



**HAL**  
open science

# Différents matériaux à effet magnétocalorique : Aspects fondamentaux et applicatifs

Francois Guillou

► **To cite this version:**

Francois Guillou. Différents matériaux à effet magnétocalorique : Aspects fondamentaux et applicatifs. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen, 2011. Français. NNT : . tel-00648672

**HAL Id: tel-00648672**

**<https://theses.hal.science/tel-00648672>**

Submitted on 6 Dec 2011

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

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



UNIVERSITE DE CAEN-BASSE NORMANDIE  
U.F.R. de Sciences  
Ecole doctorale S.I.M.E.M.

## THESE

Présentée par

**M François GUILLOU**

et soutenue

**le 06 Octobre 2011**

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN**

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

*(Arrêté ministériel du 07 août 2006)*

# Différents matériaux à effet magnétocalorique : Aspects fondamentaux et applicatifs

### *Membres du jury :*

M Lluís MAÑOSA	Professeur Université de Barcelone	Barcelone	<i>(Rapporteur)</i>
M Jiří HEJTMÁNEK	Directeur de Recherche Institut de Physique	Prague	<i>(Rapporteur)</i>
M Daniel BOURGAULT	Directeur de Recherche CNRS	Grenoble	<i>(Examineur)</i>
Mme Afef LÉBOUC	Directeur de Recherche CNRS	S <sup>t</sup> Martin d'Hères	<i>(Examineur)</i>
M Antoine MAIGNAN	Directeur de Recherche CNRS	Caen	<i>(Examineur)</i>
M Yohann BRÉARD	Maître de conférences UCBN	Caen	<i>(Examineur)</i>
M Vincent HARDY	Directeur de Recherche CNRS	Caen	<i>(Directeur de thèse)</i>



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie et de sciences des matériaux de Caen. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M A. Maignan, directeur du CRISMAT, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je remercie sincèrement Messieurs L. Mañosa et J. Hejtmánek d'avoir accepté de faire partie de ce jury et de se charger de la tâche de rapporteur. Je suis également très reconnaissant envers Mme A. Lebouc et Messieurs D. Bourgault et Y. Bréard pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse M V. Hardy pour son aide, sa disponibilité et la grande patience dont il a fait preuve tout au long de ma formation et surtout durant la rédaction de ce manuscrit. Je suis également très reconnaissant à Mme C. Martin et Messieurs Y. Bréard et V. Caignaert pour leurs encadrement et enseignements sur la préparation des échantillons et les études « chimiques ».

Cette thèse s'étant déroulée dans plusieurs groupes de spécialité du CRISMAT, je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer à ces occasions ; et en particulier, pour leurs précieux conseils techniques, M J. Aubril pour les mesures physiques, M J. Lecourt pour la fabrication de matériaux en grande quantité, ainsi que le personnel technique de la salle de synthèse du CRISMAT.

Je remercie également toutes les personnes ayant participé aux travaux présentés dans cette thèse, tout d'abord, M Q. Zhang et M S. Thota pour avoir encouragé ma collaboration à leurs travaux sur les manganites ordonnés, le  $Mn_3O_4$  et les super-réseaux. Au sujet de ces deux dernières études, je remercie aussi Messieurs W. Prellier et A. Wahl d'avoir permis ma participation à ces études.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude aux trois équipes de Grenoble qui ont obtenu des résultats importants et prometteurs sur plusieurs sujets de cette thèse, notamment à Mme A. Lebouc et M U. Legait pour l'implantation de notre manganite dans leur réfrigérateur, ainsi qu'à Messieurs B. Zawilski et D. Fruchart pour les mesures directes de  $\Delta T_{ad}$ . Un grand merci également à M D. Bourgault pour ses échantillons d'Heusler dont la caractérisation a permis de sortir du cadre des oxydes.

Enfin, je remercie Mme S. Hébert d'avoir autorisé ma participation à des mesures de XAS dans le cadre du projet SOPRANO. A cette occasion, j'exprime aussi ma grande gratitude à Mlle Y-Y Chin pour l'aide apportée pendant 42 H consécutives lors de ces mesures en synchrotron.

# Nomenclature générale

## Principales grandeurs

S	Entropie totale	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] ou [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\Delta S$	Variation isotherme d'entropie induite par le champ	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] ou [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\Delta S_{tr}$	Variation d'entropie d'une transition induite par la température	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] ou [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\Delta T_{ad}$	Variation adiabatique de température induite par le champ	[K]
$T_{span}$	Ecart entre sources chaudes et froides d'un réfrigérateur	[K]
$\delta T_{mi-hauteur}$	Largeur à mi-hauteur des courbes $\Delta S(T)$	[K]
RCP	« Relative cooling power » $RCP = \Delta S_{max} \cdot \delta T_{mi-hauteur}$	[Jkg <sup>-1</sup> ]
RC	« Refrigerant capacity » $RC = \int \Delta S(T) dT$	[Jkg <sup>-1</sup> ]
C	Capacité calorifique	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] ou [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
L	Chaleur latente	[Jmol <sup>-1</sup> ]

## Principales abréviations

EMC	effet magnétocalorique	AF	antiferromagnétique
RM	réfrigération magnétique	GS	« ground state »
C-C	Clausius-Clapeyron	SG	« spin glass »
PM	paramagnétique	CG	« cluster glass »
FM	ferromagnétique	PS	séparation de phase
TSO/TPO	transition de second ordre / transition de premier ordre		
AMRR	réfrigération magnétique active à régénération		
ZFCW	$M_B(T)$ mesurée en température croissante après refroidissement en champ nul		
FCC	$M_B(T)$ mesurée sous champ en température décroissante		
FCW	$M_B(T)$ mesurée en température croissante après refroidissement sous champ		
FRW	$M_B(T)$ mesurée en température croissante après installation du FM à basse temp.		
Up	$M_T(B)$ mesurée en champ croissant après refroidissement en champ nul		
Do	$M_T(B)$ mesurée en champ décroissant		
Upbis	$M_T(B)$ mesurée en champ croissant, après une première application du champ		
QD	méthode d'analyse standard de la capacité calorifique (Quantum Design)		
SPM	méthode spécifique d'enregistrement de la capacité calorifique (Single Pulse Method)		
SST	transition d'état de spin		
V-SST	transition de valence et d'état de spin		
L.S./I.S./H.S.	Etats bas spin / spin intermédiaire/ haut spin		
M ou A	phase martensitique ou austénitique		
IC ou C	incommensurable ou commensurable		
$x_0$	fraction ferromagnétique présente en champ nul		

## Quelques indices

$X_{max}$	désigne une valeur maximale
$X_{mag}$ , $X_{latt}$ (ou $X_{struc.}$ ) $X_{élec}$	marque les contributions magnétique, structurale et électronique
$X_{tr}$ ou $X_c$	marque une grandeur liée à une transition ou bien la zone « critique » de la transition

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Effet magnétocalorique et réfrigération magnétique : Généralités</b> .....	<b>3</b>
1.1. Présentation de l'effet magnétocalorique.....	4
1.2. Principe de la réfrigération magnétique.....	6
1.3. Critères d'évaluation des matériaux à fort EMC.....	8
1.4. Critères généraux pour les applications RM.....	10
1.5. Les meilleurs matériaux aujourd'hui.....	12
<b>Chapitre 2 : Préparation des échantillons. Méthodes expérimentales</b> .....	<b>15</b>
2.1. Préparation des échantillons.....	16
2.2. Méthodes expérimentales « standard ».....	20
2.3. Une méthode spécifique pour la capacité calorifique : SPM.....	24
<b>Chapitre 3 : Détermination de l'EMC</b> .....	<b>31</b>
3.1. Vue d'ensemble.....	32
3.2. Un paramètre essentiel : l'ordre de la transition.....	32
3.3. Méthodes magnétiques .....	33
3.4 Méthode calorimétrique.....	38
3.5 Problèmes spécifiques aux TPO.....	41
3.6 Comparaison entre les méthodes magnétiques et calorimétriques.....	42
<b>Chapitre 4 : Approches pour l'optimisation / découverte d'oxydes à EMC</b> .....	<b>44</b>
4.1. Cas des manganites.....	45
4.2. Cas des spinelles.....	50
4.3. Pistes suivies.....	51
<b>Chapitre 5 : Etude de cas</b> .....	<b>53</b>
5.1. Manganites pour test RM à l'ambiante.....	54
5.2. Influence d'une mise en ordre cationique : $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$ .....	64
5.3. Cas des super-réseaux $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ .....	71
5.4. Un exemple de spinelle : $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .....	78
5.5. Séparation de phase et métastabilité : $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ .....	85
5.6. Transition d'état de spin : $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ .....	107
5.7. EMC inverse dans un alliage d'Heusler : $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ .....	119
<b>Chapitre 6 : Prolongements des études magnétocalorifiques</b> .....	<b>129</b>
6.1. Etat de base de l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ .....	130
6.2. Séquence de transitions dans $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .....	138
6.3. Transition de valence et de spin dans $(\text{Pr-Sm,Ca})\text{CoO}_3$ .....	144
<b>Conclusions et perspectives</b> .....	<b>161</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>167</b>
A.1. Analyses de la capacité calorifique.....	168
A.2. EMC et histoire magnéto-thermique.....	178
A.3. Calcul de l'EMC en cas de séparation de phase.....	181
<b>Bibliographie</b> .....	<b>192</b>



# Introduction

L'effet magnéto-calorique (EMC) peut être considéré comme une propriété fondamentale de tous les matériaux magnétiques, même si son ampleur est très variable. Mis en évidence par E. Warburg en 1881 autour de la température de Curie du fer ( $T_C \approx 1043$  K), cet effet se manifeste par une élévation (abaissement) de température lors d'une application (ou désapplication) soudaine d'un champ magnétique externe. Ce phénomène ne fut interprété qu'en 1918 par Weiss et Piccard.

Outre un intérêt académique, cet EMC a rapidement donné lieu à des applications. C'est effectivement l'EMC qui -dès 1933- fut mis en œuvre dans la désaimantation adiabatique, permettant ainsi d'atteindre pour la première fois des températures autour de 0.25 K et conduisant au prix Nobel de W. F. Giaouque en 1949.

Bien que les caractéristiques des matériaux et les principes de fonctionnement soient sensiblement différents que pour la désaimantation adiabatique, c'est aussi l'EMC qui est à la base de la réfrigération magnétique (RM). Il s'agit cette fois d'une vraie machine frigorifique (avec puissance de froid en continue) susceptible de fonctionner à des températures beaucoup plus élevées et en particulier autour de l'ambiante.

Cette technique a potentiellement plusieurs avantages par rapport aux méthodes utilisées actuellement qui sont basées sur des cycles compression/détente d'un fluide. Les deux principaux sont (i) une amélioration du coefficient de performance (COP, rapport puissance utile/puissance consommée) et (ii) l'absence d'emploi de gaz à effet de serre. En effet le COP semble pouvoir être accru de 50 voire 100 % par rapport au système de réfrigération classique (les efficacités théoriques pouvant dépasser les 60 % de celle de Carnot, alors que dans les systèmes classiques elles sont au maximum autour de 40%). En outre, la RM utilise des fluides caloporteurs comme l'eau (air ou He aux basses températures) au lieu de fluides frigorifiques comme les fameux fluorocarbones CFC ou HCFC qui, soit sont de puissants gaz à effet de serre (2000 à 8000 fois leur poids en équivalent  $\text{CO}_2$ ) soit sont nocifs pour la couche d'ozone.

Comme pour la désaimantation adiabatique, des prototypes et démonstrateurs RM ont été développés rapidement après les travaux fondateurs de Brown en 1976. Un atout presque miraculeux qui a concouru à cette expansion rapide réside dans les propriétés exceptionnelles du gadolinium métallique. Ce matériau élémentaire s'avère en effet posséder un EMC très significatif, dont le maximum est exactement centré à la température ambiante.

Les études sur la RM ont subi un coup d'accélération en 1997 sous la forme de deux avancées majeures, tant sur le plan du dispositif de réfrigération que du matériau actif. En effet, en 1997 le prototype de C. Zimm montre la faisabilité opérationnelle de la RM (à l'aide de 3 kg de Gd et avec un champ de 5T -aimant supraconducteur- un écart de température de 38K a été obtenu). La même année, les chercheurs du Ames Laboratory (Iowa) ont mis en évidence un EMC plus de deux fois supérieur au Gd dans des composés intermétalliques du système  $\text{Gd}_5(\text{Si-Ge})_4$ . Ce type d'EMC géant fut ensuite rapidement découvert dans plusieurs autres familles de matériaux. Ainsi, la conjonction de ces deux résultats a permis d'envisager des progrès rapides sur le plan applicatif.

En outre, le contexte environnemental actuel a encore accentué l'intérêt pour cette thématique ouvrant la porte à une technique de froid plus « propre ». La production de froid représentant actuellement environ 15 % de la consommation électrique mondiale et poursuivant son expansion notamment à travers les applications de confort (climatisation), l'amélioration du rendement des dispositifs réfrigérant est donc un enjeu majeur.

Cette thèse s'est inscrite dans une double perspective à la fois fondamentale et applicative. Ces deux aspects sont évidemment étroitement liés. Par exemple, pour la recherche de matériaux en vue d'applications, les études fondamentales sont susceptibles de fournir des outils pour guider cette exploration, car il est clair qu'il n'est pas envisageable de tester directement en dispositif RM tous les matériaux potentiels.

Sur le plan fondamental, nous avons cherché à explorer des EMC de nature très différente et ceci dans diverses familles de matériaux. Dans plusieurs cas, un effort particulier a été porté sur les problèmes de métrologie que pose l'évaluation des grandeurs EMC.

Sur le plan applicatif, nous nous sommes intéressés spécifiquement au cas des oxydes, qui sont au cœur des activités du laboratoire CRISMAT. Le but fut de tester directement la potentialité de ce type de matériau dans un fonctionnement RM.

Après avoir présenté des généralités sur l'EMC et la RM (Chap.1), la préparation des échantillons et les méthodes expérimentales dans le chapitre 2, ainsi que les différentes méthodes de détermination de l'EMC (Chap.3), nous exposerons nos axes de recherche (Chap. 4). Ces différentes pistes seront développées par composé dans le Chap.5. Quelques prolongements de ces études EMC seront finalement exposés (Chap.6).

# Chapitre 1

## Effet magnétocalorique et réfrigération magnétique : Généralités

- 1.1 Présentation de l'effet magnétocalorique
- 1.2 Principe de la réfrigération magnétique
- 1.3 Critères d'évaluation des matériaux à forts EMC
- 1.4 Critères généraux pour les applications RM
- 1.5 Les meilleurs matériaux aujourd'hui

# 1.1 Présentation de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) peut, comme on le verra par la suite, prendre de nombreuses formes. Néanmoins, il est fort bien illustré par le cas historique d'une transition ferromagnétique/ paramagnétique (qui est aussi le cas le plus fréquemment étudié à l'heure actuelle). Autour d'une telle  $T_C$ , l'application rapide d'un champ magnétique induit une élévation de température du matériau (Fig.1.1-1), la désaimantation produisant l'effet inverse, donc un refroidissement.

