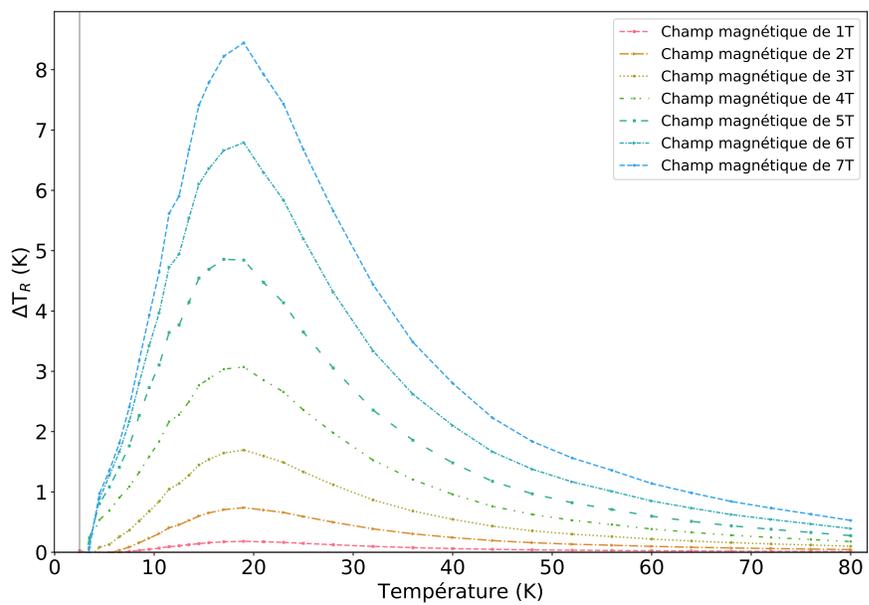


FIGURE B.13 ΔT_R selon la température du $TmMnO_3$ pour un champ magnétique variant de 1T à 7T et un mouvement de 90° .

Quatrième série de mesures directes de l'EMCR complète du TmMnO_3 dans la figure B.14.

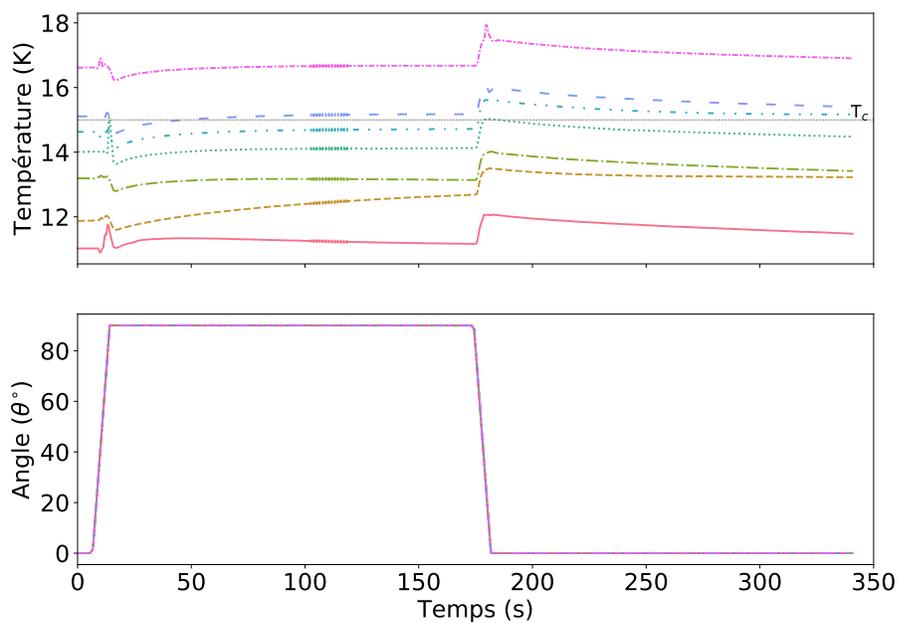


FIGURE B.14 Quatrième série de mesure directe de l'EMCR du TmMnO_3 .

Mesure de la stabilité de la cinquième série de mesures directes de l'EMCR complète du TmMnO_3 dans la figure B.15.

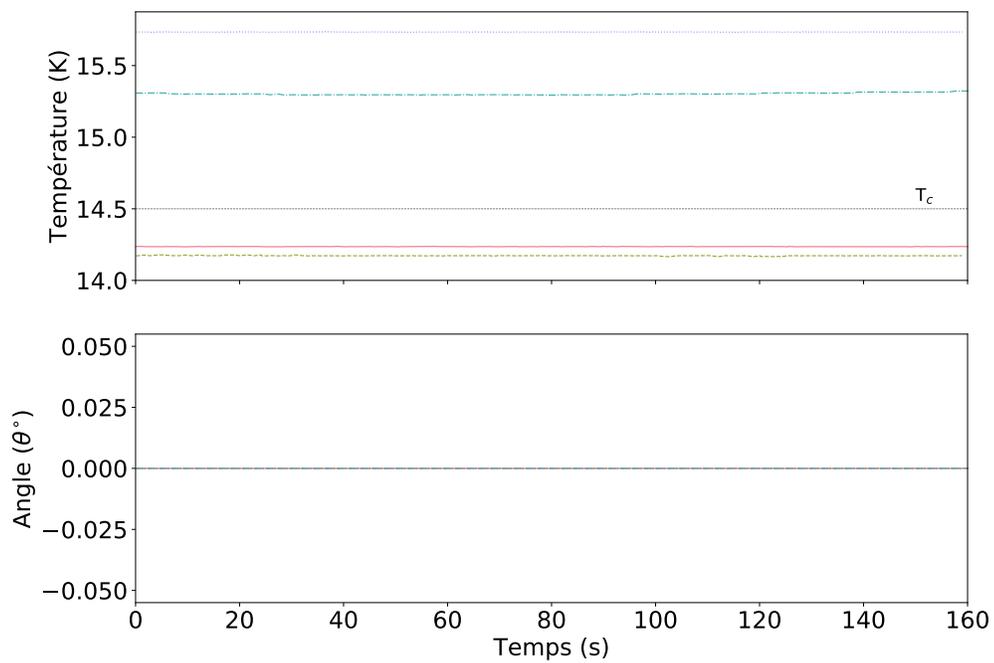


FIGURE B.15 Mesures de la stabilité en température de la cinquième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 .

