

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 15103

(54)

Procédé de réfrigération magnétique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). F 25 B 21/00; H 01 L 37/00.

(22)

Date de dépôt 4 août 1981.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 11-2-1983.

(71)

Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, établissement de caractère scientifique, technique et industriel. — FR.

(72)

Invention de : Bruno Daudin, Robert Lagnier et Bernard Salce.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Brevatome,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un procédé de réfrigération magnétique.

Elle peut être utilisée dans des applications physico-industrielles à basse température
5 telles que notamment la supraconductivité, le fonctionnement d'appareils électroniques à basse température et la production de champs magnétiques intenses au moyen de bobines supraconductrices.

De façon générale, la réfrigération magnétique se fonde sur les propriétés de certains
10 composés paramagnétiques qui voient, à basse température leur entropie fortement diminuée lorsque l'on applique à ces composés un champ magnétique.

Un tel processus est schématisé sur la figure 1 représentant un diagramme entropique. Chaque
15 courbe de ce diagramme donne, pour un champ magnétique donné H , les variations de l'entropie S , à une constante près R qui est la constante des gaz parfaits, en fonction de la température absolue T .
20 Lorsque l'on part d'une température initiale T_i et d'un champ magnétique H , la désaimantation du composé paramagnétique considéré jusqu'à un champ magnétique H égal à 0 permet de passer de la température T_i à la température T_f , T_f étant inférieur à T_i .
25 Le passage du point B au point A ou du point C au point D de la figure 1 correspond à la désaimantation du composé et donc le passage de la température T_i à la température T_f .

Cette température finale T_f dépend, de façon proportionnelle, du champ magnétique interne
30 auquel sont soumis les ions paramagnétiques contenus dans le composé. Afin de diminuer ce champ et donc d'abaisser la température T_f , on peut diminuer la concentration des ions paramagnétiques en "diluant"

le composé, mais ceci se fait au détriment de la puissance de réfrigération. En revanche, si on recherche à disposer d'une grande puissance de réfrigération, la concentration des ions paramagnétiques doit être élevée.

Pour un composé idéal, il faut que l'équilibre entre les spins des ions paramagnétiques dudit composé et le réseau cristallin de celui-ci se réalise rapidement afin que les températures de spin et de réseau s'égalisent dans un délai raisonnable.

Par ailleurs, la chaleur spécifique du réseau cristallin du composé doit être la plus faible possible afin de permettre un refroidissement optimum.

On connaît actuellement plusieurs composés paramagnétiques satisfaisant aux critères cités ci-dessus. Ces composés sont largement utilisés depuis plusieurs années pour obtenir, notamment en laboratoire, des températures d'environ 50 mK afin de réaliser des études de recherche fondamentale. L'un de ces composés est par exemple le sulfate de gadolinium hydraté de formule $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

L'invention a pour objet un procédé de réfrigération magnétique utilisant de nouveaux composés paramagnétiques. Ces composés qui présentent des diagrammes entropiques similaires à celui du sulfate de gadolinium hydraté présentent certains avantages par rapport à ce composé. En effet, ces composés présentent une conductivité thermique bien meilleure que celle du sulfate de gadolinium hydraté, cette conductivité thermique s'accroissant fortement lorsque l'on applique un champ magnétique.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de réfrigération magnétique utilisant des composés paramagnétiques dont l'entropie

diminue fortement à basse température lorsque l'on applique à ces composés un champ magnétique ; ce procédé se caractérise en ce que ces composés présentent la propriété de changer de phase cristallographique en champ magnétique nul et que l'application dudit champ magnétique agit sur ce changement de phase cristallographique.

En effet, l'application d'un champ magnétique sur ces composés déplace la température de leur transition cristallographique. En particulier, lorsque le composé se trouve, en champ nul, à une température inférieure à sa température de transition cristallographique, l'application dudit champ permet, pour une valeur critique H_c , de restaurer la phase haute température du composé, c'est-à-dire, celle présentée par le composé en champ nul à toute température supérieure à celle de la transition cristallographique.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ces composés répondent à la formule $R_x^1 R_{1-x}^2 XO_4$ dans laquelle R^1 et R^2 qui peuvent être identiques ou différents représentent un métal de la série des terres rares ; X représente un élément du groupe V de la classification périodique des éléments ; x un nombre compris entre 0 et 1.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, X représente un élément choisi dans le groupe comprenant le vanadium, l'arsenic et le phosphore.