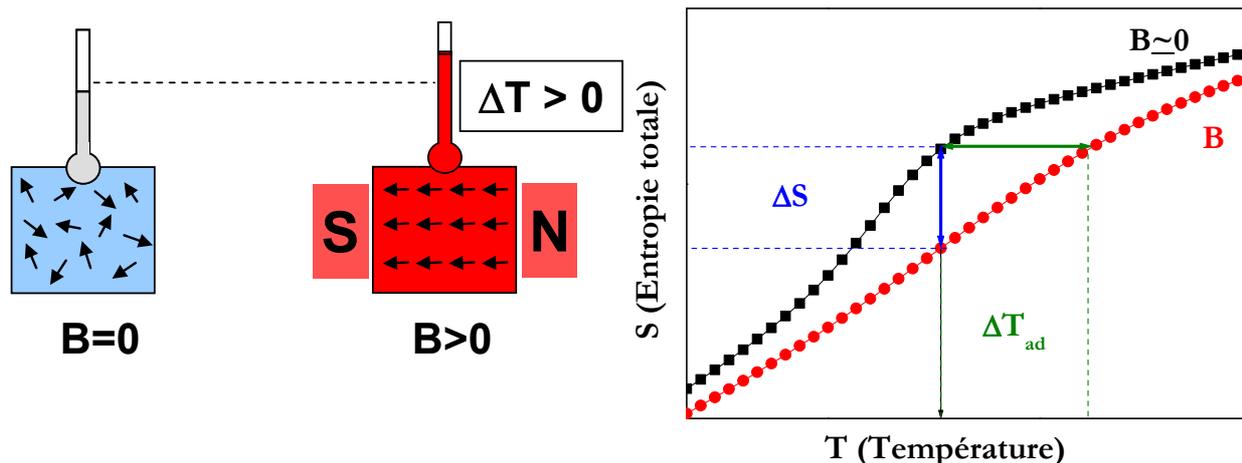


Fig.1.1-1 : A gauche : Illustration d'une aimantation autour d'une  $T_C$ . A droite : évolution de l'entropie totale.

Sur un schéma S-T (Fig.1.1-1 à droite), deux procédures d'aimantations limites sont envisageables (en partant de l'état champ nul, T autour de  $T_C$ ) :

- ▶ La première consiste en une application rapide du champ : cette aimantation adiabatique se réalise par définition à entropie constante et se traduit par une **variation de température, un  $\Delta T_{ad}$** . Dans une vision basique, ce changement de température peut être interprété par le fait que : la diminution de l'entropie magnétique lors de l'aimantation doit être contrebalancée –pour maintenir S total constant- par une augmentation de l'entropie de réseau, et donc, pour un spectre de phonons donné, une élévation de température.
- ▶ La seconde procédure consiste à appliquer le champ tout en maintenant la température constante (aimantation isotherme) : la mise en ordre induite par le champ magnétique diminue l'entropie magnétique et donc engendre une **variation de l'entropie totale du système  $\Delta S$** .

Ces  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S$  sont les deux grandeurs de l'EMC et il est manifeste sur un tel schéma S-T qu'elles sont maximales autour de la température critique « ordre-désordre » (une  $T_C$  comme ici, ou bien « ordre-ordre » à une  $T_N$ ).

On peut s'interroger sur l'origine fondamentale du  $\Delta S$ . En effet, la vision précédente où l'application du champ magnétique engendre uniquement une variation d'entropie magnétique est trop limitative. Lorsque la variation du champ induit une transition de phase à  $T_{tr}$ , plusieurs contributions au  $\Delta S$  total peuvent être modifiées. Ainsi la variation d'entropie totale pourrait être vue comme –par exemple- la somme de contributions magnétique, structurale, électronique... [GAR83] :

$$\Delta S = \Delta S_{magnétique} + \Delta S_{structurale} + \Delta S_{électronique} \dots$$

## 1.1 Effet magnétocalorique

Toujours dans une vision simple, la contribution magnétique peut être considérée comme liée à l'entropie en champ nul de la phase paramagnétique  $\Delta S_{mag} \approx R \ln(2J + 1)$ , la contribution de réseau serait issue de réarrangements structuraux provoquant une variation de volume  $\Delta V$  du matériau  $\Delta S_{Struct.}^{TPO} \approx \Delta V / (dT_{tr} / dP)$ , et celle électronique peut être liée à une variation du coefficient électronique  $\gamma$  :  $\Delta S_{elect.} \approx \Delta \gamma \times T_{tr}$ .

Une illustration des conséquences de cette décomposition du  $\Delta S$  total peut être trouvée dans le classement « performance » des composés à EMC autour de la température ambiante :

► Le meilleur composé avec une transition de second ordre (TSO) est le Gd métallique avec un  $\Delta S$  total d'origine magnétique. Comme il n'existe pas (peu) de matériaux présentant un moment J supérieur au Gd, aucun matériau ne devrait pouvoir présenter un  $\Delta S_{mag} = R \ln(2J + 1)$  plus important, et c'est effectivement ce qui est observé.

► Pour augmenter le  $\Delta S$  total, il faut alors faire intervenir d'autres contributions à l'entropie. Cela est possible en travaillant sur des matériaux avec des transitions de premier ordre (TPO) magnétostructurales. C'est le fameux cas des  $Gd_5(Si,Ge)_4$ , où les contributions magnétiques et structurales s'additionnent autour d'une même TPO et contribuent à parts quasi égales à obtenir un EMC supérieur au Gd [PEC06b].

L'EMC est ainsi une propriété très multiforme (différentes transitions ordre/désordre, diversités des contributions...), qui peut cependant être divisée en diverses catégories. Premièrement, on distinguera l'EMC suivant (i) l'ordre de la transition : transition de second ordre (TSO) ou de premier ordre (TPO) (ii) le « signe » de l'EMC : « normal ou standard », comme le cas précédent d'un ferromagnétique avec un échauffement à l'application adiabatique du champ, ou bien inverse avec un refroidissement (ex :  $T_N$  antiferromagnétique-ferromagnétique) (Fig.1.1-2).

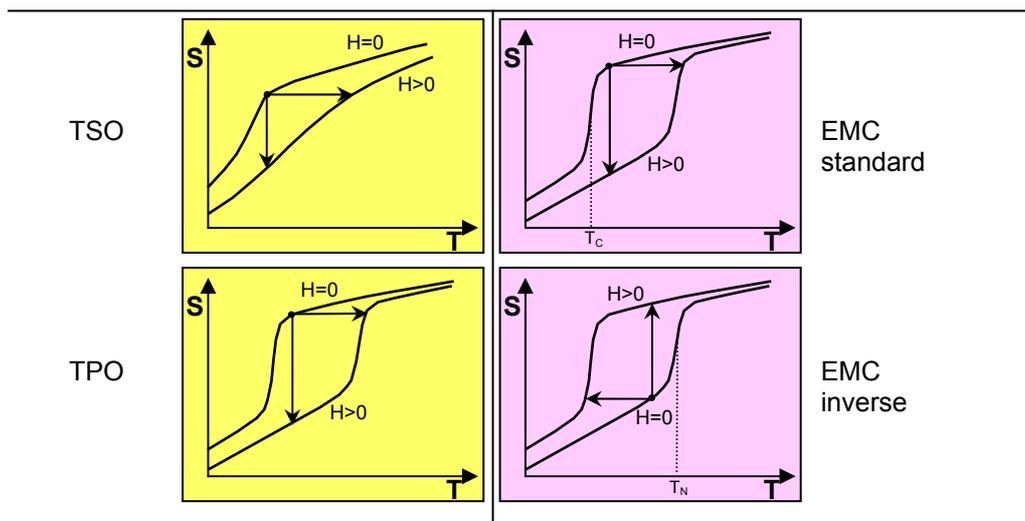


Fig.1.1-2 Représentation schématique des grandes classes de matériau à EMC. A gauche, comparaisons entre  $T_c$  TSO et TPO. A droite, comparaisons entre EMC standards et inverses.

D'un point de vue application, tous ces types de matériaux (Fig.1.1.-2) seraient incorporables dans un système de réfrigération magnétique.

## 1.2 Principe de la réfrigération magnétique

Tout d'abord, il faut souligner que l'objectif de la réfrigération magnétique est différent de la célèbre désaimantation adiabatique. En effet, le fonctionnement de cette dernière n'a pas le caractère cyclique permettant de maintenir l'écart de température créé par la désaimantation. Par contre, le réfrigérateur magnétique (RM) transfère de manière cyclique de la chaleur d'un point à un autre, le but étant -par des échanges judicieux entre certains points du cycle- de créer et maintenir un écart de température entre une source froide et une chaude, l'objet à refroidir étant placé au contact de la source froide. Le principe de cette RM est donc très proche de celui de la réfrigération classique à compression/détente. Ici ce sont les variations du champ magnétique qui engendrent des variations de température, contrairement au réfrigérateur traditionnel où ce rôle est principalement joué par la pression. Il existe d'ailleurs de grandes analogies de fonctionnement entre réfrigérateurs classiques et magnétiques

Ces derniers peuvent être décrits dans des diagrammes S-T afin de présenter les différents cycles. Les trois principaux envisageables pour la réfrigération magnétique sont ceux de (i) Carnot, (ii) Ericsson et (iii) Brayton (Fig.1.2-1) [KIT06].

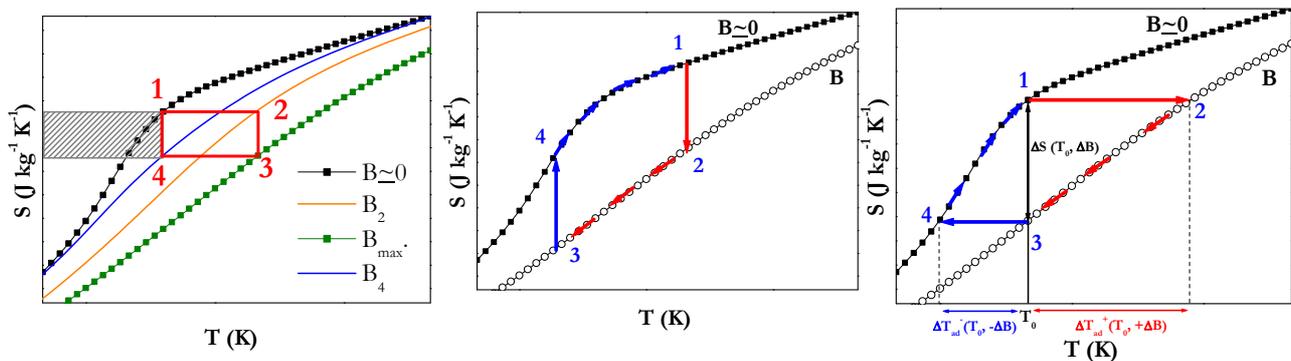


Fig.1.2-1 (courbes basées sur  $Mn_3O_4$ ) Représentation schématique de: A gauche un cycle de Carnot (  $\square$  marque l'aire du cycle ) (  $\square$  marque  $q_f$  ). Au centre un cycle d'Ericsson. A droite : un cycle de Brayton

► Tout d'abord, le fameux cycle de Carnot (deux transformations isothermes et deux adiabatiques) dont l'efficacité peut être appréciée directement (Fig.1.2-1 :  $q_f$ /aire du cycle), sert de la référence pour juger des performances de ces systèmes. On remarque graphiquement que ce cycle n'a qu'une vocation fondamentale puisqu'il requiert au minimum 4 valeurs de champ magnétique, ce qui le rend inadapté pour des applications.

► D'autres types de cycles ont été envisagés, par exemple celui d'Ericsson (Fig.1.2-1 : 2 isothermes et 2 isocholes) ou celui très proche de Stirling (2 isothermes et 2 isoaimantations). Ils ont d'ailleurs été utilisés dans plusieurs démonstrateurs depuis les années 70. Cependant, pour ces deux cycles, la complexité des transformations isothermes et le temps qu'elles requièrent semblent en faire des solutions moins appropriées pour la RM.

► Enfin, le cycle de Brayton qui est à la base des dispositifs de RM modernes peut se décrire ainsi : (en démarrant à  $T_0, H=0$ , Fig.1.2-1) :

1→2 : application adiabatique du champ provoquant un échauffement vers  $T_2=T_0+\Delta T_{ad}^+(T_0)$

2→3 : échange avec source chaude, si celui-ci est suffisamment long (complet)  $T_3=T_0$

3→4 : « désaimantation adiabatique »

$$T_4=T_0-\Delta T_{ad}^-(T_0)$$

4→1 : échange avec source froide d'un  $q_f = \int_4^1 TdS$

## 1.2 Réfrigération magnétique

Le cycle de Brayton représenté (Fig.1.2-1) permet de préciser l'intime relation entre les performances d'un réfrigérateur magnétique et le matériau à EMC :

- La chaleur « utile »  $q_f = \int_4^1 T dS$  (qui serait liée à la « puissance froide » d'un dispositif RM) est majoritairement dépendante du  $\Delta S(T_0, \Delta B)$  du matériau
- La gamme de température (écart entre source chaude et froide) d'un tel cycle est directement liée aux  $\Delta T_{ad}(T_0, \Delta B)$  matériaux.

Or d'un point de vue applicatif, par exemple pour de la réfrigération domestique, la température de la source froide doit être au maximum de 4°C (réglementation), soit un refroidissement requis depuis la température ambiante moyenne (20°C) d'au moins 16°C.

En comparaison, le meilleur matériau utilisé actuellement dans les démonstrateurs (Gd) ne possède qu'un  $\Delta T_{ad}$  de l'ordre de 2 K/T, et les champs réalisables par des aimants permanents, qui sont la source de champ la plus adaptée pour un usage domestique, ne dépassent pas 2T.

Pour contourner ce problème, une avancée technique considérable fut l'idée du fonctionnement AMRR. Cette réfrigération magnétique active à régénération a été décrite dans les années 80 par Barclay [BAR82] et est aujourd'hui le système RM le plus employé [LEB05]. Le terme AMRR provient du rôle joué par le matériau, qui est à la fois la partie active (c'est lui qui induit le  $\Delta T_{ad}$ ) et le régénérateur (c'est lui qui stocke temporairement les variations positives ou négatives de chaleur pour les échanger ensuite avec le fluide caloporteur). Concrètement, lors des cycles aimantation/désaimantation, les échanges de chaleur sont assurés par un fluide entraîné alternativement par deux pistons. Le principe de l'AMRR est alors de créer un gradient de température le long du matériau magnétocalorique par des échanges thermiques incomplets entre le bloc actif et le fluide caloporteur (Fig.1.2-2 et Fig.13 de [LEB05]).