Cinquième série de mesures directes de l'EMCR complète du TmMnO_3 dans la figure [B.16](#).

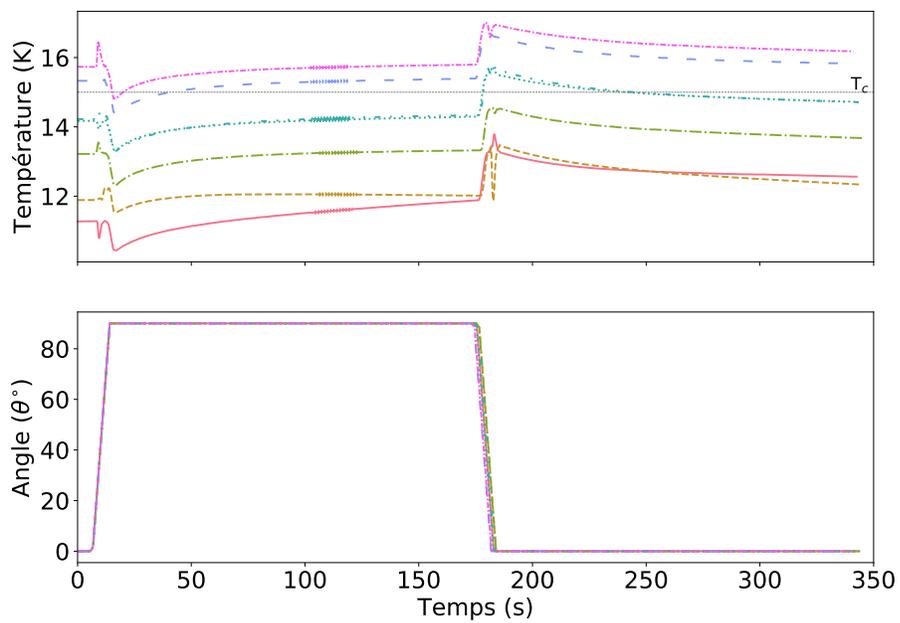


FIGURE B.16 Cinquième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 .

Mesure de la stabilité de la sixième série de mesures directes de l'EMCR complète du TmMnO_3 dans la figure B.17.

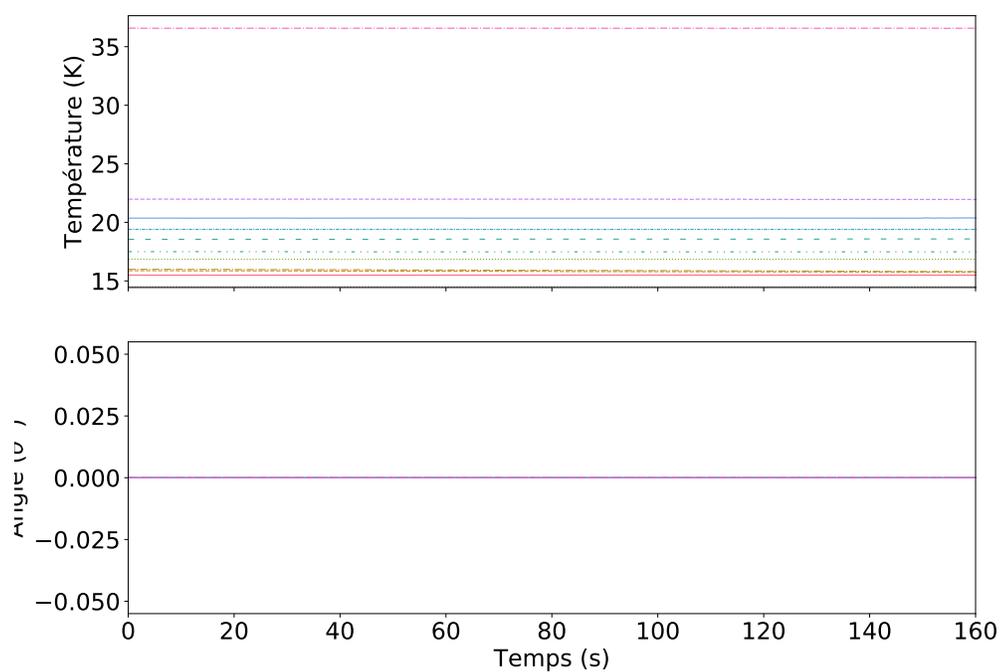


FIGURE B.17 Mesures de la stabilité en température de la sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 .

Sixième série de mesures directes de l'EMCR partielle du TmMnO_3 dans les figures B.18, B.19 et B.20.

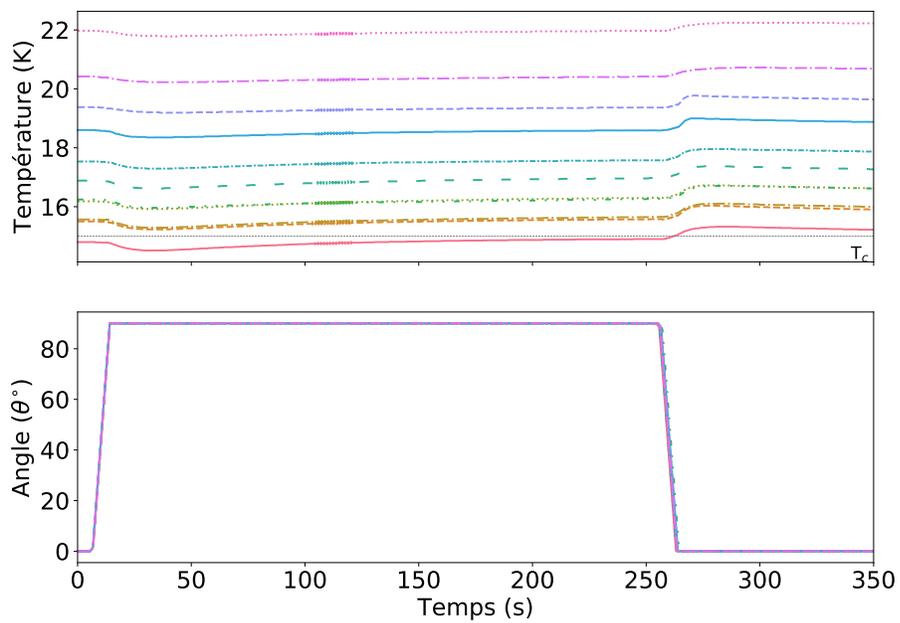


FIGURE B.18 Sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 . Grossissement sur les courbes de 14K à 23K.