Selon un autre mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, R^1 et R^2 représentent le thulium et X le vanadium ou l'arsenic.

Selon un autre mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, R^1 et R^2 représentent le dysprosium et X le vanadium.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la

description qui suit, donnée à titre illustratif mais nullement limitatif, en référence aux figures annexées dans lesquelles :

5 - la figure 2 représente le diagramme entropique du vanadate de thulium donnant les variations de l'entropie S , à un facteur R près, exprimée en joule par degré Kelvin et par mole ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), en fonction de la température absolue T , exprimée en degré Kelvin (K), pour différentes valeurs du champ
10 magnétique H appliqué au composé,

 - la figure 3 représente les variations de la conductivité thermique K , exprimée en watt par mètre et par degré Kelvin ($W.m^{-1}.K^{-1}$), en fonction de la température absolue, exprimée en degré Kelvin
15 (K) ; les courbes a, b et c représentent la conductivité thermique du vanadate de thulium, soumis à différents champs magnétiques H , et la courbe d celle du sulfate de gadolinium,

 - la figure 4 représente la puissance de
20 réfrigération P , exprimée en microwatt (μW), du vanadate de thulium, à la température de 4,2 K, en fonction du champ magnétique H , exprimé en tesla (T), qui est appliqué au composé,

 - la figure 5 représente le diagramme entropique de l'arseniate de thulium donnant les variations de l'entropie S , à un facteur R près, exprimée en joule par degré Kelvin et par mole ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), en fonction de la température absolue
25 T , exprimée en degré Kelvin (K), pour différentes valeurs du champ magnétique H appliqué au composé,
30

 - la figure 6 représente la puissance de réfrigération P , exprimée en microwatt (μW), du vanadate de dysprosium, pour différentes températures, en fonction du champ magnétique H , exprimé en
35 tesla (T) qui est appliqué au composé, et

- la figure 7 représente schématiquement un dispositif utilisant le procédé de l'invention.

5 Le procédé de réfrigération magnétique de l'invention consiste à refroidir à très basse température, un système quelconque en utilisant comme réfrigérant des composés paramagnétiques dont l'entropie diminue fortement lorsque l'on applique à ces composés un champ magnétique. Ces composés présentent, de plus, selon l'invention, la propriété de
10 changer de phase cristallographique par application du champ magnétique. La combinaison de ces deux propriétés permet d'extraire de la chaleur au système et de le refroidir.

15 Ces composés présentent notamment la formule $R_x^1 R_{1-x}^2 XO_4$ dans laquelle R^1 et R^2 qui peuvent être identiques ou différents représentent un lanthanide, X un élément du groupe V de la classification périodique et x un nombre compris entre 0 et 1.

20 On va maintenant donner quelques exemples de ces composés ayant les propriétés précédemment citées et répondant à la formule ci-dessus.

Le premier composé est le vanadate de thulium de formule $TmVO_4$. Ce composé présente une transition cristallographique à la température T_c de
25 2,15 K qui le fait passer d'une phase tétragonale à une phase orthorhombique. Cette transition cristallographique est induite par l'effet Jahn-Teller (lever de la dégénérescence des orbitales dégénérées d'un cation sous l'effet d'un champ cristallin fort exercé par certains anions tels que O^{2-}).
30

L'application, selon l'invention, d'un champ magnétique suivant l'axe C du réseau cristallin permet de restaurer la phase tétragonale, c'est-à-dire la phase dite haute température. Ce composé
35 étant fortement anisotrope du point de vue magnéti-

que, l'application d'un champ magnétique perpendiculairement à l'axe C (axe de croissance naturelle du cristal) n'a aucun effet sur la transition cristallographique.

5 Dans ce cas particulier, l'application du champ magnétique, suivant l'axe C du cristal, modifie la température de la transition cristallographique naturelle de ce composé. Ce composé présente, de plus, la propriété de voir diminuer fortement son
10 entropie sous l'application d'un champ magnétique.

La figure 2 représente le diagramme entropique de ce composé. Chaque courbe de ce diagramme donne, pour un champ magnétique H donné et appliqué parallèlement à l'axe C du cristal, exprimé en
15 tesla, la variation de l'entropie S, exprimée en joule par degré Kelvin et par mole, en fonction de la température absolue T, exprimée en degré Kelvin (K). Sur ces courbes, l'entropie est déterminée à une constante près R qui représente la constante des
20 gaz parfaits.