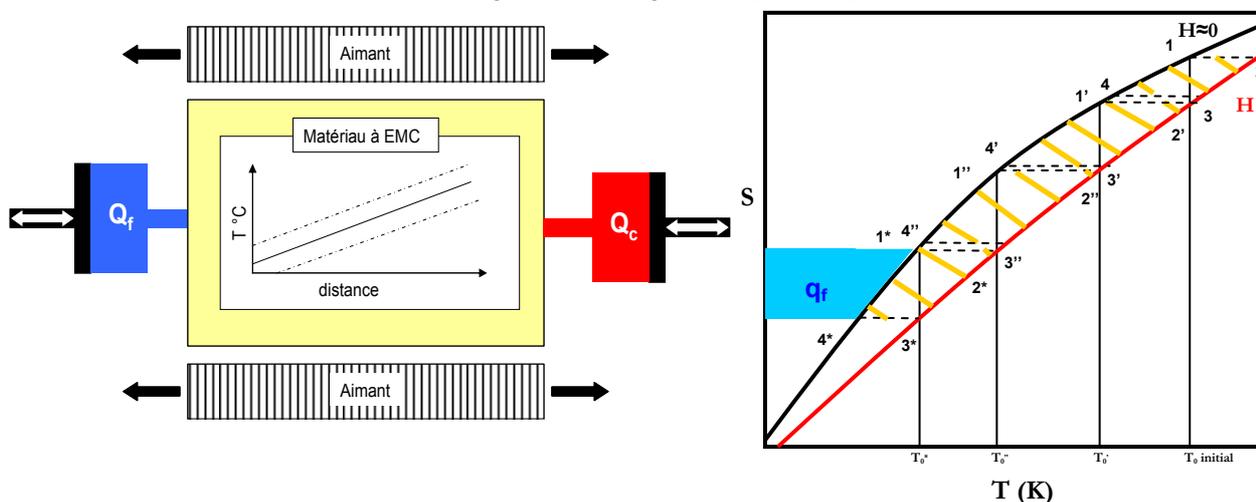


Fig.1.2-2 : A gauche : principe du système AMRR ( $Q_f$  et  $Q_c$  représentent les sources froides et chaudes). A droite représentation S-T d'un système en cascade autour d'une  $T_c$  (zone bleutée  $q_f$ ) (hachurées travail total Hyp. réversible)

L'intérêt de ce processus réside dans son aspect cumulatif, c'est à dire qu'après quelques cycles l'écart de température entre sources chaude et froide ( $T_{span}$ ) est supérieur au  $\Delta T_{ad}$  du matériau. L'AMRR peut alors être perçu comme un moyen d'amplifier l'EMC intrinsèque du matériau. En termes de diagramme S-T, cet effet cumulatif peut être vu comme le résultat de plusieurs cycles de Brayton en cascade n'impliquant qu'un seul matériau (Fig.1.2-2). Chaque position le long du bloc actif réalisera un cycle Brayton centré sur un  $T_0$  (température initiale avant de démarrer un cycle de Brayton) qui lui est propre.

Cependant, dans un tel fonctionnement AMRR une partie du « travail » (grossièrement les cycles situés à proximité de la source chaude) du matériau sert à l'établissement du gradient de température.

Il en découle alors que plus la régénération active est favorisée (augmentation du  $T_{span}$  par augmentation du nombre de sous cycles et donc du gradient de température), plus l'efficacité globale du dispositif semble diminuer. Au final, l'AMRR permet d'obtenir des  $T_{span} > \Delta T_{ad}$  mais cela se ferait au détriment de l'efficacité de l'appareil.

Les nombreux prototypes réalisés sur ce principe [LEB05], [Yu10] ont montré la robustesse et la versatilité de la technique, comme en témoignent les différentes configurations possibles : système linéaire ou rotatif, déplacement de la source de champ ou du matériau, différentes mise en forme du matériau...

Enfin, il faut noter que les domaines d'application de cette RM sont très variés, allant d'application à température ambiante à l'aide d'aimants permanents (réfrigérateur domestique) jusqu'aux basses températures (exemple liquéfaction des gaz) avec l'emploi d'aimants supraconducteurs. Des applications RM « inversée » telles que des pompes à chaleur travaillant au dessus de l'ambiante sont elles aussi envisageables.

Actuellement, la quasi-totalité des prototypes RM sont basés sur le Gd [YU10], fonctionnent autour de la température ambiante à l'aide d'aimants permanents ( $B \approx 1.5T$ ) et utilisent des fluides généralement aqueux comme échangeur. Cependant, les performances actuelles des systèmes les plus avancés ne sont pas suffisamment supérieures à celles des dispositifs classiques pour un passage à une commercialisation.

Toutefois, le développement des procédés RM étant relativement récent, les sources potentielles de gain de performance semblent nombreuses. En parallèle de l'aspect développement du dispositif RM qui sera certainement déterminant, l'autre angle d'attaque majeur réside bien sûr du côté du matériau lui-même.

Le but est de trouver des matériaux plus performants, mais aussi d'estimer les limitations auxquelles on pourrait être confronté. Pour ce faire, il faut d'abord essayer de définir des critères EMC pertinents pour sélectionner les matériaux prometteurs pour les applications RM.

## 1.3 Critères d'évaluation des matériaux à forts EMC

Comme nous allons le constater, le choix d'un paramètre quantitatif qui rend compte des performances d'un matériau pour de la RM est complexe.

Pour des raisons à la fois « pratiques » et « médiatiques », le critère qui fut le plus employé dans la littérature est la variation maximale d'entropie du matériau  $\Delta S(T, \Delta B)$ . Cependant comme on le verra ce critère est réducteur et peut même s'avérer trompeur.

► En effet, précédemment (Fig.1.1-1) il a été montré qu'il existe deux grandeurs quantitatives intrinsèques au matériau : le  $\Delta S$  et le  $\Delta T_{ad}$ . Si ces deux paramètres caractérisant un EMC sont liés, les relations entre eux sont très différentes suivant les matériaux ( $\Delta T_{ad} \approx T \Delta S / C$  cas TSO, et aucune relation générale dans le cas des TPO). Or, il n'y a *a priori* aucune raison de privilégier le  $\Delta S$  plus que le  $\Delta T_{ad}$ .

### 1.3 Critères d'évaluation des matériaux

Du point de vue développement des dispositifs RM, les deux sembleraient devoir être maximisés [LEB05]. A notre connaissance, il n'existe pas d'expression analytique caractérisant les performances RM en fonction de tous les paramètres physiques du matériau, et pas de « figure de mérite » combinant  $\Delta S$  et  $\Delta T_{ad}$ .

Qualitativement, le  $\Delta T_{ad}$  qui est le « déclencheur » du refroidissement, impacte directement le  $T_{span}$  d'un dispositif AMRR. Quant au  $\Delta S$ , il va jouer un rôle essentiel sur la puissance froide du dispositif.

► En outre, comme on peut le pressentir en examinant le système AMRR, il n'est pas légitime de ne considérer que les valeurs maximales de  $\Delta S$  (ou  $\Delta T_{ad}$ ) puisque le but du dispositif est d'obtenir un  $T_{span}$  large. Ainsi, il est bénéfique que l'EMC se répartisse sur une gamme de température la plus large possible. Alors, il faudrait utiliser des grandeurs représentatives de l'ensemble du profil des courbes  $\Delta S(T)$  et/ou  $\Delta T_{ad}(T)$ . Cependant, toujours pour les raisons pratiques liées au fait que les mesures de  $\Delta S$  sont plus aisées que celles de  $\Delta T_{ad}$ , la solution la plus largement employée utilise ces premières. Le paramètre RCP (Relative Cooling Power) est défini comme le produit du  $\Delta S_{max}$  par la largeur à mi-hauteur de la courbe  $\Delta S(T, \Delta B)$  (Fig.1.3-1).

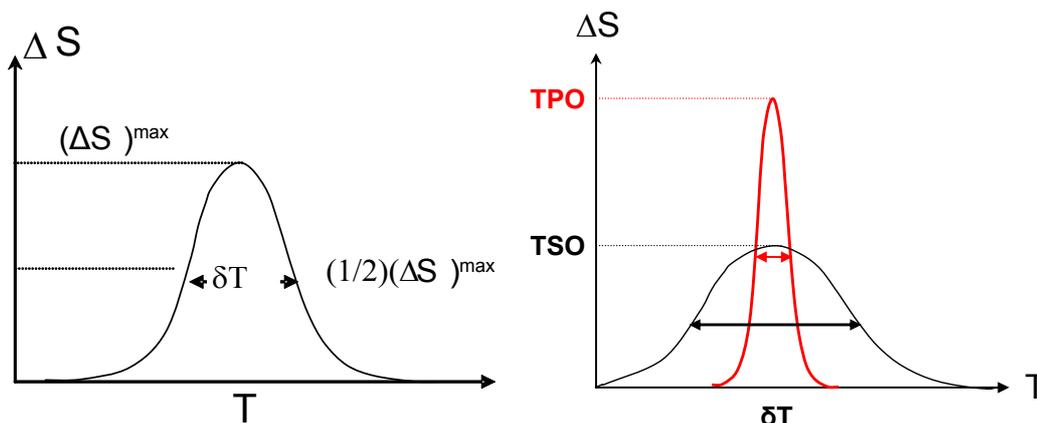


Fig.1.3-1 : A gauche : Représentation de la construction du RCP. A droite : illustration RCP sur TPO et TSO.

Pour comprendre la signification de ce RCP, il est utile de revenir à son émergence dans la littérature. Les premiers à avoir proposé une approche générale pour rendre compte de l'EMC d'un matériau dans une hypothétique application sont M.E. Wood et W.H. Potter [WOO85]. Ils proposèrent d'utiliser le paramètre « refrigerant capacity RC ».

Plus récemment [PEC01b], il a été proposé un paramètre plus ancré dans un fonctionnement RM :

la quantité de chaleur  $q = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S(T) dT$  qui serait transféré entre les sources chaude (à  $T_{Hot}$ ) et

froide (à  $T_{cold}$ ) durant un cycle de réfrigération idéal. Ces températures  $T_{hot}$  et  $T_{cold}$  sont bien évidemment spécifiques à chaque dispositif RM. Pour définir cette  $q$  (parfois aussi appelé RC, bien que différent du RC de [WOO85]) de manière « universelle » il a alors été proposé : (i) soit de prendre  $T_{hot}$  et  $T_{cold}$  comme  $T_C +$  ou  $- 25K$  [GSC05] ; (ii) soit de prendre les températures à la mi-hauteur des courbes  $\Delta S(T)$  [RAN00].

Dans la littérature, c'est cette seconde solution qui est la plus largement utilisée. Un niveau de simplification supplémentaire a alors été de ne plus réaliser l'intégration mais de ne considérer que le  $\Delta S$  maximum. Ainsi le paramètre  $RCP = \Delta S_{max} \cdot \delta T_{mi\ hauteur}$  n'est au final qu'un paramètre pratique.

Dans la mesure où ce paramètre combine le  $\Delta S_{\max}$  mais aussi la distribution de la courbe  $\Delta S(T)$ , il modifie l'évaluation des matériaux : ceux impliquant des TSO qui possédaient des  $\Delta S(T)$  avec de faibles pics mais répartis sur une large gamme de température peuvent finalement être concurrentiels avec des TPO (Fig.1.3-1). Il faut cependant se montrer prudent avec ce paramètre RCP qui certes est plus complet qu'un classement  $\Delta S_{\max}$  seul, mais qui suppose que  $T_{\text{hot}}-T_{\text{cold}}$  est lié à la mi-hauteur du pic de  $\Delta S$ , ce qui est très discutable.

Une autre question concernant les critères d'évaluation des matériaux est celle des unités à employer. Généralement les  $\Delta S$  et RCP de la littérature sont rapportés en unité massique ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $\text{Jkg}^{-1}$ ). Mais en RM le matériau actif doit pouvoir subir une variation de champ entre 0 et le  $B_{\max}$  de l'aimant. Or le « trou » de champ est de dimension limitée, et en accroître les dimensions nécessite des aimants rapidement très volumineux ce qui augmente nettement le coût du dispositif RM. De plus, la puissance froide du dispositif RM va directement dépendre de la quantité de matériau utilisée. C'est donc le volume de matériau employable qui est limitant dans une application RM. Alors, comme l'a souligné K. A. Gschneidner [GSC05], l'unité la plus pertinente d'un point de vue applicatif serait volumique, par exemple des  $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-3}$  pour le  $\Delta S$ . Ce passage par une multiplication par la densité va bien sûr favoriser des matériaux métalliques comme le Gd ( $d \approx 7.9$ ) et défavoriser les matériaux peu denses comme les oxydes (manganite  $d \approx 6.5$ ).

Cependant, comme nous ne chercherons pas à revendiquer des valeurs de  $\Delta S$  ou RCP supérieures à celles des matériaux de référence en termes d'application, nos résultats seront présentés en unités massiques, qui restent celles encore employées dans l'immense majorité de la littérature. En outre, pour effectuer des comparaisons d'intensité de l'EMC entre des matériaux très différents, nous nous référerons plutôt au  $\Delta T_{\text{ad}}$  qui a l'avantage d'être une grandeur intensive s'affranchissant de tout problème d'unité.

De toute façon, il s'avère que beaucoup d'autres propriétés des matériaux doivent être prises en compte lorsque l'on veut juger de leurs potentialités réelles en termes d'application RM.

## 1.4 Critères généraux pour les applications RM

En dehors des performances EMC à proprement parler et de l'ajustement du pic d'intensité dans la gamme de refroidissement recherchée, différentes caractéristiques du matériau doivent être prises en compte. Celles-ci englobent : (i) d'autres grandeurs physiques impliquées dans le fonctionnement RM ; (ii) des propriétés d'usage, ainsi que (iii) les contraintes inhérentes à toute application commerciale.

La liste des principaux critères généralement pris en considération est la suivante (sans ordre d'importance) :

- grande dynamique de la transition (la fréquence de cyclage impactant directement la puissance de froid [KUZ07])
- résistance mécanique aux cycles d'aimantation (des variations de volume à la transition pouvant fracturer le matériau)
- faible hystérésis magnéto-thermique autour de la transition pour limiter les pertes

## 1.4 Critères généraux de sélection des matériaux

- conductivité électrique faible (pour éviter les courants de Foucault)
- capacité calorifique « assez grande » (pour réduire les oscillations en température lors des alternances de débit de fluide, mais en sachant qu'une valeur trop élevée tend à réduire les  $\Delta T_{ad}$ )
- une conductivité thermique « assez grande » (suffisante pour faciliter les échanges transversaux avec le fluide, mais sans s'opposer à l'établissement d'un gradient en fonctionnement AMRR)
- éléments non toxiques (considérant non seulement la phase de fonctionnement mais aussi le retraitement)
- propriétés mécaniques autorisant une mise en forme aisée (par exemple des plaques minces) et avec un état de surface pouvant être contrôlé (pour permettre un fort coefficient d'échange surfacique et une faible résistance à l'écoulement)
- résistance aux phénomènes de corrosion/oxydation (dus aux fluides caloporteurs employés, généralement à base d'eau autour de la température ambiante)
- faible coût (coût et abondance des éléments de base, mais aussi des procédés de synthèse, recuit, encapsulement si nécessaire etc...)