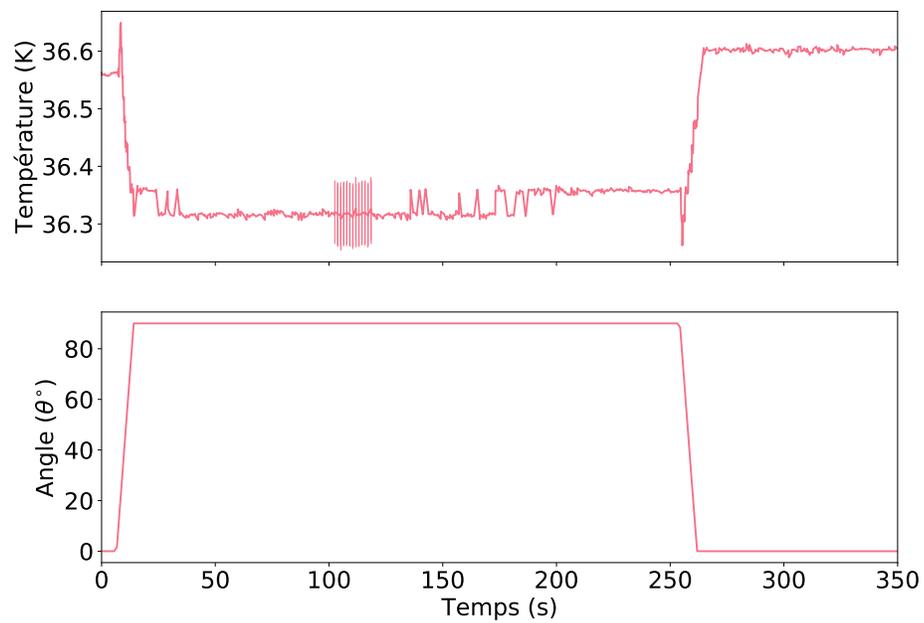


FIGURE B.19 Sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 . Grossissement sur la courbe à 36K.

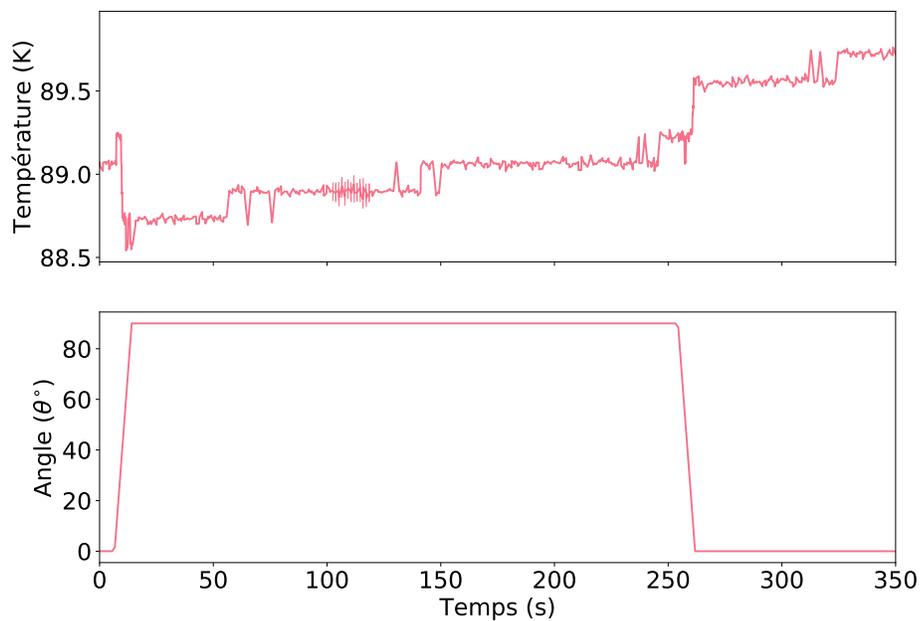


FIGURE B.20 Sixième série de mesures directes de l'EMCR du TmMnO_3 . Grossissement sur la courbe à 88K.

Ensemble des courbes de ΔT_R pour un réchauffement en fonction de la température du TmMnO_3 dans la figure B.21.

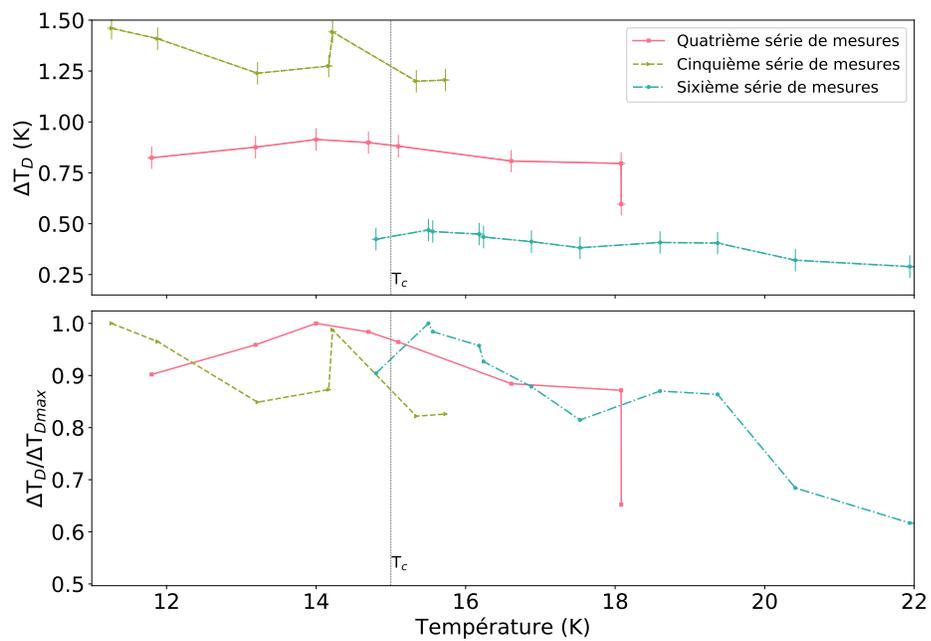


FIGURE B.21 Ensemble des séries de mesures de la variation du changement de température du $TmMnO_3$ pour différentes températures initiales (réchauffement)