Il est intéressant de constater que l'entropie du vanadate de thulium est pratiquement nulle jusqu'à une température d'environ 5 K, pour un champ magnétique appliqué à ce composé de l'ordre de
25 4 teslas. L'examen de cette figure montre que $TmVO_4$ peut être utilisé de façon intéressante dans un domaine de température compris entre 2 et 10 K.

On a ensuite déterminé la conductivité thermique de ce composé. Ceci est très important
30 dans la mesure où la chaleur doit pouvoir être échangée facilement entre le composé paramagnétique et le système à refroidir.

On a constaté que ce composé, par rapport à ceux de l'art antérieur, présente une conductivité
35 thermique nettement meilleure. Ceci est illustré par

les courbes de la figure 3 qui représentent les variations de la conductivité thermique K , exprimée en watt par mètre et par degré Kelvin, en fonction de la température absolue T , exprimée en degré Kelvin.

5 Les courbes a, b, c représentent les variations de la conductivité thermique du vanadate de thulium pour des valeurs du champ magnétique H égales à, respectivement, 0T, 2,5T et 7T et la courbe d celles de sulfate de gadolinium hydraté de formule
10 $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ pour un champ magnétique H valant 0T.

D'après les courbes a et b, on en déduit qu'à une température absolue de 3 K, la conductivité thermique du $TmVO_4$ est de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un champ magnétique valant 0T, ce qui est relativement élevé,
15 et de $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un champ magnétique valant 2,5T. En conséquence, pour le $TmVO_4$, la conductivité thermique augmente considérablement avec le champ magnétique. Dans l'exemple donné ci-dessus, on note une augmentation d'un facteur 5.

20 D'après cette figure 3, on constate, de plus, que pour un champ magnétique valant 0T et pour une température de 4 K, la conductivité thermique du monocristal de sulfate de gadolinium hydraté (courbe d) est 5 fois plus faible que celle du vanadate
25 de thulium (courbe a).

Il est, de plus, à noter que la conductivité thermique du sulfate de gadolinium ne varie pas sous l'application d'un champ magnétique, contrairement au vanadate de thulium. Cette différence illustre le fait que les échanges de chaleur entre la source chaude (système à refroidir) et la source
30 froide (composé paramagnétique) sont beaucoup plus efficaces lorsque l'on utilise du vanadate de thulium à la place du sulfate de gadolinium hydraté.

35 Cet avantage, associé à celui de l'excellent couplage entre le système de spins des ions

paramagnétiques et du réseau cristallin du TmVO_4 , dû à l'effet Jahn-Teller, permet à ce composé d'être un bon élément pour la réfrigération magnétique.

5 On a ensuite estimé la puissance réfrigérante du vanadate de thulium en procédant de la manière suivante.

10 Dans une cellule de mesure, refroidie par de l'hélium bouillant, c'est-à-dire à une température absolue de 4,2 K, on a placé un échantillon de TmVO_4 , puis on a appliqué à cet échantillon, par tout moyen connu, un champ magnétique initial de 4,5 teslas, que l'on a ramené progressivement à zéro. Ensuite, en fonction du champ magnétique appliqué on a mesuré la puissance qu'il fallait four-

15 nir à l'ensemble (cellule plus échantillon) pour maintenir celui-ci à la température de 4,2 K et pour compenser la réfrigération provoquée par la désaimantation de l'échantillon.

20 La figure 4 montre l'enregistrement obtenu. Cet enregistrement donne la puissance P , exprimée en microwatt, fournie pour maintenir l'ensemble à 4,2 K en fonction du champ magnétique appliqué H , exprimé en tesla. La modification du champ magnétique a été effectuée de façon progressive pendant un

25 temps d'environ 40 minutes. L'aire sous la courbe de cette figure donne la quantité totale de chaleur absorbée par l'ensemble. On en déduit, donc, qu'à cette température le vanadate de thulium peut fournir 471 joules, pour un échantillon de 1 dm^3 , au cours

30 d'un processus de désaimantation allant de 4,5 T à 0 T.

Sachant que la variation d'entropie dS est égale à dQ/T , on en déduit que l'entropie gagnée par le système au cours de l'opération vaut

35 5,3 J/K.mol., valeur expérimentale en bon accord

avec celle de 5,7 J/K.mol., déduite du diagramme entropique de la figure 2.