En ce qui concerne le dernier point, notons que l'aspect « matière première » est souvent aujourd'hui envisagé d'une façon plus sophistiquée en introduisant la notion de « criticité » comme illustré dans la (Fig.1.4-1) extrait du rapport PIPAME. Pour être appliquée à grande échelle, typiquement pour de la réfrigération domestique, la RM doit utiliser des matériaux disponibles en grande quantité et dont la production n'est pas concentrée en certains lieux géographiques.

**ATKEARNEY**

### Hors Carbone, les ressources non renouvelables peuvent être critiques au titre des réserves ou de la concentration de la production

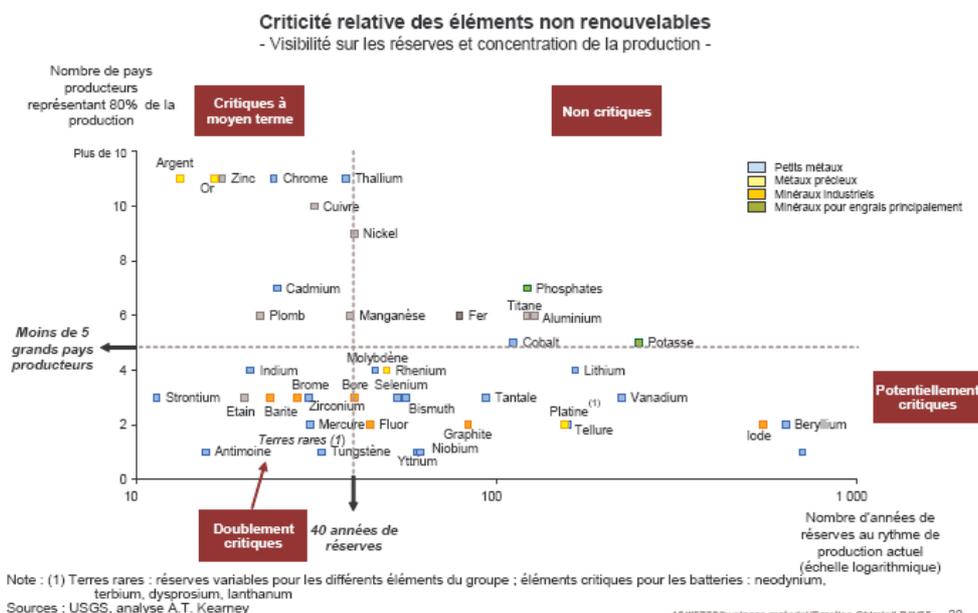


Fig.1.4-1 : Réserves et concentration de la production des principaux éléments non renouvelables [PIPAME].

On peut constater que les matériaux habituellement employés dans les prototypes RM, que ce soit le matériau actif le Gd mais plus encore le Nd des aimants permanents, sont doublement critiques (Fig.1.4-1).

Si l'on ne regarde que le Gd, au vu des premiers prototypes, l'ordre de grandeur de la masse de matériau actif nécessaire à un réfrigérateur domestique ( $P \sim 400$  W) semble se situer autour du kilogramme [YU10]. Or rien qu'en France il y a plus de 2 millions de réfrigérateurs vendus par an, soit environ 2000 T de matériau requis par an, c'est à dire l'équivalent de la production mondiale (/an) de Gadolinium ! [Lynas Corp. 2010]

## 1.5 Les meilleurs matériaux aujourd'hui

Dans ce dernier paragraphe, nous allons passer rapidement en revue les meilleurs matériaux à EMC disponibles aujourd'hui (2009), en signalant leurs principaux points faibles/points forts au vu des critères exposés ci-dessus.

Nous nous attarderons un peu plus sur les deux matériaux de références que sont le Gd et les  $Gd_5(Si-Ge)_4$ . Le premier est le matériau historique qui représente aussi l'archétype d'un composé EMC basé sur une TSO. Le second est celui qui a amorcé la découverte des EMC géants et qui peut être considéré comme un exemple typique des matériaux basés sur une TPO.

### Gd

C'est l'élément de référence pour les études sur l'EMC et la RM autour de l'ambiante depuis [BRO76]. Il présente une transition de second ordre (TSO) ferromagnétique-paramagnétique à 293 K avec un EMC conséquent  $\Delta S_{\max}(2T) \approx 5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  s'étendant sur une assez large gamme de température (Fig.1.5-1). C'est quasiment l'unique matériau utilisé dans les prototypes et démonstrateurs RM (parfois utilisé en combinaison d'autres terres rares).

De métallurgie facile, ce composé aurait pu être la solution de la RM, sauf qu'il existe toujours certaines controverses sur son applicabilité : (i) une sensibilité à l'oxydation, mais qui n'est pas toujours perçue comme un obstacle et (ii) un coût qui varie sensiblement suivant les auteurs de 500\$/kg [SAN06] à 4000\$/kg [PHA07]...

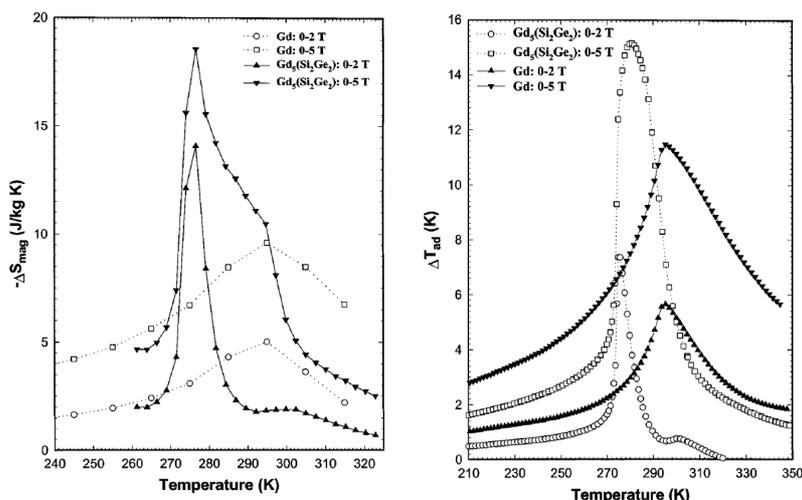


Fig.1.5-1 :  $\Delta S$  et  $\Delta T_{\text{ad}}$  comparaison entre Gd ( $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangledown$ ) et  $Gd_5Si_2Ge_2$  ( $\circ$ ,  $\square$ ) pour 2 et 5 T [PEC97]

### $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$

C'est un des premiers matériaux à EMC géant rapporté [PEC97] (Fig.1.5-1 ; notons que les alliages FeRh rapportés plus tôt peuvent aussi sous certains aspects être considérés comme les premiers EMC géants).

## 1.5 Meilleurs matériaux actuels

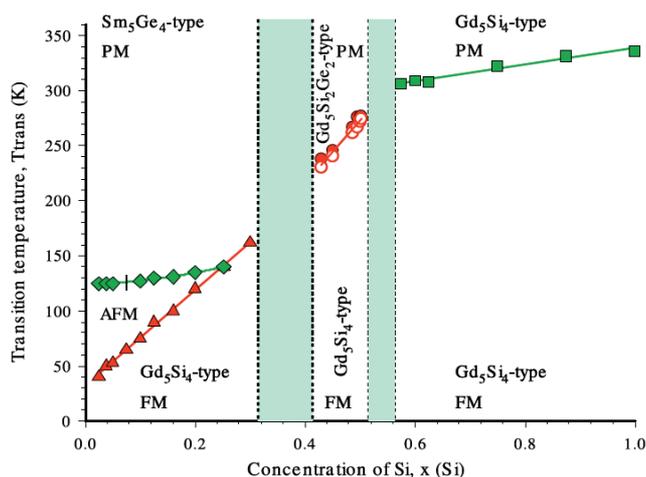


Fig.1.5-2 : Diagramme des phases magnétiques et cristallines des  $Gd_5Ge_{4-x}Si_x$  de [GSC05]

Dans cette série de composés, deux zones aux comportements dissemblables doivent être distinguées : (i) la zone riche en Ge, avec comme prototype le  $Gd_5Ge_4$  impliquant de l'antiferromagnétisme [LEV01]; (ii) puis avec l'augmentation de la concentration en Si, un état de base FM s'installe. Pour les composés avec  $x \approx 0.5$  (Fig.1.5-2), il est possible de constater que la transition magnétique FM/PM coïncide avec une transition structurale entre des mailles orthorhombiques ( $Gd_5Si_4$ -type) et monoclinique ( $Gd_5Si_2Ge_2$ -type). Ainsi, le  $Gd_5Si_2Ge_2$  avec une  $T_C$  vers 276 K peut être considéré comme le modèle des matériaux basés sur une TPO autour de la température ambiante.

Cependant, une fois encore, des applications à grandes échelles de ce matériau ne sont pas envisageables, puisqu'il requiert non seulement du Gd mais aussi du germanium qui est un élément fortement « critique » (Fig.1.5-3).

### Composés au manganèse

Plusieurs familles d'intermétallique au manganèse ont montré des performances en EMC intéressantes [BRU08]. Tout d'abord, le composé  $MnAs$  présente une  $T_C$ -TPO à 318 K avec un EMC intense et proche de l'ambiante. La substitution de l'As par du Sb permet de déplacer cette  $T_C$  vers des températures plus proches de l'ambiante tout en maintenant les performances élevées de la TPO [WAD01]. Une deuxième série d'intermétalliques, les  $MnFe(P_{1-x}As_x)$ , montre aussi un EMC intéressant autour d'une  $T_C$  TPO. Cependant, deux difficultés apparaissent dans leur mise en œuvre : (i) ces matériaux sont complexes à préparer à grande échelle du fait de la forte volatilité de certains composants (ébullition de l'As à 600°C) ; (ii) deuxièmement, les éléments As et Sb sont toxiques et leur utilisation est réglementée.

### Heusler

Ces alliages Heusler forment une grande famille de composés, dont l'étude des propriétés magnétocaloriques (MC) a débuté avec le  $Ni_2MnGa$  [HU00]. L'EMC principal de ces alliages se situe généralement autour d'une transition magnéto-structurale entre deux phases FM. L'existence d'une variation d'aimantation, un  $\Delta M$ , entre celles-ci permet d'activer la transformation par l'application d'un champ magnétique.

Ces intermétalliques contenant généralement du Ga, du Ge ou de l'In semblent cependant peu appropriés pour des applications en raison de leur « criticité » (Fig.1.5-3).

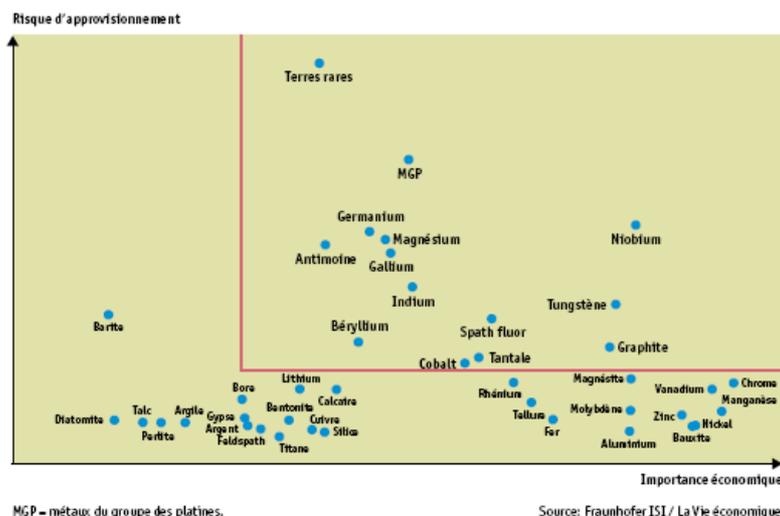


Fig.1.5-3 : Disponibilité et demande des principaux éléments employés dans l'industrie, le cadre marque ceux « critiques » : rares et demandés [Fraunhofer ISI/ La vie économique].

Les Heusler substitués avec du Sn ou du Fe seraient plus adaptés à une production grande échelle. Malgré la profusion de compositions possibles, aucune composition « phare » ne se distingue pour le moment autour de l'ambiante.

### La(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>13</sub>

Ces composés peuvent être considérés comme les plus prometteurs pour la réfrigération magnétique. La première composition étudiée LaFe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub> a montré des performances élevées autour d'une T<sub>c</sub> TPO [HU01]. En particulier, c'est le seul matériau à EMC géant majoritairement composé d'éléments adaptés à une production « grande échelle » (≈ 80% de la masse molaire est du fer !) et il ne contient pas d'élément nocif. De plus, bien que le matériau original ait une T<sub>c</sub> trop basse (vers 205K), il est possible d'ajuster cette dernière sans modifier les performances par un processus d'hydruration [FUJ03b]. D'autres solutions comme l'addition de carbone ou la substitution du fer par du cobalt sont envisageables, mais peuvent conduire à une diminution des performances. [GSC05]. Les seuls défauts de ces composés sont leur synthèse délicate (menant souvent à la présence d'une phase Fe secondaire), et une sensibilité à l'oxydation.

### Les oxydes

Tous les matériaux présentés jusqu'à maintenant souffrent de problèmes liés à l'oxydation et à la corrosion. En comparaison, l'emploi d'oxydes, qui sont intrinsèquement moins sensibles à ces phénomènes, serait donc avantageux.

Si quelques oxydes, en particulier l'oxyde d'euprimum (EuO) ou des spinelles ont vu leurs EMC caractérisés avant même 1997 [TIS03], l'essentiel des études dans les oxydes s'est concentré, plus tardivement, sur les manganites.

Il existe une profusion de combinaisons qui permettent d'obtenir de l'EMC dans ces manganites, voir la revue de 2007 [PHA07], et les innombrables autres publications dans ce système depuis. Cependant, les performances de ces matériaux restent modestes autour de l'ambiante, étant aux mieux « comparables » à celles du Gd.

# Chapitre 2

## Préparation des échantillons. Méthodes expérimentales

2.1 Préparation des échantillons

2.2 Méthodes expérimentales « standard »

2.3 Une méthode spécifique de calorimétrie

Les échantillons étudiés ont été :  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$ , super-réseaux  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  et  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ . Sont présentés dans ce chapitre : les conditions de synthèse de ces composés, puis les méthodes de caractérisations employées : diffraction R-X, absorption R-X, mesures magnétiques, résistivité, conductivité thermique et capacité calorifique.