L'ensemble des courbes de ΔT_R pour les deux types de mouvements en fonction de la température du $TmMnO_3$ est présenté dans la figure B.22.

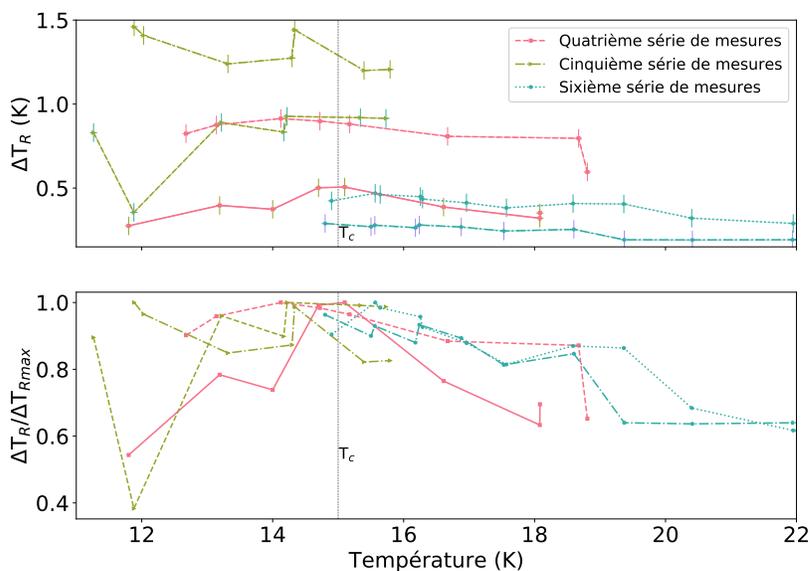


FIGURE B.22 (Haut) Ensemble des séries de mesures de la variation du changement de température du $TmMnO_3$ pour différentes températures initiales pour l'étape de réchauffement et différents montages. (Bas) ΔT_D normalisé avec le maximum pour toutes les mesures.. Chaque série de mesure se voit attribuer un marque : quatrième avec un carré, cinquième avec un triangle et la sixième avec les cercles.

B.4 Refroidissement du rotateur

Afin de faire suite à la mesure de la figure 5.4 ainsi que des hypothèses avancées lors de l'analyse des figures 5.9, 5.15 et 5.16, des mesures du refroidissement du rotateur dans le temps ont été faites afin de mieux comprendre l'origine de ses performances inadéquates lorsque placé sous vide et explorer des solutions. Trois températures sont requises afin de bien comprendre comment la température du système évolue : celle du cryostat (un thermomètre au fond de la chambre), celle du cryostat à mi-hauteur (le *neck temperature*) et la température du rotateur lui-même. La thermométrie mentionnée est schématisée dans la figure B.23.

Avec un gaz d'échange, le rotateur est en bon contact thermique directement avec la chambre cryostat, et ce, sur toute sa longueur. Ce contact facilite l'évacuation de la chaleur du rotateur même si le contact mécanique entre les deux est minime, permettant l'atteinte de basse température telle 2K. Lors des mesures sous vide, où il n'y a pas de gaz d'échange, la chaleur provenant du haut du module est difficilement évacuée, car le contact thermique entre

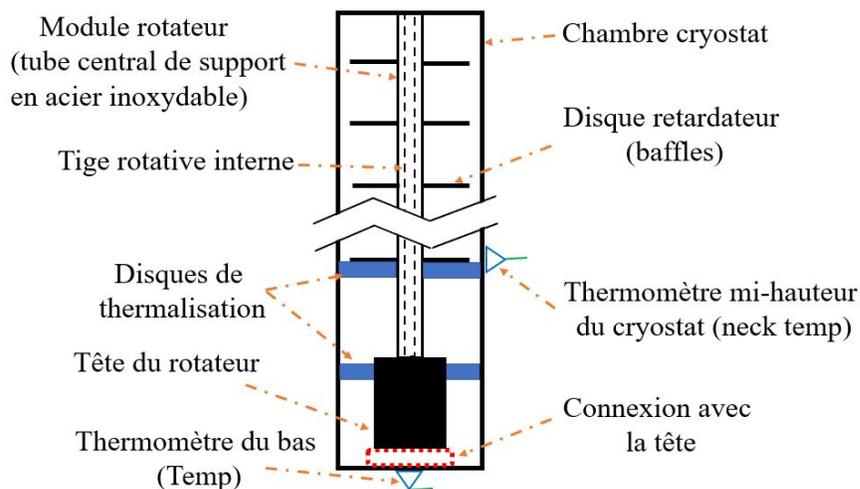


FIGURE B.23 Schéma de la thermométrie dans l'appareil PPMS ainsi que des composantes présentes. Les disques retardateurs sont présents pour prévenir un déplacement trop important du gaz d'échange, ce qui ferait chauffer le système. Le disque thermique à la hauteur du *neck temp* s'est vu être ajouté pour ces mesures.

la chambre et le rotateur est alors plus faible. Dans ce sens, des disques de thermalisation sont ajoutés pour permettre son évacuation, comme discuté dans la section 3.5.