5 Dans le cas d'un cycle de réfrigération utilisant TmVO_4 , la température optimale de la source froide est fixée par la température de transition cristallographique T_c valant 2,15 K. Le choix d'une température de source froide inférieure ne permet pas de récupérer toute l'entropie disponible.

10 Cependant, la température de transition cristallographique peut être légèrement abaissée en remplaçant une partie des ions Tm^{3+} par exemple par des ions Lu^{3+} dans une proportion de quelques pour cent. Dans ce cas, le composé de l'invention pourra présenter la formule $\text{Lu}_x\text{Tm}_{1-x}\text{VO}_4$ avec x valant de 15 préférence 0,1. Cet abaissement de la température de transition T_c peut être effectué sans trop influencer l'intensité du pic de chaleur spécifique et donc le saut d'entropie associé.

20 Il peut être intéressant d'utiliser ce fait pour obtenir par exemple un cristal permettant de fixer à 1,8 K la température de la source froide. De façon pratique, ceci veut également dire qu'il n'est pas besoin, dans une optique de réfrigération, d'élaborer des cristaux de TmVO_4 entièrement purs et 25 la conséquence économique (prix de revient) peut être, alors, importante.

Du fait que le vanadate de thulium présente une anisotropie magnétique et qu'en particulier, l'application d'un champ magnétique perpendiculairement à l'axe du cristal ne permet pas d'inhiber la 30 transition cristallographique dudit composé, il est nécessaire de prendre certaines précautions pour réaliser, par exemple, l'élément actif d'un réfrigérateur à désaimantation, qui fonctionnerait avec ce 35 composé.

En revanche, l'arséniate de thulium de formule TmAsO_4 ne présente pas une telle anisotropie magnétique. En effet, si on applique un champ magnétique perpendiculairement à l'axe C du cristal, on
5 constate que l'entropie de ce composé diminue. Cependant, l'effet est beaucoup moins important par rapport à celui obtenu par application d'un champ magnétique parallèlement à l'axe C du cristal. Pour avoir la même diminution de l'entropie dans les deux
10 cas, il faut utiliser des champs magnétiques plus élevés lorsque ceux-ci sont appliqués perpendiculairement à l'axe C du cristal.

Sur la figure 5, on a représenté le diagramme entropique de l'arséniate de thulium, donnant
15 les variations de l'entropie S , à un facteur R près, en fonction de la température absolue T , pour différentes valeurs du champ magnétique H appliqué parallèlement à l'axe C du réseau cristallin de ce composé. L'examen de cette figure montre que TmAsO_4 peut
20 être utilisé de façon intéressante dans un domaine de température compris entre 5 et 10 K.

Un autre composé permettant la mise en oeuvre du procédé de l'invention est le vanadate de dysprosium de formule DyVO_4 . Ce composé présente une
25 transition cristallographique à la température T_c de 14 K qui le fait passer d'une phase tétragonale à une phase orthorombique. L'application d'un champ magnétique permet de restaurer la phase haute température.

30 Ce composé présente, en plus, de cette propriété et de celle de voir diminuer fortement son entropie sous l'application d'un champ magnétique,

une transition magnétique à la température T_N de 3 K. L'existence de cette transition magnétique à T_N ne permet pas de refroidir un système au moyen de ce composé à une température inférieure à T_N . En revanche, ce composé présente d'excellentes propriétés de réfrigération dans la gamme de température comprise entre 4 et 20 K.

L'estimation de la puissance réfrigérante disponible a été déterminée de la même façon que pour le vanadate de thulium. Les enregistrements obtenus ont été représentés sur la figure 6.

Cette figure représente la puissance P , fournie pour maintenir l'ensemble (cellule plus échantillon de $DyVO_4$) à 4,2 K (courbe e), à 10 K (courbe f), à 12 K (courbe g), la puissance étant exprimée en microwatt, en fonction du champ magnétique appliqué H , exprimé en tesla. La modification du champ magnétique a été effectuée progressivement pendant un temps d'environ 50 minutes. De la surface sous les courbes de cette figure, on en déduit qu'à 4,2 K, le vanadate de dysprosium, pour un échantillon de 1 dm^3 , peut fournir 365 joules, qu'à 10 K, il peut fournir 1028 joules et qu'à 12 K il peut fournir 1430 joules, au cours d'un processus de désaimantation allant de 5T à 0T.