## 2.1 Préparations des échantillons :

Si, pour la majorité des matériaux étudiés, leur synthèse a constitué une part de ce travail de thèse, certains autres ont été fournis par le biais de collaborations au sein du CRISMAT ou avec d'autres laboratoires.

### 2.1.1 Echantillons fournis

Les **super-réseaux**  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  ont été fournis par W. Prellier du CRISMAT [PAD06]. La croissance de ces films minces est réalisée par ablation laser, dans une chambre sous  $\text{O}_2$ . Ces échantillons déposés sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , sont constitués d'un empilement alterné de couches de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  épaisses de 20 mailles et de couches de  $\text{SrRuO}_3$  d'une épaisseur variable de  $n$  mailles. L'empilement débute par une couche de manganite suivi d'une couche de ruthénate, ce motif est répété 15 fois, puis une dernière couche de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  est ajoutée sur la partie supérieure du film. De la diffraction de R-X mène à des paramètres de maille (cubique) de 3.88 Å pour le manganite et de 3.93 Å pour le ruthénate.

Deux bains de **Hausmannite**  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ont été préparés par S. Thota au CRISMAT [THO11]. La synthèse débute par une voie sol-gel menant à la formation d'oxalate de manganèse [ $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] (permettant d'obtenir du manganèse sous forme divalente). Ce composé est ensuite décomposé à l'air pendant 2 h à 500°C, puis chamotté pendant 4 h à 1100 °C conduisant donc à une poudre. Le premier échantillon utilisé a été simplement pressé de manière à pouvoir être mesuré. Le second échantillon issu, de la même méthode, a été mis en forme (cylindre 10 mm de diamètre, 5 mm hauteur), pressé, puis fritté à 1100°C pendant 24 h et finalement trempé à l'air vers la température ambiante. Les mesures de R-X sont en accord avec ceux de la littérature [TAC07][BOU71]. Des études sur ces deux échantillons ont montré que les comportements magnétiques sont reproductibles. Cependant, pour cette étude EMC, uniquement les résultats du second échantillon seront présentés.

L'**intermétallique**  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  nous a été fourni par D. Bourgault de l'institut Néel à Grenoble [BOU10]. Les deux monocristaux fournis de cette composition sont de dimensions standard (5 mm<sup>3</sup>, autour de 40 mg). L'échantillon libellé n°1 a été mesuré sous sa forme initiale puis sous une forme amincie après un ponçage conduisant à une masse 7 fois plus petite.

### 2.1.2 Echantillons synthétisés durant la thèse

Les échantillons finalement retenus pour des études EMC ont été synthétisés par une méthode « céramique » :  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ . Les conditions de synthèse sont détaillées, pour chaque oxyde (Fig.2.1-1).

Composés	Stœchiométries	Précurseurs	Chamottage	Frittage	Recuit
$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$x=0.32, 0.34, 0.35, 0.36$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{MnO}_2$	1200 °C 6 H / 24 H / 6 H Air	1500 °C 10 H / 24 H / 10 H Air	
$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$	$x=0.10, 0.125, 0.15$	$\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{MnO}_2$	600 °C pendant 12 H, air	1200 °C 6 H / 24 H / 6 H Air	
$\text{RBaMn}_2\text{O}_6$	R= Pr, Nd	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{BaCO}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$	900 °C 5 H / 12 H / 5 H Ar	1500 °C 10 H / 24 H / 10 H Ar	800 °C 6 H / 24 H / 6 H Vide (+ poudre Ti) + 800 °C 6 H / 10 H / 6 H $\text{O}_2$ (1 bar)
$\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$		$\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{BaCO}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$	1200 °C 6 H / 24 H / 6 H Air	1500 °C 10 H / 24 H / 10 H Air	
$\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$x=0.40, 0.42, 0.45, 0.47$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{MnO}_2$	1200 °C 6 H / 24 H / 6 H Air	1500 °C 10 H / 24 H / 10 H Air	
$\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$ $(\text{Pr}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ $y=0.2, 0.3$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{Co}_2\text{O}_3$	800 °C pendant 12 H, air	1200 °C 12 H / 36 H / 12 H $\text{O}_2$ (1bar) 2 répétitions	650 °C 6 H / 80 H / 6 H $\text{O}_2$ (130 bars)

Fig.2.1-1

Cette synthèse par réaction chimique en phase solide débute par la pesée dans les proportions souhaitées de poudres d'oxydes et/ou de carbonates commerciaux (pureté >99%). Ces poudres sont ensuite broyées dans une mini-pulvérisette pendant quelques minutes. Les matériaux pulvérulents vont alors subir un cycle thermique de chamottage/ calcination, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont réagir en phase solide. Cette étape s'est généralement faite dans des fours à température constante. A son issue, les matériaux, qui se présentent alors sous forme d'agglomérats granulaires plus ou moins compacts, sont de nouveau broyés, puis mis en forme. Ce compactage est généralement réalisé sous forme de barreaux parallélépipédiques ( $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ ) par une presse uniaxiale d'une force d'environ 10 kN. La pièce ainsi formée est alors introduite dans un creuset en alumine (ou en platine) avant d'être frittée suivant un cycle spécifique (Fig.2.1-1).

Si cette synthèse par réaction chimique en phase solide est simple en apparence, elle peut cependant s'avérer délicate. En effet, le choix du cycle thermique est déterminant, car il doit correspondre à la stabilité thermodynamique et à la cinétique de formation du composé recherché. Différents paramètres tels que la température de synthèse, la durée du palier, les vitesses de montée et de descente sont alors à prendre en considération. De plus, l'atmosphère de synthèse joue elle aussi un rôle primordial. Lorsque le contrôle de celle-ci est requis, il a été utilisé : (i) des tubes de quartz, pompés et scellés pour les synthèses sous vide, (ii) des synthèses sous flux continu de gaz ( $P=1\text{bar}$ ) ou (iii) des recuits sous « haute » pression ( $P_{\text{max}}=130 \text{ bars}$ ). De manière générale, souhaitant être reproductible dans la production d'échantillon, les conditions de synthèse des oxydes seront systématiquement ajustées de manière à éviter des déficits en oxygène.

### **2.1.3 Préparation « grande quantité » de matériaux pour un démonstrateur RM**

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du Programme Interdisciplinaire Energie (PIE) du CNRS. Dans ce projet (Froid Magnétique) sont présents plusieurs laboratoires, dont le G2Elab de St Martin d'Hères, qui développe un démonstrateur pour la RM [LEB05]. Ce démonstrateur, fonctionnant initialement avec du Gd, a été conçu pour pouvoir étudier de nouveaux matériaux dans des conditions réelles de fonctionnement et les comparer au Gd. Le CRISMAT étant en charge de la fourniture d'un oxyde, nous avons sélectionné un matériau -le  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ - (voir chap.5.1) et cherché à le produire dans les quantités requises.

Le bloc actif du démonstrateur permet d'accueillir des plaques de 1 mm d'épaisseur, de 50 mm de long et de 20 mm de cotés (Fig.2.1-2 exemple du bloc au Gd). Le volume total de matériau à préparer (pour 20 plaques) est alors de  $20 \text{ cm}^3$ , soit une masse totale d'environ 130g (en considérant une densité théorique  $\approx 6.5$ ). Le début de cette fabrication est similaire à la préparation d'un échantillon de taille standard ( $m < 1\text{g}$ ) : (i) préparation des précurseurs sous formes de poudres pulvérulentes (utilisation d'un broyeur planétaire) (ii) chamottage (24H à  $1200^\circ\text{C}$  avec des vitesses de  $200^\circ\text{C}/\text{H}$ ) (iii) un second broyage. Cependant, si la production de poudre en grande quantité est assez aisée, la mise en forme est plus complexe. Afin d'obtenir la géométrie souhaitée, une solution est de réaliser une pièce de grande dimension et de forte densité, pouvant être par la suite découpée à la tronçonneuse. Deux solutions de mise en forme ont été envisagées.

## 2.1 Préparation des échantillons

**La première solution** consiste à utiliser un four permettant un frittage rapide avec une forte densification : « Spark Plasma Sintering » (SPS). Par l'utilisation d'un moule cylindrique de diamètre 80 mm, une tentative a été faite à l'aide de 200g de composé (avec une montée de 150 °C/min, une température de palier de 1400°C, en atmosphère neutre N<sub>2</sub> et une pression uniaxe de 30 bar appliquée dès le début du frittage).

Cependant notre échantillon étant de résistivité électrique relativement élevée, le chauffage se fait principalement par le moule, or celui-ci étant de dimension importante, il se crée un fort écart de température entre les bords du cylindre et le centre du matériau où la température est mesurée. En conséquence, lors de la première tentative de mise en forme, le matériau périphérique au contact du moule a fondu alors que le centre du matériau n'était qu'à 1330 °C.

Cette difficulté liée à l'emploi de moule de grande dimension est doublée d'un problème plus général. En effet, il a été envisagé de diminuer la température de frittage (vers 1200 °C) pour remédier au problème de fusion. Cependant les moules employés, généralement à base de graphite, conduisent à la formation de carbone dans le matériau. Une étape de décarbonatation par traitement thermique à 900 °C à l'issue du frittage est donc nécessaire, or celle-ci a systématiquement conduit à la fracturation de notre échantillon. En conséquence, le frittage SPS a dû être abandonné.

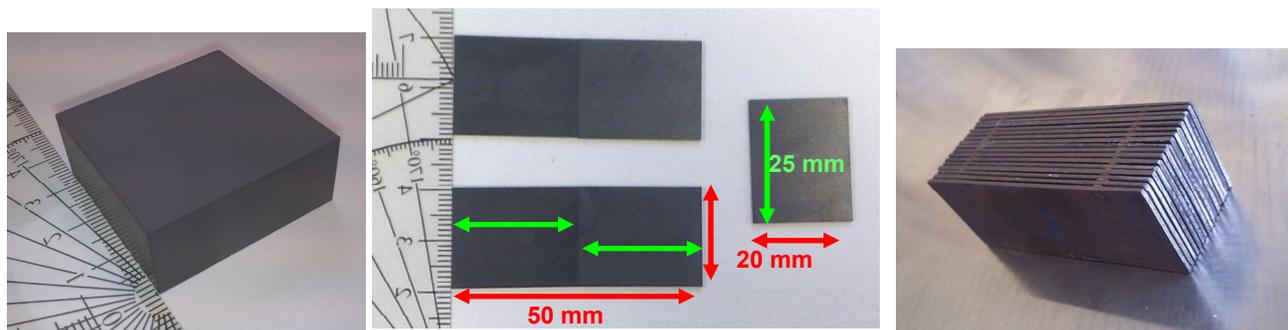


Fig.2.1-2 : A gauche : bloc de Pr<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>MnO<sub>3</sub> après frittage. Au centre : plaque découpée en 20\*25 mm<sup>2</sup>. A droite : le bloc complet de Gd servant de modèle [LEG11]

**La seconde solution** est un frittage conventionnel (avec un cycle thermique identique à celui des échantillons originaux). Le plus grand moule à disposition est un cube de côté 40 mm et permet la fabrication d'échantillons (Fig.2.1-2) d'environ 34 mm de côté après frittage à 1500°C pendant 24H (15 % de retrait). Cependant, la faible force disponible (5 Tonnes) pour le pressage de cette pièce cubique de grande dimension a nécessité l'emploi d'un liant organique (Rhodoviol), permettant la cohésion de la pièce avant le frittage. Un premier dégourdi (retrait du solvant du liant) est réalisé par séchage de la pâte (poudre chamottée + re-broyée) sous lampe (T≈80°C) avant la mise en forme. Le déliantage total se fait entre 200 et 500 °C durant la montée en température du frittage, à une vitesse limitée de 1.5°C/min.

Quatre cubes (≈10 plaques/cube) ont été ainsi synthétisés puis débités en plaques de 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une tronçonneuse équipée d'une vis micrométrique (+/-0.1 mm). Enfin, ces plaques ont été découpées au format 20 mm\*25 mm(\*1mm), ce qui nécessite donc de les abouter pour réaliser le bloc actif de 50 mm de long (Fig.2.1-2).

## 2.2 Méthodes expérimentales

### « standard »

#### 2.2.1 Diffraction de rayons X

Les composés synthétisés ont été systématiquement étudiés par diffraction de rayons X sur poudre au moyen d'un diffractomètre Panalytical XPert Pro utilisant les raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre. Une première caractérisation permet de s'assurer rapidement de la pureté et de la bonne cristallinité de l'échantillon (spectre de 20 min pour  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ ). Pour les échantillons « fins », cette première étude est complétée par un second enregistrement plus précis avec un pas de  $\Delta\theta = 0.02^\circ$  et un temps de comptage de 5 sec par pas.

Cette deuxième mesure donne accès aux paramètres et au groupe d'espace de la maille, par ajustement des données expérimentales à un modèle calculé à l'aide du programme FULLPROF (fonctionnant sur le principe de H.M. Rietveld). Ces études de diffraction n'ont pas été poussées plus avant, car leur objectif n'était que de s'assurer de la « qualité » de nos échantillons, en vérifiant la conformité de nos résultats avec ceux de la littérature.

#### 2.2.2 Absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de photons X d'énergie ( $E$ ) et d'intensité ( $I_0$ ) avec un échantillon. L'intensité transmise est mesurée et le spectre d'absorption est obtenu en faisant varier la longueur d'onde des photons incidents. Pour certaines valeurs particulières ( $E$ ) de l'énergie, il y a excitation d'un électron d'un niveau occupé vers un niveau vide par absorption d'un photon X. Cette discontinuité constitue ce qu'on appelle le seuil d'absorption. Seules certaines transitions électroniques sont autorisées. Chimiquement sélective, cette technique sonde un élément précis et donne, entre autres, des informations sur la valence de celui-ci. La spectroscopie XANES (à proximité du seuil) étudie le domaine énergétique s'étendant sur quelques dizaines d'électronvolts de part et d'autre du seuil d'absorption.

Les enregistrements des spectres d'absorption X ont été réalisés au National Synchrotron Research Center (NSRRC- TAIWAN) avec une résolution en énergie ajustée pour atteindre 0.2 eV autour du seuil. La plupart des spectres ont été obtenus par mesure du courant total drainé par l'échantillon. Il s'agit de la méthode « total electron yield » (TEY). Cependant, pour vérifier que ces spectres sont représentatifs de l'échantillon total, ils ont été parfois doublés d'un enregistrement en mode fluorescence (FY). Les échantillons, des barreaux frittés de  $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ , sont fracturés directement dans l'environnement ultravide afin d'assurer une surface d'absorption propre. Après chaque changement de température, le centrage de l'échantillon est réajusté de manière à ce que la lumière cible toujours la même zone de l'échantillon. Des spectres d'échantillons de référence (CoO, NiO et  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sont systématiquement enregistrés simultanément avec l'échantillon étudié, de manière à contrôler tout déplacement en énergie. La normalisation du « background » entre les spectres XANES d'un même composé à différentes températures se fait sur les points situés à une énergie comprise entre 10 et 40 eV du seuil.