La première série de mesures est faite avec un gaz d'échange et sans champ magnétique. Cette série sert de référence pour les mesures subséquentes. Les résultats sont présentés dans la figure B.24. Avec ces conditions expérimentales, la température du rotateur ne présente pratiquement aucun retard sur la température du cryostat, soit celle du fond ou de la mi-hauteur. En fait, entre 300K et 20K, la température du rotateur suit celle de la chambre (ou celle mesurée à mi-hauteur) et à compter de 20K, elle suit celle du fond du cryostat. Dans cette situation, le rotateur a atteint une température de 2K sans difficulté.

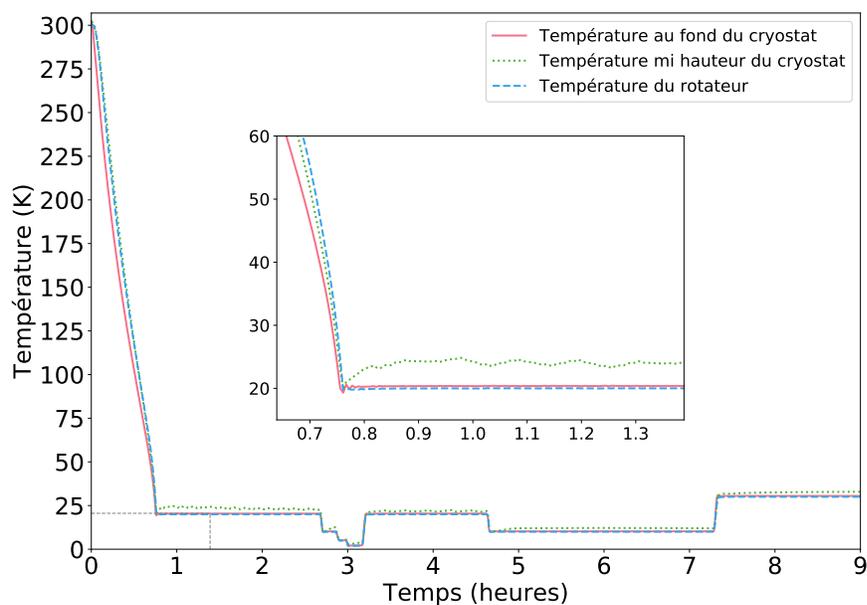


FIGURE B.24 Mesure du refroidissement du rotateur sans porte-échantillon et avec la présence d'un gaz d'échange. Le champ magnétique est nul.

Une fois cette série de mesures complétée, le comportement du refroidissement du rotateur sans gaz d'échange, à champ magnétique nul et avec un disque de thermalisation installé est effectué. Deux séries de mesures sont faites dans ces conditions : sans porte-échantillon puis avec un porte-échantillon de mesure de l'EMCR présent. Ici, c'est la quatrième itération de porte échantillon (voir la figure 3.26) qui est utilisée. Les résultats sont présentés dans la figure B.25.

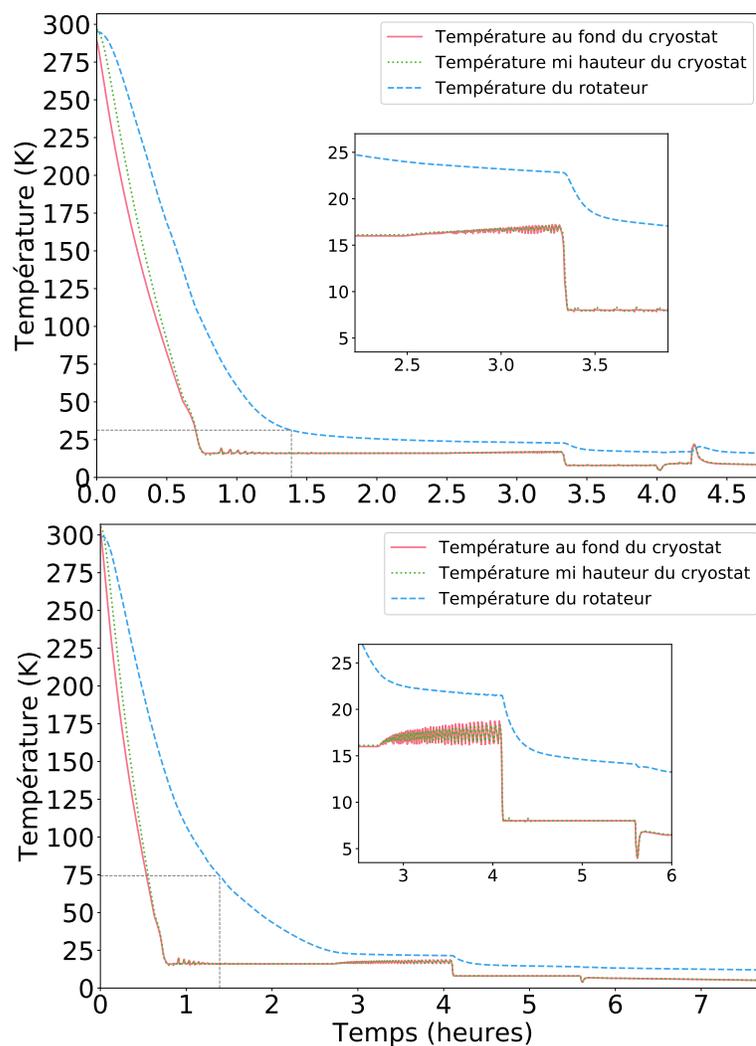


FIGURE B.25 Mesure du refroidissement du rotateur (haut) sans et (bas) avec le porte échantillon. La chambre est pompée à une pression de 1×10^{-6} Torr et le champ magnétique est nul.