Il est à noter que le vanadate de dysprosium présente une conductivité thermique du même ordre de grandeur que celle du vanadate de thulium, en champ magnétique nul, et que cette conductivité thermique augmente aussi sous l'application d'un champ magnétique.

Les composés tels que ceux décrits précédemment sont très intéressants pour la réfrigération magnétique de puissance. L'intérêt est lié en particulier à la forte variation d'entropie associée à la

transition cristallographique, à la variation de cette entropie sous champ magnétique, à la conductivité thermique relativement bonne de ces composés notamment par rapport au sulfate de gadolinium hydraté et, surtout, à l'augmentation de celle-ci sous l'action d'un champ magnétique.

La gamme de "fonctionnement" du DyVO_4 étant limitée à 3 K, à cause de la transition magnétique de ce composé à cette température, mais permettant d'échanger beaucoup de chaleur entre 4 et 20 K, on peut envisager de coupler en cascade un réfrigérateur fonctionnant avec du DyVO_4 à un autre fonctionnant par exemple avec du TmVO_4 et dont la source chaude serait à 4 ou 5 K.

On peut ainsi imaginer un système permettant de refroidir de 20 à 2 K. L'utilisation d'autres systèmes de la même famille présentant des transitions de phase cristallographiques à température adéquate ou le fait que l'introduction, comme on l'a vu précédemment, des ions de lutetium par substitution d'une partie des ions du thulium dans le vanadate de thulium, abaisse la température de transition cristallographique T_C , permettent de concevoir des réfrigérateurs adaptés à des usages particuliers.

La figure 7 représente un dispositif de réfrigération utilisant le procédé de l'invention. Ce dispositif est en fait une machine à réfrigération magnétique à fonctionnement alternatif.

Ce dispositif comprend deux éléments magnétiques 2 constitués des composés de l'invention. Ces deux éléments magnétiques 2 se trouvent placés alternativement dans une zone où règne un fort champ magnétique créé par l'une des bobines supraconductrices 4a ou 4b et dans une zone où règne un champ

magnétique pratiquement nul, c'est-à-dire dans la zone comprise entre les deux bobines.

Ces deux éléments magnétiques 2 sont solidaires d'un barreau magnétique 6 pouvant se déplacer
5 verticalement et de façon alternative entre les deux bobines 4a et 4b. Le barreau supporté par des paliers 8 est placé dans un boîtier 10 réalisé en matériau isolant. Dans ce boîtier 10 et entre les
10 paliers 8 sont prévues deux chambres 12 et 14 séparées par une paroi 16 conductrice de la chaleur et réalisée par exemple en cuivre. La chambre 12 contient un liquide qui permet de transmettre les frigories, produites par la désaimantation des éléments magnétiques 2, au liquide caloporteur contenu dans
15 la chambre 14. Ce liquide caloporteur contenu aussi dans un caloduc 18 en communication avec la chambre 14 permet la réfrigération d'un système disposé au contact de ce caloduc.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réfrigération magnétique utilisant des composés paramagnétiques dont l'entropie diminue fortement à basse température lorsque l'on applique à ces composés un champ magnétique, caractérisé en ce que ces composés présentent la propriété de changer de phase cristallographique en champ magnétique nul et que l'application dudit champ magnétique agit sur ce changement de phase cristallographique.

2. Procédé de réfrigération selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés répondent à la formule $R_x^1 R_{1-x}^2 XO_4$, dans laquelle R^1 et R^2 qui peuvent être identiques ou différents représentent un métal de la série des terres rares ; X représente un élément du groupe V de la classification périodique des éléments ; x un nombre compris entre 0 et 1.

3. Procédé de réfrigération selon la revendication 2, caractérisé en ce que X représente un élément choisi dans le groupe comprenant le vanadium, l'arsenic et le phosphore.

4. Procédé de réfrigération selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que R^1 et R^2 représentent le thulium et X le vanadium ou l'arsenic.

5. Procédé de réfrigération selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que R^1 représente le lutetium, R^2 le thulium et X le vanadium.

6. Procédé de réfrigération selon la revendication 5, caractérisé en ce que x est inférieur à 0,1.

7. Procédé de réfrigération selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que R^1 et R^2 représentent le dysprosium et X le vanadium.