## 2.2.3 Aimantation

Les mesures d'aimantation ( $M$ ) sont réalisées sur des échantillons plutôt cubiques (masse d'environ 50 mg). Elles sont effectuées préférentiellement sur un PPMS Quantum Design à l'aide d'une option (ACMS) permettant des mesures de susceptibilité alternative (« AC », sensibilité  $\approx 10^{-8}$  emu) ou d'aimantation par une technique d'extraction (« DC », sensibilité  $\approx 10^{-6}$  emu). Ce PPMS permet de couvrir des gammes de températures de 2 à 325 K et de champ magnétique de 0 à 9 T. Lorsque les signaux sont trop faibles pour cet appareil, ou lorsque la température recherchée excède 325 K, un magnétomètre Quantum Design (5T), équipé d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) avec une sensibilité autour de  $10^{-8}$  emu en extraction DC, est employé. On distinguera deux grands types de mesures d'aimantation, suivant qu'elles sont réalisées (i) en fonction du champ  $M_T(B)$  à une température fixe, (ii) ou en fonction de la température  $M_B(T)$  sous un champ fixe. Parmi ces deux grands types de mesures, il est possible d'en différencier plusieurs classes suivant les conditions sous lesquelles est atteint le point  $(B, T)$  (Fig.2.2-1)

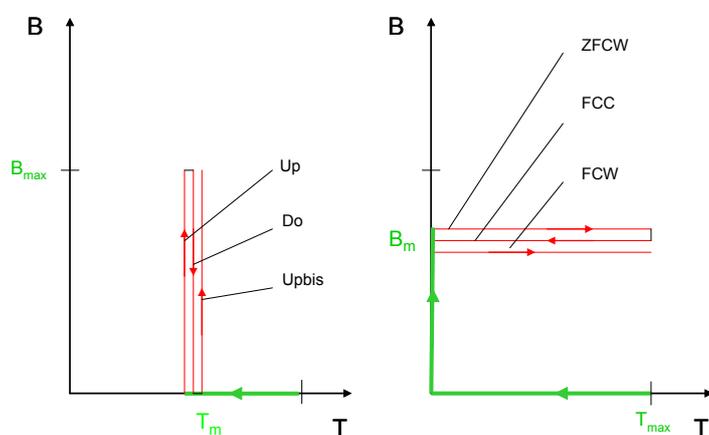


Fig.2.2-1 : Représentation de mesures d'aimantation dans le plan B-T. A gauche :  $M_T(B)$ . A droite :  $M_B(T)$ .

Pour les  $M_T(B)$ , la température de mesure ( $T_m$ ) est généralement atteinte après un refroidissement en champ nul (ZFC) (démarrant à une température supérieure à celle d'une éventuelle mise en ordre magnétique de l'échantillon, Fig.2.2-1). Après que  $T_m$  soit atteinte, un temps d'attente d'au minimum 600 s a été systématiquement respecté pour éviter tout écart entre la température d'échantillon et celle de la chambre du PPMS. Ensuite le champ est installé (vitesse 200 Oe/sec), par paliers, permettant la mesure de l'aimantation à chacune de ces étapes. A chaque changement de champ lors de ces  $M_T(B)$ , un temps d'attente de 60s est respecté. La courbe de première aimantation  $M_T(B)$  ainsi enregistrée sera libellée « Up », tandis que la désaimantation consécutive sera appelé « Do », et la courbe de seconde aimantation « Upbis ».

Pour les  $M_B(T)$  les mesures sont : (i) soit réalisées avec une stabilisation de la température à chaque point « Settle », (ii) soit réalisées à la volée lors d'une variation continue de température « Sweep ». Ce dernier cas a été majoritairement employé, cependant la vitesse de balayage fut limitée, au maximum de  $1 \text{ Kmin}^{-1}$ . Diverses conditions de mesures peuvent être envisagées : (i) ZFCW : l'échantillon a été amené à la température de départ en champ nul après un (ZFC) et la mesure se déroule durant l'échauffement (après l'application du champ), (ii) FCC : la mesure se déroule durant un refroidissement sous champ, (iii) FCW : durant un échauffement avec un refroidissement préalable sous champ.

A partir des moments magnétiques (emu) données par le PPMS, les aimantations présentées sont divisés par la masse de l'échantillon donnant des emu g<sup>-1</sup> (= A m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>, = J T<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>). Parfois ces aimantations sont ramenées en nombre de magnéton de Bohr par unité formulaire,  $M(\mu_B / f.u.) = (m(\text{emu.g}^{-1}) \times M) / 5585$ , avec M la masse molaire du composé.

## 2.2.4 Transport électrique

Les mesures de résistance  $R$  ( $\Omega$ ) ont été réalisées par la méthode dite « quatre pointes » sur des barreaux frittés de dimensions approximatives  $10 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ .

Quatre contacts d'indium sont déposés en ligne à l'aide d'une sonotrode à ultrasons (deux contacts de courant et les deux autres, du milieu, de tension). Des fils de cuivre, soudés sur ces contacts, assurent la jonction avec le dispositif de mesure. L'échantillon est isolé électriquement et lié thermiquement au support à l'aide de vernis GE. Les mesures ont été effectuées sur le PPMS Quantum Design (9T).

Dans une gamme allant de  $10^{-4}$  à  $10^6 \Omega$ , cet appareil permet de mesurer la résistance en fonction de la température  $R_B(T)$  de 2 à 300 K ou du champ magnétique  $R_T(B)$ . Tout comme pour les  $M_B(T)$ , les  $R_B(T)$  pourront être mesurées suivant diverses préparations dont les dénominations seront identiques aux  $M_B(T)$ .

## 2.2.5 Transport thermique

La conductivité thermique a été mesurée dans le PPMS (9T) à l'aide d'une option non-commerciale développée par J. Hejtmánek (*Institute Of Physics ASCR*, Prague) pour mesurer le pouvoir thermoélectrique. Deux contacts à l'indium sont déposés sur un barreau de taille « standard » de section  $S=2 \times 2 \text{ mm}^2$  et d'une longueur de 10 mm. L'échantillon est fixé avec du vernis GE perpendiculairement à une tige en cuivre (la source froide, liée au porte-échantillon) sur une extrémité et à une résistance miniature (source chaude) sur l'autre. Par effet Joule, cette dernière applique une puissance ( $P$ ), créant un gradient de température dans le matériau. Deux thermocouples sont utilisés pour la mesure d'un écart de température ( $\Delta T$ ) entre deux emplacements de l'échantillon séparés d'une distance  $L$ . En ne tenant pas compte des pertes de conduction par les fils, des pertes radiatives ou d'un effet de densité du matériau, la conductivité thermique est donnée par la relation  $\kappa = \frac{P L}{\Delta T S}$ .

## 2.2.6 Capacité calorifique

Les mesures de capacité calorifique ( $C$ ) sont effectuées, à pression constante ( $<10^{-4}$  torr), toujours dans le PPMS (9T), à l'aide d'une option spécifique basée sur une méthode de relaxation « semi-adiabatique ».

Ce dispositif se présente sous la forme d'un « Puck PPMS » classique au centre duquel est suspendue une plateforme de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  à l'aide de 8 fils (Fig.2.2-2). L'échantillon ( $2 \times 2 \times 1.5 \text{ mm}^3$ ), poli sur sa face inférieure (papier P600), est déposé sur cette plateforme à l'aide d'une couche de graisse assurant le contact thermique et la fixation mécanique.

## 2.2 Méthodes expérimentales standard

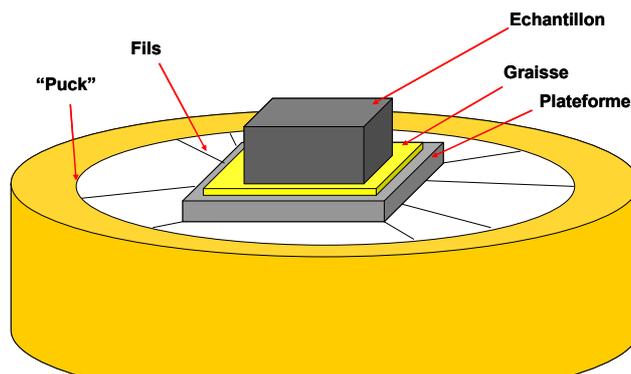


Fig2.2-2 Schéma du dispositif de mesure de C

Le principe de cette mesure est d'appliquer un faible échauffement (de l'ordre de 1K) à l'aide d'une résistance située sur la plateforme, et de mesurer l'évolution de la température de cette plateforme en fonction du temps durant l'échauffement et après son arrêt.

L'évolution temporelle de la température de la plateforme est liée à la capacité calorifique de l'ensemble {échantillon + graisse + plateforme}, à la perte thermique par les fils et à la puissance appliquée. L'analyse standard du PPMS est résumée Annexe 1. Dans sa version la plus simple, elle est basée sur l'évaluation d'une constante de temps caractéristique de la relaxation

$$\tau = C_{total} / \kappa_{fil}.$$

Pour isoler la contribution de l'échantillon, il est nécessaire d'enregistrer au préalable un « blanc » (addenda) avec plateforme et graisse uniquement. La quantité de graisse étant variable à chaque préparation, cette calibration est systématiquement réalisée avant toute mesure de C.

Par ailleurs, deux types de graisses sont employées : graisse Apiezon « N » entre 2-320 K et « H » entre 280-400 K. Cette première a été le plus largement utilisée. Cette graisse N possède cependant des propriétés nécessitant l'emploi de protocoles spécifiques. En effet, vers 220K elle possède une transition vitreuse qui se traduit par une anomalie en C, et il peut aussi être observé un pic prononcé de C vers 290 K (température de fusion/cristallisation) [MOR09]. En outre, ces deux transitions sont peu reproductibles. Pour minimiser ces problèmes, nous utilisons (i) un refroidissement lent pour traverser ces transitions, (ii) des addenda enregistrés dans les mêmes conditions que les mesures avec échantillon et (iii) une résolution en température d'au minimum 2 K. Enfin, nous cherchons à maximiser la part du signal de l'échantillon dans le C total mesuré. Cela peut être fait par l'emploi d'une faible quantité de graisse et de gros échantillons. Il y a cependant un compromis à respecter : (i) la quantité de graisse doit être suffisante pour assurer le contact thermique, (ii) l'échantillon doit rester de taille modeste pour éviter l'apparition d'un gradient de température à l'intérieur de celui-ci et une relaxation interne. Au final, avec des échantillons de taille « standard » (autour de 20 mg), le  $C_{total}$  se compose grossièrement de 30 % dû à l'échantillon, 65% lié à la plateforme et 5% à la graisse.

Une dernière particularité engendrant des anomalies de C indépendantes de l'échantillon, est la dépendance en champ de la capacité calorifique du porte échantillon aux basses températures. En conséquence, les mesures du « blanc » sont réalisées pour chacun des champs de mesure « avec échantillon » en dessous de 12 K.

Pour les mesures que l'on appellera « QD standard », on utilisera : (i) un échauffement de 1 % de la température de travail, (ii) un temps de mesure à chaque échauffement/relaxation, qui est comptabilisé en nombre de constante de temps  $\tau = C_{total} / \kappa_{fil}$  (le  $\tau$  utilisé durant une mesure est celui calculé à partir de la mesure précédente), est fixé à  $1 \tau$  et (iii) le critère de stabilisation en température précédant la mesure est fixé à 1 % de l'échauffement.

L'enregistrement des courbes C(T) a, en général, été réalisé en chauffant après un refroidissement sous champ nul (ZFCW).

## **2.3 Une méthode spécifique pour la capacité calorifique : SPM**

Il a été montré par Lashley dès 2003 [LAS03] que le calcul de la capacité calorifique par le programme intégré au PPMS (« méthode standard QD ») mène dans certaines situations à des valeurs inexactes. En effet, cette analyse QD considère que la capacité calorifique de l'échantillon est constante lors de la mesure, c'est-à-dire indépendante de la température sur la gamme couverte lors de l'échauffement et indépendante du sens échauffement/refroidissement (Annexe1).

Cette analyse QD est donc inappropriée dans plusieurs cas :

(i) lorsque la C varie très rapidement avec la température, par exemple autour d'une transition de phase ; (ii) lorsque la C n'est pas identique en échauffement et en refroidissement, par exemple dû à un hystérésis thermique autour d'une transition de premier ordre (TPO) ; (iii) de plus durant la période de stabilisation en température précédant chaque mesure (généralement une dizaine de minutes), autour d'une TPO, une partie de la chaleur latente peut être « consommée », et ne sera pas prise en compte durant la mesure.

L'étude d'une TPO par C est alors délicate puisqu'elle combine ces trois difficultés. Une nouvelle méthode (SPM : Single pulse method) a été récemment développée au CRISMAT [HAR09], elle consiste à réaliser un large échauffement (supérieur à la largeur de la transition) et à analyser point par point l'évolution temporelle de la température de la plateforme. Cette méthode reste basée sur les données brutes enregistrées par le PPMS : température de la plateforme en fonction du temps et puissance de chauffe (Détails Annexe 1).

Les avantages (et inconvénients) de cette SPM vont être discutés en prenant pour exemple des échantillons étudiés durant la thèse.

(i) Tout d'abord, elle va être appliquée autour d'une TPO d'une largeur et d'une chaleur latente modérées.

(ii) Puis on verra que même avec cette SPM, la détermination de C autour d'une TPO particulièrement étroite et intense reste délicate.

(iii) Parfois la transition est trop large pour être traversée par un seul et unique échauffement, la détermination de C nécessite alors une technique dérivée de la SPM.

(iv) Enfin, un bénéfice secondaire de cette technique est son importante résolution en température qui permet, par exemple, de faire apparaître de nouvelles anomalies en C(T).

### 2.3.1 SPM autour d'une TPO : Cas $Mn_3O_4$

La Hausmannite  $Mn_3O_4$  présente une mise en ordre magnétique complexe aux basses températures, avec une TPO vers 34K (§5.4).