Dans les deux cas, la température du rotateur accuse un retard dans son refroidissement comparativement aux deux températures de référence du cryostat. Bien que ce retard soit beaucoup plus notable dans le cas avec un porte-échantillon, ce dernier ne prend qu'environ 45 minutes à 1 heure de plus pour atteindre une température près de 20K¹, comparativement au cas sans porte-échantillon. Cette différence démontre bien le fait que l'importante masse du porte-échantillon peut représenter un enjeu dans la thermalisation du porte-échantillon et du cristal. En parallèle à ce délai de refroidissement, il est également possible d'observer

1. La température du rotateur ne s'est pas stabilisée à 20K mais oscillait entre 21K et 22K.

qu'en dessous de 20K, les deux montages semblent avoir un comportement similaire et avec un même rythme de refroidissement. Bien qu'il soit attendu que la situation sans porte-échantillon permette d'atteindre une température en dessous de 10K, il n'a pas été possible de descendre la température du rotateur sous 11.5K. Ce fait suggère que la présence d'un seul disque de thermalisation, en contact avec le tube central d'acier inoxydable, est insuffisante pour complètement évacuer l'énergie thermique du module qui a un impact beaucoup plus important que la présence du porte-échantillon.

Dans ce sens, un second disque de thermalisation a été fabriqué puis installé sur le rotateur avant d'être refroidi. Ce test est réalisé afin de vérifier si l'ajout de disques à d'autres positions permet un meilleur refroidissement et une stabilisation plus adéquate en température du rotateur. Les résultats sont présentés dans la figure B.26.

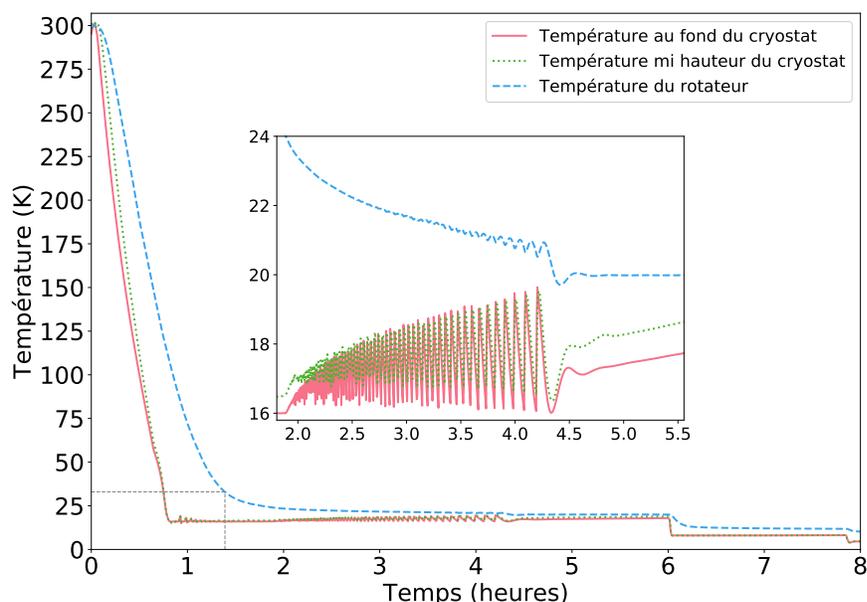


FIGURE B.26 Mesure du refroidissement du rotateur sans porte-échantillon, avec un gaz d'échange et un second disque thermique. Le champ magnétique est nul.

Bien que cette série de mesures sans porte-échantillon semble avoir un comportement similaire à la situation sans un second disque (figure B.25) au-dessus de 25K, cette dernière présente un changement dans le comportement fort intéressant près de 20K. En effet, la température atteint non seulement 20K mais se stabilise aisément en plus d'être plus sensible à la variation de la température du cryostat. Également, même si l'ajout du second disque n'a pas permis d'atteindre une température inférieure à 10K, sa présence a permis d'atteindre et de stabiliser le système à 10K, ce qui n'était pas possible précédemment. Ce résultat

encourageant suggère que l'installation de disques à des endroits stratégiques sur ce pourrait permettre l'évacuation de la chaleur provenant du haut du rotateur et ainsi grandement faciliter la thermalisation du module. Un autre élément à explorer serait l'ajout de tresses de cuivre en contact avec la tige de rotation interne du rotateur et les disques de thermalisation, permettant ainsi l'évacuation de la chaleur de la grande masse centrale du rotateur d'être évacuée.

Bibliographie

- [1] X. M. Wang, C. Fan, X. G. Liu, Q. J. Li, F. B. Zhang, L. M. Chen, X. Zhao, and X. F. Sun, "Low-Temperature Heat Transport and Magnetic-Structure Transition of the Hexagonal TmMnO_3 Single Crystals," *Physical Review B*, vol. 86, no. 174413, 2012.
- [2] K. A. Gscheidner and V. K. Pecharsky, "Rare Earth and Magnetic Refrigeration," *Journal of Rare Earths*, vol. 24, no. 6, pp. 641–647, 2006.
- [3] S. K. Çetin, M. Acet, M. Günes, A. Ekicibil, and M. Farle, "Magnetocaloric Effect in $(\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ Manganites near Room Temperature," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650, pp. 285–294, 2015.
- [4] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and M. M. Gospodinov, "Anisotropy-Enhanced Giant Reversible Rotating Magnetocaloric Effect in HoMn_2O_5 ," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 232402, 2014.
- [5] M. Balli, B. Roberge, P. Fournier, and S. Jandl, "Review of the Magnetocaloric Effect in RMnO_3 and RMn_2O_5 Multiferroic Crystals," *Crystals*, vol. 7, no. 44, 2017.
- [6] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, "Magnetic and Ferroelectric Properties of Multiferroic RMn_2O_5 ," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 434206, 2008.
- [7] J. L. Jin, X. Q. Zhang, H. Ge, and Z. H. Cheng, "Rotating Field Entropy Change in Hexagonal TmMnO_3 Single Crystal with Anisotropic Paramagnetic Response," *Physical Review B*, vol. 85, no. 214426, 2012.
- [8] F. Yen, C. dela Cruz, B. Lorenz, E. Galstyan, and Y. Y. Sun, "Magnetic Phase Diagrams of Multiferroic Hexagonal RMnO_3 ," *Journal of Materials Research Society*, vol. 22, no. 8, pp. 2163–2173, 2007.
- [9] M. P. Langevin, "Magnétisme et Théorie des Électrons," *Annales de Chimie Physique*, vol. 5, pp. 70–127, 1905.
- [10] P. Weiss and A. Piccard, "Le Phénomène Magnétocalorique," *Journal Physique Théorique Appliquée*, vol. 7, pp. 103–109, 1917.
- [11] P. Debye, "Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur," *Annalen der Physik*, vol. 386, no. 25, pp. 1154–1160, 1926.
- [12] W. F. Giauque, "A Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects, a Proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1° Absolute," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, no. 8, pp. 1864–1870, 1927.