1/4

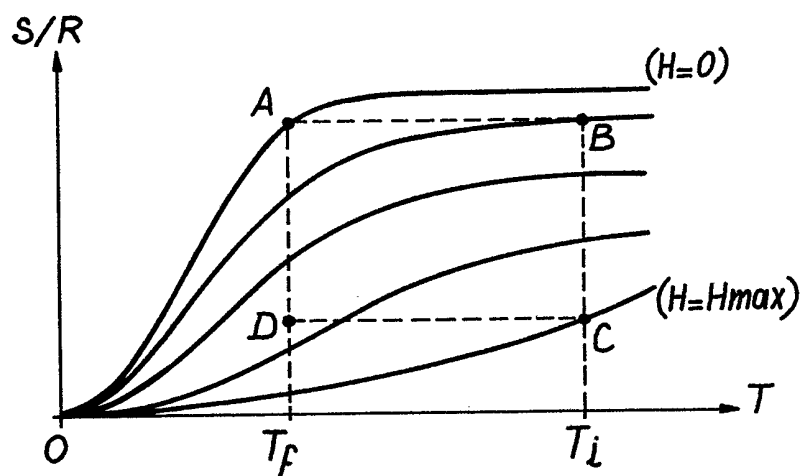


FIG. 1

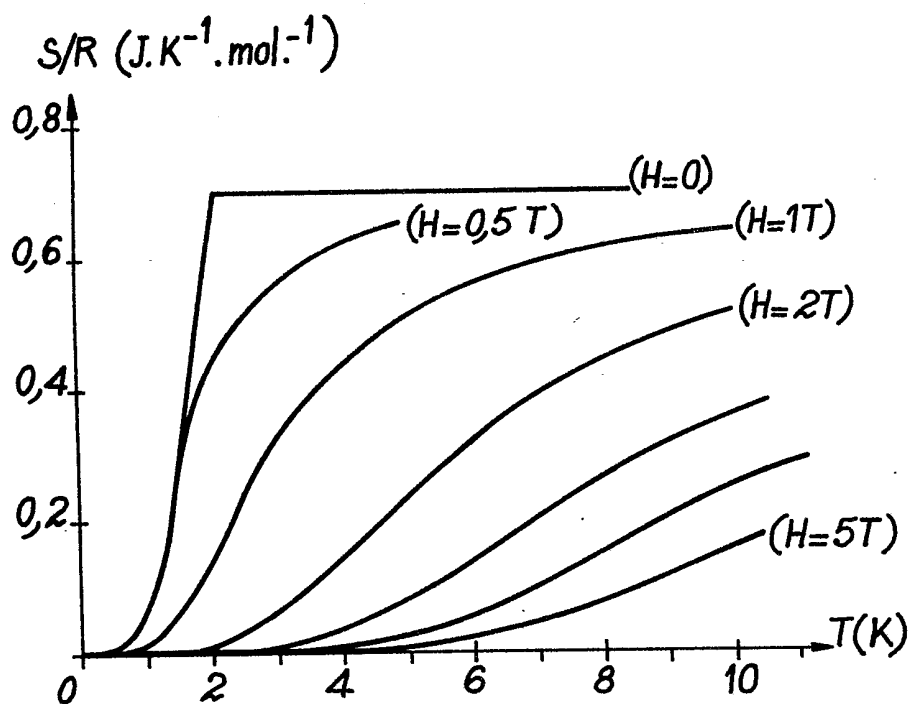