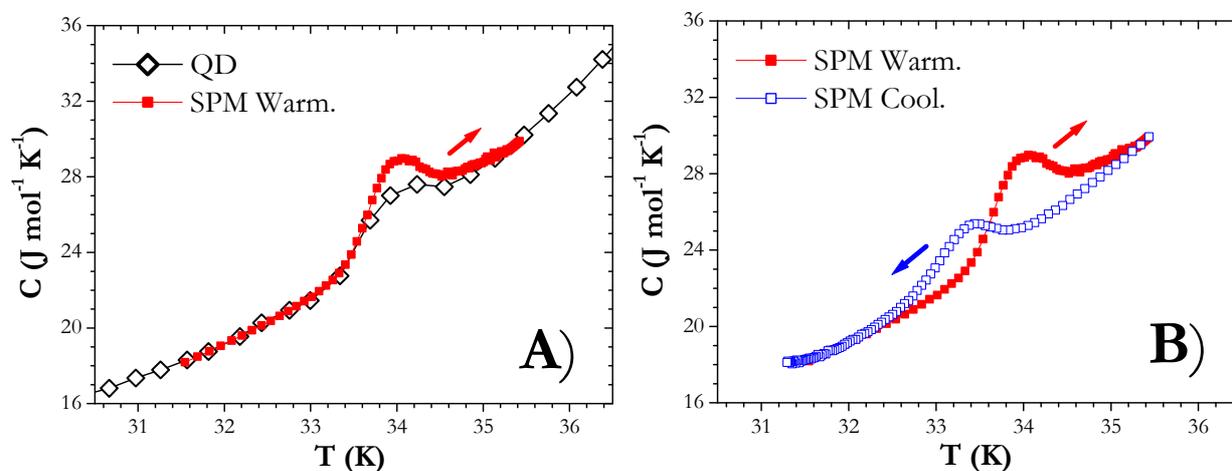


Fig.2.3-1  $Mn_3O_4$  ( $B=0$ ) : A)  $C(T)$  comparaison QD/SPM. B) SPM Warm./Cool.

La courbe  $C(T)$  obtenue par méthode « standard » QD (échauffement 1% de  $T$ , temps de mesure  $1\tau$ , Fig.2.3-1 A) est tout à fait comparable avec la littérature [TAC07]. Elle se manifeste par une petite anomalie de  $C$  à la TPO de  $2-3 J mol^{-1} K^{-1}$  au-dessus du «  $C$  background ». L'emploi de la SPM autour de cette TPO consiste, partant d'une température 31 K inférieure à la TPO, à réaliser un échauffement de 5K.

En procédant ainsi (Fig.2.3-1 A), le pic de  $C$  à la TPO par SPM est environ deux fois plus haut qu'avec la méthode QD (par rapport au background). La chaleur latente de la transition était donc largement sous-estimée par l'emploi de la méthode QD.

L'analyse SPM, peut être appliquée indépendamment sur la branche échauffement ou durant la relaxation vers la température initiale, permettant ainsi de réaliser des  $C(T)$  « cooling » faisant apparaître l'hystérésis de cette transition (Fig.2.3-1 B). Il faut noter qu'en dehors des zones où des transitions se déroulent, l'écart attendu entre SPM et QD est nul, et c'est effectivement ce que l'on observe aux extrémités des courbes SPM, ce qui permet le raccordement de ces séries de données.

### 2.3.2 SPM autour d'une TPO étroite et intense : Cas $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$

Autour d'une TPO étroite et intense, par exemple autour de 90 K pour le composé  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$  (Fig.2.3-2), l'enregistrement par la méthode QD standard permet d'obtenir un pic de  $C$  assez élevé qui atteint environ  $110 J mol^{-1} K^{-1}$  (données comparables à la littérature [FUJ05]). La méthode SPM, qui nécessite de traverser la TPO lors d'un seul échauffement (d'au plus 500s, dû à une limitation interne du PPMS), doit dans un tel cas appliquer une forte puissance.

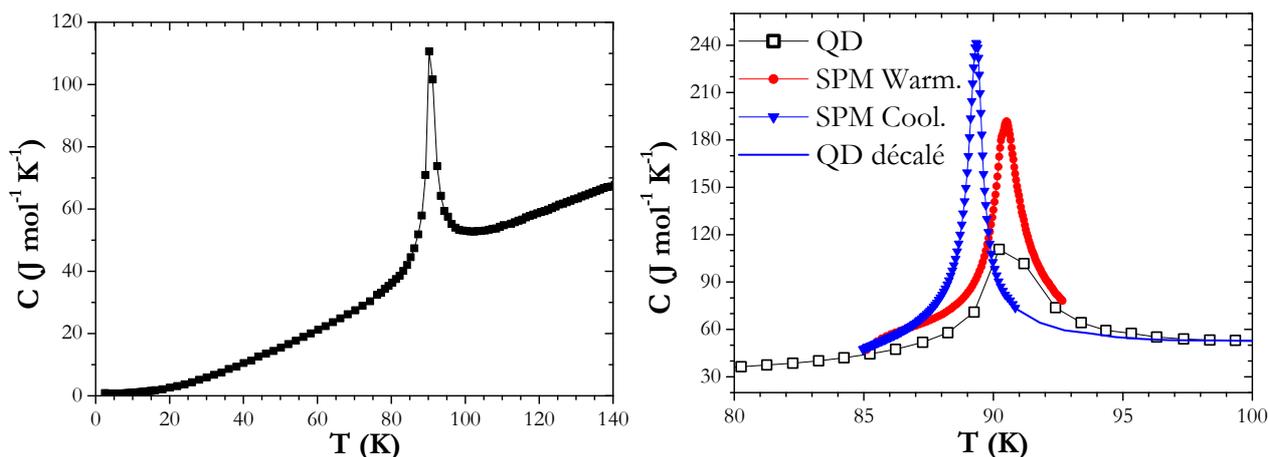


Fig.2.3-2  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  ( $B=0$ ) : A gauche  $C(T)$  QD standard (échauff. 1%, sur  $1\tau$ ). A droite : comparaison QD/SPM, la ligne « QD décalé » illustre le critère employé pour relier la SPM cool. à QD.

On peut constater (Fig.2.3-2) que la SPM mène dans le  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ , a des valeurs de  $C$  au niveau de la TPO, qui en « Cooling » comme en « Warming » sont sensiblement plus élevées que celles de QD. Cependant, on observe que l'intensité des pics et leur profil sont différents pour Cool. et Warm. : le pic enregistré lors de l'échauffement est plus bas et plus large que celui enregistré en refroidissement. Cette déformation de la branche Warm. du SPM est dépendante des paramètres employées (largeur de l'échauffement et sa durée), tandis que la branche Cool. est peu affectée (tests non représentés). Il est probable que la puissance appliquée à la plateforme soit trop intense pour que le modèle SPM, même avec la correction du décalage en température (annexe 1), reste valable. L'étalement du pic pourrait être lié par exemple à la formation d'un gradient de température dans l'échantillon, ou un contact thermique entre l'élément chauffant et la plateforme ne pouvant plus être considéré comme parfait... La branche Cool. qui est une mesure d'un retour à la température de l'enceinte par le biais des fuites thermiques, semble moins sujette à ces difficultés. Il faut noter que ces différences Warm./Cool. sur les profils/valeurs des  $C(T)$  autour de TPO intense et étroite sont rencontrés par d'autres équipes travaillant avec une méthode proche de la SPM [SUZ10].

On considérera que le vrai profil de la  $C(T)$  est donné par la branche Cool. Les  $C(T)$  utilisées par la suite pour ce matériau seront une reconstruction entre la courbe QD et les SPM Cool.

### 2.3.3 Une méthode dérivée de la SPM pour des TPO larges : Cas $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$

Cet alliage Heusler  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  présente une TPO vers 375 K (§5.7). L'enregistrement de la capacité calorifique dans ce composé cumule trois difficultés (Fig.2.3-3) : (i) régime haute température ( $T > 300\text{K}$ ) où même la graisse Apiezon H peut poser des problèmes, (ii) TPO large ( $\approx 20\text{K}$ ) et intense qui empêche de traverser toute la transition lors d'un seul échauffement, (iii) échantillon qui acquiert une forte aimantation et être arraché de la plateforme sous champ, un problème bien connu des utilisateurs de PPMS.

## 2.3 Une méthode spécifique pour C

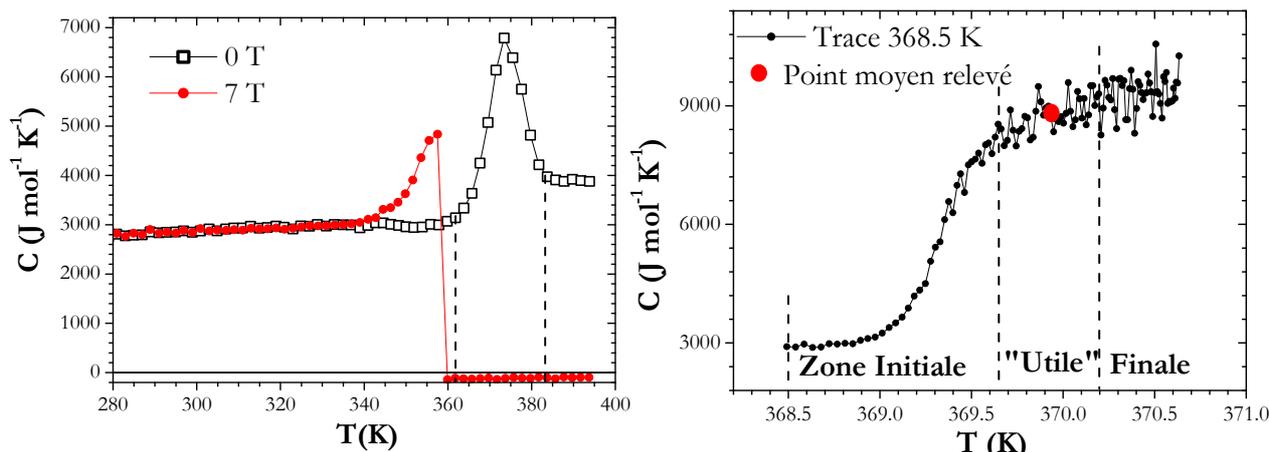


Fig.2.3-3  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  : A gauche : mesure QD, échantillon n°1, graisse H. A droite : branche Warm. en SPM

### 2.3.3.a Mesure de C

La première mesure QD sur un échantillon de taille standard (n°1,  $m=17.6\text{mg}$ ) dessine un pic à la TPO d'une largeur d'environ 20 K (Fig.2.3-3). Or il n'est pas envisageable de réaliser une SPM sur une telle étendue. Ce que nous proposons alors c'est de réanalyser chacune des traces enregistrées lors de la mesure QD, i.e. analyser chaque échauffement QD (consigne 3K) comme une « SPM » (les corrections en « y » ou «  $K_g$  » de l'Annexe 1 ne sont pas appliquées). Cette méthode conduit à, pour chaque point, une « trace  $C(T)$  » sur 2 à 3 K.

L'observation d'une de ces traces au milieu de la TPO (Fig.2.3-3) fait apparaître trois zones caractéristiques :

- (i) La première démarre avec des valeurs de  $C$  ( $\approx 3000 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) proche du « C Background » de la  $C(T)$  avant la TPO, puis présente une augmentation très rapide. Ce comportement est dû à l'étape de stabilisation de la température avant la mesure qui « consomme » une partie de la chaleur latente, cette dernière ne commence à être mesurée que lorsque l'on s'éloigne suffisamment de la température de stabilisation et conduit à une forte augmentation de  $C$ .
- (ii) La deuxième zone est atteinte lorsque l'évolution de  $C$  semble se « stabiliser », après le changement de courbure marquant la fin de la zone initiale. Elle correspondra à la zone utile dans laquelle nous relèverons une valeur moyenne de  $C$ . La pente moyenne de cette portion de  $C(T)$  dans cette zone est bien sûr dépendante de la position par rapport au pic : positive sur l'aile basse température (Fig.2.3-3), négative une fois passé le pic.
- (iii) La zone finale, large de 0.5 à 1 K, est généralement bruyante et sujette à la dérive en température de l'insert (correction en « y ») et est simplement écartée.

Le relevé d'un point moyen sur chacune des traces permet au final de dessiner une « enveloppe » de toutes les traces dans la zone de la TPO. Cette enveloppe se recolle sur les mesures QD en dessous de 360 K. C'est cette méthode de l'enveloppe qui sera employée par la suite (Fig.2.3-4).

### 2.3.3.b Problèmes d'« envol »

L'autre grande difficulté de l'étude de ce composé est son « envol » sous champ au moment de la TPO (échantillon non magnétique aux basses températures, magnétique après la TPO). Ce décollage de l'échantillon est lié à différents facteurs.

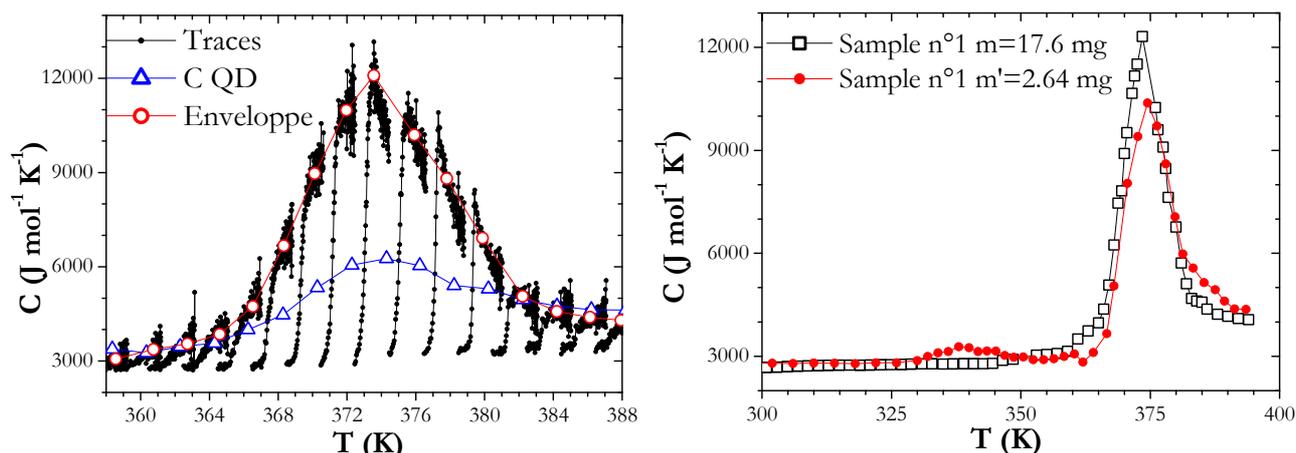


Fig.2.3-4  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  graisse H  $B=0$  : A gauche : échantillon n°1. A droite  $C(T)$  : par l' « enveloppe »  $B=0$ .

Tout d'abord le porte-échantillon n'est pas au centre du champ magnétique, il est positionné un peu plus bas (2-3 cm) que le maximum, donc dans un gradient de champ magnétique. Ensuite, sur le porte échantillon lui-même, des pièces en inox (magnétiques) sont présentes (des petites vis) qui contribueront à perturber les lignes de champs. Enfin, même la graisse « haute température » (Apiezon H) est plutôt liquide à l'approche de 400K. Pour résoudre ces problèmes d'envol nous avons : (i) remplacé les pièces en inox du porte échantillon par des pièces en nylon ; (ii) et aminci l'échantillon (masse divisée par 6, par polissage) de manière à en diminuer l'aimantation tout en maintenant la même surface de contact avec la graisse.