- [13] R. C. Richardson and E. N. Smith, *Experimental Techniques in Condensed Matter Physics at Low Temperatures*. Advanced Book Classics, Adison Wesley Longman Inc., Mar. 1998.
- [14] J. C. Maxwell, *Theory of Heat*. Longmans, Grenns and Co., first ed., 1871.
- [15] M. Földeàki, R. Chahine, and T. K. Bose, "Magnetic Measurements : A Powerfull Tool in Magnetic Refrigerator Design," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 7, pp. 3528–3537, 1994.
- [16] M. Balli, P. Fournier, S. Jandl, and M. M. Gospodinov, "A study of the Phase transition and Magnetocaloric Effect in Multiferroic $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 173904, 2014.
- [17] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and A. Kedous-Lebouc, "Advanced Materials for magnetic Cooling : Fundamentals and Practical Aspects," *Applied Physics Review*, vol. 4, no. 021305, 2017.
- [18] G. J. Liu and R. Sun, "Determination of the Entropy changes in the Compounds with a First-Order Magnetic Transition," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 032507, 2007.
- [19] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, and R. Zach, "The "Colossal" Magnetocaloric Effect in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$: What are we really Measuring?," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 072509, 2009.
- [20] M. Balli, O. Sari, D. Frucjart, and F. Forchelet, "Influence of the Materials Magnetic State on the Accurate Determination of the Magnetocaloric Effect," *EPJ Web conferences*, vol. 29, no. 00005, 2012.
- [21] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, ch. 3, pp. 78–148. Wiley-IEEE Press, 2001.
- [22] R. E. Newnham, *Properties of Materials*. Orford University Press, first ed., 2005.
- [23] L. C. Evans, "Entropy and Partial Differential Equations," Mar. 2010.
- [24] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, S. Miraglia, E. K. Hlil, and P. Wolfers, "Modeling of the Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$ and MnAs Compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, pp. 558–561, Mar. 2007.
- [25] C. P. Bean and D. S. Rodbell, "Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation," *Physical Review*, vol. 126, no. 1, pp. 104–115, 1962.
- [26] R. Zach, M. Guillot, and J. Tobola, "Semiquantitative Analysis of Magnetic Phase Transitions in the $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ Series of Compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 11, pp. 7237–7239, 1998.
- [27] M. Ghahremani, A. Aslani, M. Hosseinnia, L. H. Bennet, and E. D. Torre, "Direct and Indirect Measurement of the Magnetocaloric Effect in Bulk and Nanostructured Ni-Mn-In Heusler Alloy," *AIP Advances*, vol. 8, no. 056426, 2018.
- [28] V. Franco and L. S. Cryotonics, "Determination of the Magnetic Entropy Change from Magnetic Measurements : the Importance of the Measurement Protocol." Online formative procedures, 2014.
- [29] J. C. Patino, N. A. de Oliveira, and P. J. von Ranke, "Anisotropy Effect on the Caloric Properties of NdAl_2 Single Crystal," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 393, pp. 88–91, May 2015.

- [30] M. Ghahremani, Y. Jin, L. H. Bennett, E. D. Torre, H. ElBidweihi, and S. Gu, "Design and Instrumentation of an Advanced Magnetocaloric Direct Temperature Measurement System," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 48, no. 11, pp. 3999–4002, 2012.
- [31] M. J. Molina and F. S. Rowland, "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes : Chlorine Atomic-Atalysed Destruction of Ozone," *Nature*, vol. 249, pp. 810–812, 1974.
- [32] M. Balli, O. Sari, C. Besson, P. Bonhote, D. Duc, and J. Forchelet, "A Pre-Industrial Magnetic Cooling System for Room Temperature Application," *Applied Energy*, vol. 98, pp. 556–561, May 2012.
- [33] O. Sari and M. Balli, "From Conventional to Magnetic Refrigerator Technology," *International Journal of Refrigerator*, vol. 37, pp. 8–15, Oct. 2013.
- [34] Y. Hu, Q. B. Hu, C. C. Wang, Q. Q. Cao, W. L. Gao, D. H. Wang, and Y. W. Du, "Large Room-Temperature Rotating Magnetocaloric Effect in NdCo₄Al Polycrystalline Alloy," *Solid State Communications*, no. 250, pp. 45–48, 2017.
- [35] S. A. Nikitin, K. P. Skokov, Y. S. Koshkid'ko, Y. G. Patushenkov, and T. I. Ianova, "Giant Rotating Magnetocaloric Effect in the Region of Spin-Reorientation Transition on the NdC₅ Single Crystal," *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 137205, 2010.
- [36] J. L. Jin, X. Q. Zhang, G. K. Li, Z. H. Chengg, L. Zheng, and Y. Lu, "Giant Anisotropy of Magnetocaloric Effect in TbMnO₃ Single Crystals," *Physical Review B*, vol. 83, no. 184431, 2011.
- [37] M. Balli, B. Roberge, J. Vermette, S. Jandl, P. Fournier, and M. M. Gospodinov, "Magnetocaloric Properties of the Hexagonal HoMnO₃ Single Crystal Revisited," *Physical Review B*, vol. 478, pp. 77–83, Sept. 2015.
- [38] K. Ya-Jiao, Z. X.-Q. ang G. Heng, M. Yue, and C. Zhao-Hua, "Low Field Induced Giant Anisotropic Magnetocaloric Effect in DyFeO₃ Single Crystal," *China Physic B*, vol. 24, no. 3, 2015.
- [39] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and D. Z. Dimitrov, "Giant Rotating Magnetocaloric at Low Fields in Multiferroic TbMn₂O₅ Single Crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 102401, 2016.
- [40] M. Balli, S. Mansouri, S. Jandl, P. Fournier, and D. Z. Dimitrov, "Large Rotating Magnetocaloric Effect in the Orthorombic DyMnO₃ Single Crystal," *Solid State Communications*, vol. 239, pp. 9–13, 2016.
- [41] L. Su, H. Zhang, H. Zhou, K. Yan, D. Cong, R. Huang, Y. Zhang, and Y. Long, "Rotating Magnetocaloric Effect Over a Wide Room Temperature Range in Oriented Polycrystalline Nd_{1-x}Tb_xCo₅," *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 043905, 2020.
- [42] M. Tadout, C.-H. Lambert, M. S. E. Hadri, A. Benyoussef, M. Hamedoun, M. Benaissa, O. Mounkachi, and S. Mangin, "Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in Gd_{100-x}Co_x Thin Films," *Crystals*, vol. 9, no. 278, 2019.
- [43] T. Moriya, "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism," *Physical Review*, vol. 120, no. 1, pp. 91–98, 1960.
- [44] V. G. Bary'achta, V. A. L'vov, and D. A. Jablonskii, "Theory of Inhomogeneous Magnetocaloric Effect," *Soviet JETP Letter*, pp. 565–567, 1983.