FIG. 2

FIG. 4

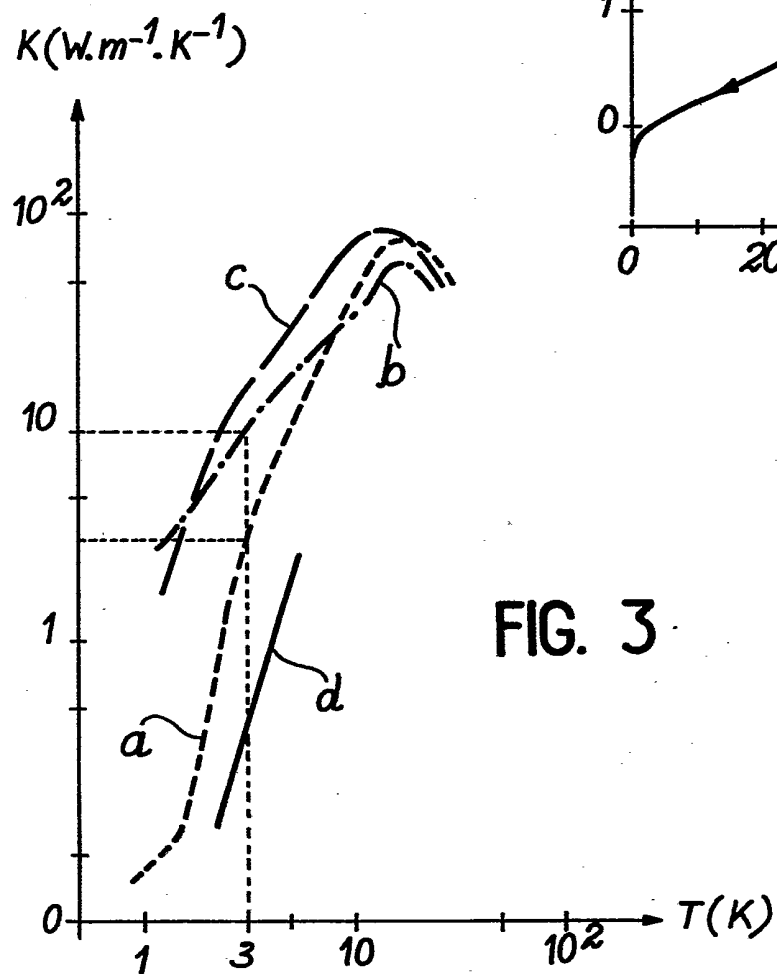
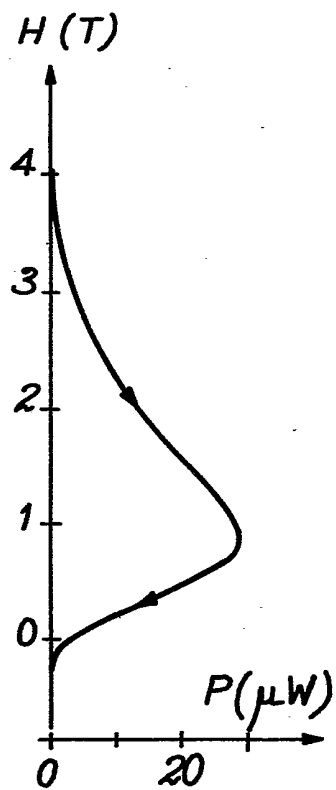


FIG. 3

3 / 4

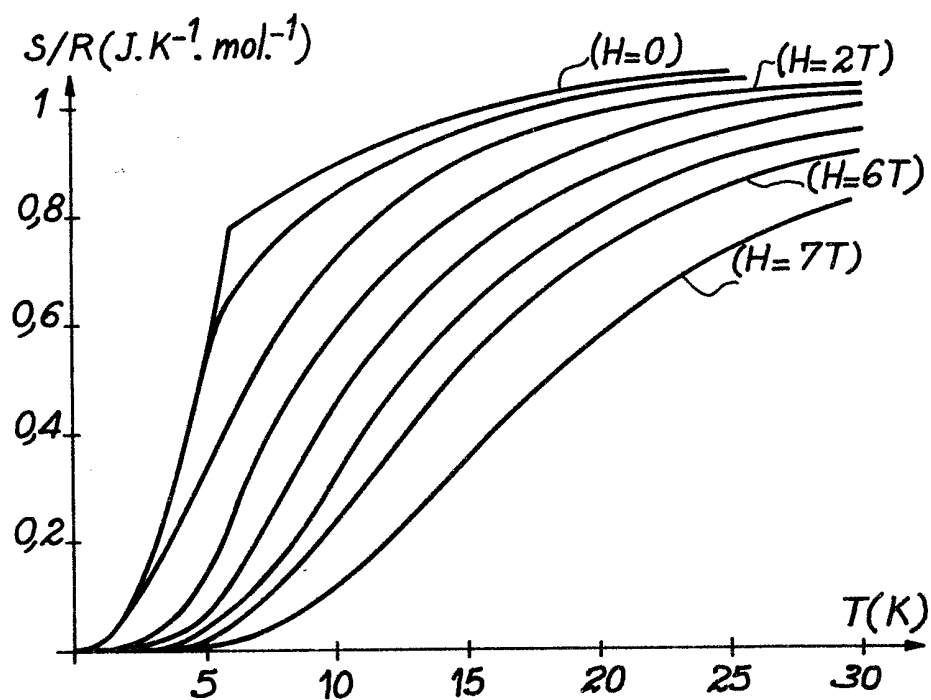


FIG. 5

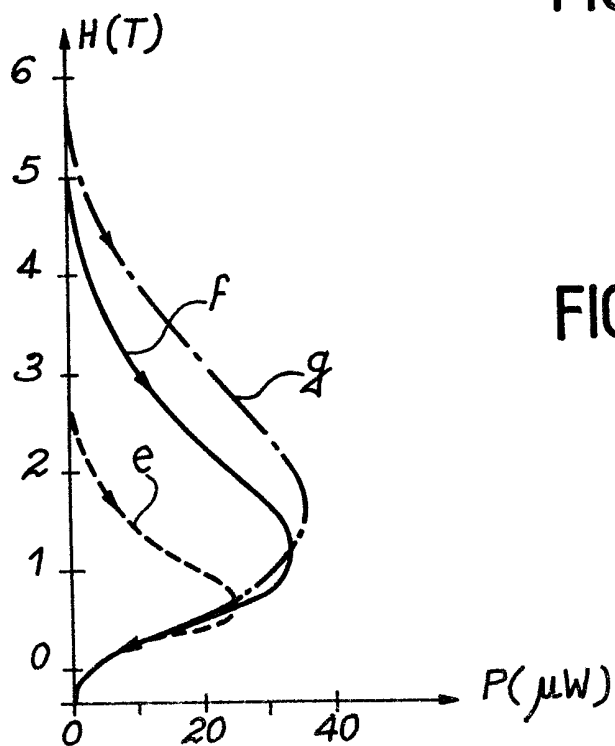


FIG. 6

4/4

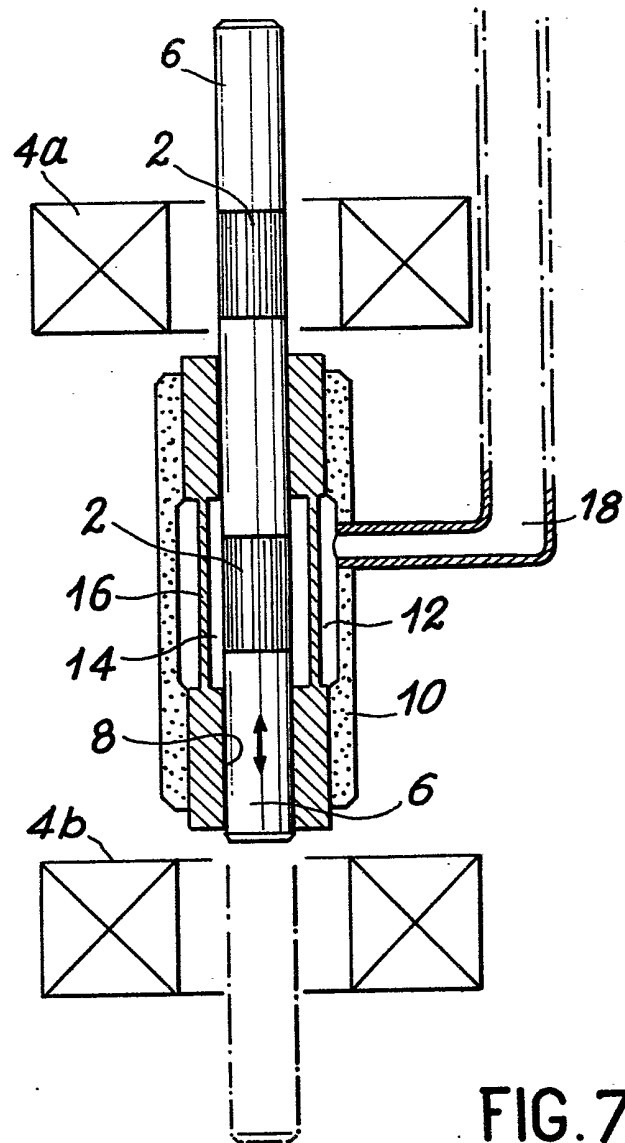


FIG. 7