- [45] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. S. and S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, "Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferrelectricity in TbMnO_3 ," *Physical Review Letters*, vol. 19, 2005.
- [46] M. Mostovoy, "Ferroelectricity in Spirall Magnets," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 067601, 2006.
- [47] I. A. Sergienko and E. Dagatto, "Role of the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Multiferroic Perovskite," *Physical Review B*, vol. 73, no. 094434, 2006.
- [48] M. Balli, S. Mansouri, S. Jandl, P. Fournnier, and D. Z. Dimitrov, "Analysis of the Anisotropic Magnetocaloric Effect in RMn_2O_5 Single Crystals," *Magnetochemistry*, vol. 3, no. 36, 2017.
- [49] G. R. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, and J. Rodriguez-Carvajal, "Spin Structure and Magnetic Frustration in Multiferroic RMn_2O_5 (R= Tb, Ho, Dy)," *Physical Review B*, vol. 71, no. 2144021, 2005.
- [50] D. Tzankov, V. Skumryev, M. Aroyo, R. Puzniak, M. D. Kuz'min, and M. Mikhov, "Magnetic Anisotropy of Multiferroic HoMn_2O_5 Single Crystal," *Solid State Communications*, vol. 147, pp. 212–216, 2008.
- [51] S. Harikrishnan, S. Röβler, C. M. N. Kumar, H. L. Bhat, U. K. Röβler, S. Wirth, F. Steglich, and S. Elizabeth, "Phase Transition and Rare-Earth Magnetism in Hexagonal and Orthorhombic DyMnO_3 Single Crystals," *Journal of Condensed Matter*, vol. 21, no. 096002, 2009.
- [52] S. J. Ling, J. Sanny, and W. Moebis, "University Physics Volume 3." OpenStax online ressource, Sept. 2016. Rice University.
- [53] R. Feynman, "The Schrödinger Equation in a Classical Context : A Seminar on Superconductivity," in *Feynman lectures*, no. 64, June 1964.
- [54] M. Buchner, K. Hölfer, B. Henne, V. Ney, and A. Ney, "Tutorial : Basic Principles, Limits of Detection, and Pitfalls of Highly Sensitive SQUID Magnetometry for Nanomagnetism and Spintronics," *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 161101, 2018.
- [55] Quantum Design, *Magnetic Property Measurement System MPMS 3 User's Manual*, fifteenth ed., Mar. 2016.
- [56] J. Clarke and A. I. Braginski, eds., *The SQUID Handbook*. Wiley-VCH, 2004.
- [57] Q. Design, "Physical Property Measurement System Heat Capacity Option User's Manual." Operator's Manual, 11578 Sorrento Valley Rd. San Diego, Jan. 2004.
- [58] Cernox, "CERNOX 1030 HT BARE CHIP SENSOR." Lake Shore catalogue, 2020.
- [59] Cernox, "CERNOX 1080 HT BARE CHIP SENSOR." Lake Shore catalogue, 2020.
- [60] Cernox, "Cernox RTDs." Lake Shore catalogue, 2020.
- [61] Omega press, *Thermocouple References : Based on the IPTS-68*, 1975.
- [62] H. A. Anderson and U. L. Urbina, "Constructing a Relaxation Calorimeter," *University of Wisconsin La Crosse*, vol. N/A, pp. 488–496, Avril 2013.
- [63] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, and R. B. Zubeck, "Heat Capacity Measurements on Small Samples at Low Temperatures," *Review of Scientific Instruments*, vol. 43, no. 2, pp. 205–213, 1972.

- [64] R. E. Schwall, R. E. Howard, and G. R. Stewart, "Automated Small Sample Calorimeter," *Review of Scientific Instrument*, vol. 46, no. 8, pp. 1054–1059, 1975.
- [65] M. Brando, "Development of a Relaxation Calorimeter for Temperature between 0.05 and 4K," *Review of Scientific Instruments*, no. 80, pp. 1–10, 2009.
- [66] J. P. Shepherd, "Analysis of the Lumped τ_2 Effect in Relaxation Calorimetry," *AIP Publishing*, vol. 56, no. 2, pp. 273–277, 1984.
- [67] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, and S. w. Cheong, "Colossal Magnetoelectric Effects in DyMn_2O_5 ," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 1072071, 2004.
- [68] S. Kato, K. Kohn, and M. Ishikawa, "Ferroelectricity of Holmium Manganese Oxide HoMn_2O_5 with Helical Spin Ordering," *Ferroelectric*, pp. 323–334, 1996.
- [69] B. Mihailove, M. M. Gospodinov, B. Güttler, F. Yen, A. P. Litvinchuk, and M. N. Ilev, "Temperature-Dependent Raman Spectra of HoMn_2O_5 and TbMn_2O_5 ," *Physical Review B*, vol. 71, no. 1723011, 2005.
- [70] X. Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Y. Li, "Magnetocaloric Effect in 4d Itinerant Ferromagnet SrRuO_3 ," *Journal of alloys and Compounds*, vol. 459, pp. 51–54, 2007.