Malgré cela, l'échantillon n°1 ( $m'=2.64$  mg) a aussi été arraché sous champ (7T). Par ailleurs, on observe que les  $C(T)$  obtenues pour ce même échantillon avant et après amincissement mènent à des résultats différents (Fig.2.3-4). En particulier, le pic de  $C$  à la TPO (par méthode de l'enveloppe) est plus bas lors de la mesure de l'échantillon aminci. Cette évolution peut être due soit à un effet de la taille de l'échantillon, soit à une modification induite par l'amincissement mécanique.

Pour résoudre ce problème d'envol, nous avons alors décidé de coller l'échantillon au VGE. Nous avons repris l'étude en s'intéressant à un nouvel échantillon (n°2,  $m=34.5$  mg) de la même composition. Avec le VGE, il n'est alors plus possible d'enregistrer un « blanc » (vernis+ plateforme) avant la mesure de l'échantillon (une fois séché pour la calibration, le vernis ne permet plus de coller l'échantillon). La procédure a alors été la suivante.

Tout d'abord la  $C(T)$  du vernis GE est enregistrée sur la gamme de température 200-400 K, en réalisant une calibration plateforme seule, puis une mesure (plateforme+ vernis GE) (sur une quantité proche de celle nécessaire pour fixer un échantillon). Une  $C_{\text{VGE}}(T)$  est obtenue, dont la forme très régulière avec une légère courbure, est correctement rendue par un polynôme de deuxième ordre sur cette gamme de température.

Notons d'ailleurs que notre mesure de  $C_{\text{VGE}}$  ne présente pas d'incident à 340 K comme il peut être rencontré dans la littérature [JAY82].

### 2.3 Une méthode spécifique pour C

Ni lors de notre mesure de  $C_{VGE}$ , ni dans les mesures avec échantillon collé au VGE, il n'est possible de connaître la masse de VGE mesurée. La capacité calorifique totale mesurée (avec échantillon collé au VGE)  $C_{total}(T) = C_{plateforme}(T) + m_{VGE} \cdot C_{VGE}(T) + m_{échantillon} \cdot C_{échantillon}(T)$  dépend d'une masse inconnue VGE employée ( $m_{VGE}$ ).

Cependant, puisqu'on connaît  $C_{plateforme}(T)$ , que  $C_{échantillon}(T)$  est déterminé lors d'une mesure préalable avec graisse (en champ nul et hors du pic) et qu'on a la « forme » de  $C_{VGE}(T)$ , on peut estimer la valeur de  $m_{VGE}$ . Ainsi, le « background » peut être retiré des mesures réalisées avec VGE pour obtenir  $C_{échantillon}$  à partir de  $C_{total}$ .

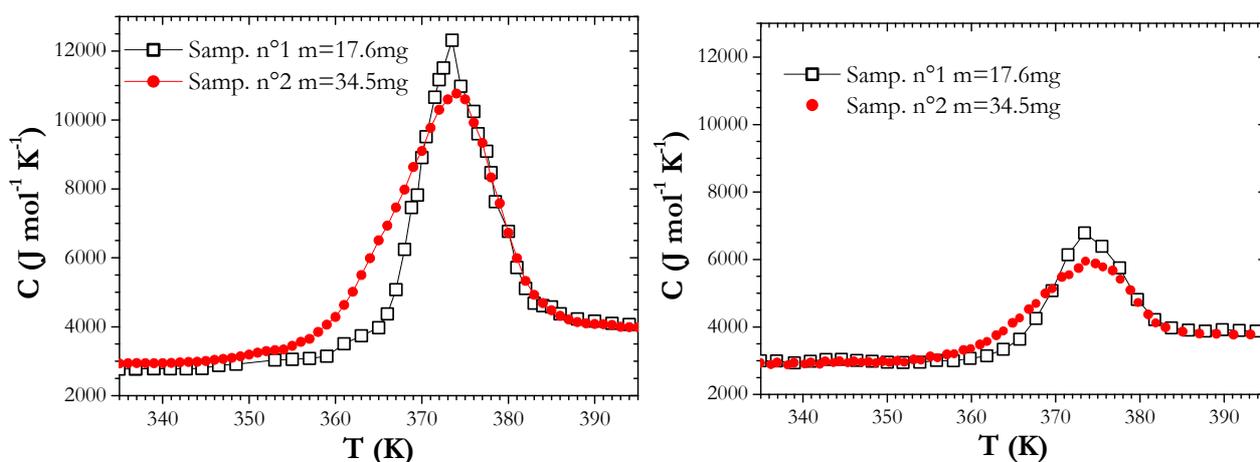


Fig.2.3-4  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  B=0 sur échantillon n°1 (graisse H) et n°2 (VGE). A gauche : C(T) méthode de l'enveloppe. A droite : C(T) QD

Au final, l'utilisation du VGE a permis de résoudre les problèmes de décollage et ainsi d'enregistrer les C(T) sous champs nécessaires aux études EMC. Nous obtenons pour ce nouvel échantillon (n°2) des C(T) (par méthode de l'enveloppe) avec un pic un peu moins haut mais plus large (Fig.2.3-5) que pour l'échantillon original ( $m=17.6$  mg). Cette différence s'observe aussi sur les courbes par QD, et est très certainement liée à l'échantillon lui-même (un effet de masse, composition..).

### 2.3.4 Un bénéfice secondaire de la SPM : la résolution en température

Un bénéfice secondaire de cette SPM est qu'elle permet d'obtenir rapidement une importante résolution en température, ce qui s'avère utile pour détecter de petites transitions. Par exemple si l'on reprend la C(T) de  $Mn_3O_4$  (Fig.2.3-5) plusieurs petites transitions sont à peine discernables sur la courbe QD avec une résolution de 0.3K/ point, qui a pourtant nécessité plus de deux jours de mesure (en QD, le temps de mesure est en moyenne 15 min par point).

A l'inverse, ces petites anomalies, par exemple à 38 et 40 K, sont aisément visibles sur une mesure SPM ne durant que quelques minutes (moins de 1000 sec), le tout avec une résolution en moyenne de 0.05 K (Fig.2.3-5).

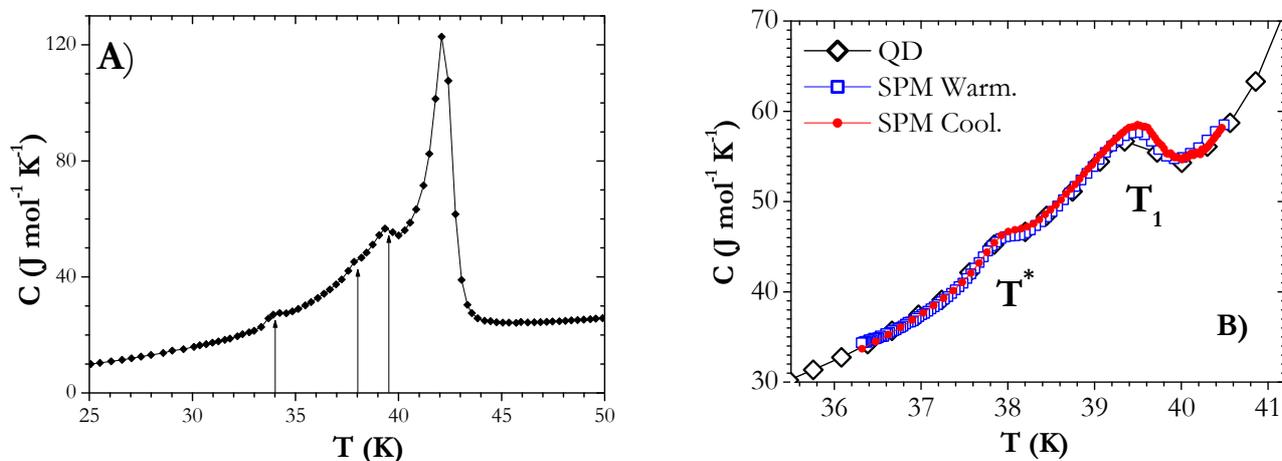


Fig.2.3-5  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sous  $B=0$  : A)  $C(T)$  QD standard, les flèches marquent la position d'anomalies. B) SPM vers 38 K

# Chapitre 3

## Détermination de l'EMC

3.1 Vue d'ensemble

3.2 Un paramètre essentiel : l'ordre de la transition

3.3 Méthodes magnétiques

3.4 Méthode calorimétrique

3.5 Problèmes spécifiques aux TPO

3.6 Comparaison des méthodes magnétiques et calorimétriques

## 3.1 Vue d'ensemble

Dans le Chap.1 ont été présentées les deux grandeurs quantitatives de l'EMC : la variation isotherme d'entropie  $\Delta S$  et la variation adiabatique de température  $\Delta T_{ad}$ . En principe, le  $\Delta T_{ad}$  peut être mesuré d'une manière directe (et conceptuellement simple) en plaçant un thermomètre au contact de l'échantillon auquel on fait subir une variation du champ appliqué. Cependant, d'un point de vue pratique, cette méthode est très délicate à mettre en œuvre, en particulier pour respecter l'adiabaticité. Elle est aussi facilement sujette à des artefacts expérimentaux, de telle sorte qu'il n'est pas raisonnable d'envisager de l'utiliser en routine. Néanmoins cette mesure directe peut être particulièrement utile pour trancher certaines controverses (Chap.5.5). Plus encore que pour  $\Delta T_{ad}$ , des mesures directes de  $\Delta S$  requièrent la réalisation d'appareils spécifiques peu répandus [CAS05] [BAS08].

Ainsi, nous avons été conduits, comme la majorité des expérimentateurs « EMC » à s'orienter vers des déterminations indirectes des  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S$ . Deux types de mesures peuvent alors être utilisés : des mesures d'aimantation (M) ou des mesures de capacité calorifique (C).

Les mesures d'aimantation réalisées sous forme de  $M_T(B)$  ou  $M_B(T)$  sont traitées par le formalisme de « Maxwell » ou de « Clausius-Clapeyron » *a priori* suivant l'ordre de la transition (détails par la suite). Cependant ces mesures magnétiques ne permettent d'obtenir que le  $\Delta S$ . La méthode calorimétrique, quant à elle, permet à partir de la mesure de C en fonction de la température sous différents champs de construire les courbes  $S(T, B)$  du matériau. A partir de ces dernières, il est alors possible d'obtenir les  $\Delta S$  et  $\Delta T_{ad}$ .

Il faut noter que la méthode calorimétrique est la seule méthode indirecte permettant l'obtention du  $\Delta T_{ad}$ . Des méthodes hybrides -combinant des  $\Delta S$  aimantation et une courbe  $C(T)$  en champ nul- sont parfois rencontrées dans la littérature pour obtenir les  $\Delta T_{ad}$  : (i) l'emploi d'une formule approchée  $\Delta T_{ad} \approx -T \cdot \Delta S / C$ , ou (ii) la reconstruction d'une  $S(T, B)$  à partir de la  $S(T, B=0)$  calorimétrique et du  $\Delta S(T)$  aimantation. Pour notre part, nous ne présenterons que des courbes  $\Delta T_{ad}(T)$  obtenues par l'enregistrement de  $C(T)$  sous différents champs.

## 3.2 Un paramètre essentiel : l'ordre de la transition

Comme exposé précédemment (§1.1), il est possible de distinguer deux grands types d'EMC suivant que celui-ci est lié à une transition de premier ordre (TPO, impliquant une chaleur latente) ou une transition de second ordre (TSO, transition dite « continue »).

Dans le cas TSO, la détermination de l'EMC est assez aisée. On constate d'ailleurs que les méthodes indirectes -magnétiques et calorimétriques- s'accordent parfaitement entre elles ainsi qu'avec des caractérisations directes. Une bonne illustration en est donnée par le cas du Gd [TIS03].

Par contre dans le cas des TPO, la détermination de l'EMC est particulièrement complexe et cumule de nombreuses difficultés :

- la mesure de la chaleur latente (L) dans le cas de la calorimétrie (§2.3)
- l'implication de plusieurs contributions au  $\Delta S$  (au minimum magnétique et de réseau)
- hystérésis (si les TPO n'impliquent pas obligatoirement de l'hystérésis, ce phénomène est cependant présent dans la grande majorité des cas)
- métastabilité et séparation de phase (phénomènes qui s'avèrent concerner une majorité des matériaux à EMC géant)

Ce dernier point, critique pour les mesures d'EMC, sera traité lors de l'étude de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  (§5.5)

Il va aussi être nécessaire de faire une distinction dans le cas des TPO entre la variation d'entropie au sens magnétocalorique, notée  $\Delta S$ , et la variation d'entropie de la transition elle-même qu'on notera désormais  $\Delta S_{tr}$ . La notation  $\Delta S$  désigne donc la variation d'entropie induite par le champ à une température donnée, tandis que le  $\Delta S_{tr}$  correspond au saut d'entropie -lié à la chaleur latente ( $\approx L/T_{tr}$ )- lors de la traversée complète de la transition.

## 3.3 Méthodes magnétiques

En principe, la distinction sur l'ordre de la transition implique d'analyser les données magnétiques avec le formalisme de « Maxwell » pour les TSO ou de « Clausius Clapeyron » (C-C) pour les TPO. Cependant, en pratique, on constate que « Maxwell » reste une méthode d'analyse largement répandue dans le cas des TPO.

### 3.3.1 TSO avec Maxwell

Pour décrire les propriétés thermodynamiques d'un système fermé, pur et soumis au travail d'une force magnétique, le potentiel thermodynamique adapté est l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs (G), qui relie l'énergie interne U, le volume V, l'entropie S et l'aimantation M aux variables intensives température T, pression P et induction B [LEB05], [FRU09] (On considérera par la suite  $B=\mu_0 \cdot H$  avec H le champ appliqué).

Cette enthalpie libre s'exprime sous la forme :

$$G = U - TS + PV - MB$$

En utilisant le premier principe thermodynamique  $dU = \delta Q + \delta W$ , il est possible de faire intervenir : (pour une transformation réversible)  $\delta Q = TdS$  et  $\delta W = -PdV + BdM$ .

Alors la différentielle totale de G :

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP - MdB - BdM$$

se réduit à :

$$dG = -SdT - MdB(+VdP) \quad \text{eq.3.3a}$$

Tout d'abord notons qu'il est question ici de l'entropie totale du système (S). Ensuite, travaillant à pression constante, on va négliger le troisième terme de l'eq.3.3a.

La différentielle exacte de l'enthalpie libre peut aussi s'écrire :

$$dG(T, B) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_B dT + \left( \frac{\partial G}{\partial B} \right)_T dB \quad \text{eq.3.3b}$$

Si dG est effectivement une différentielle exacte, les dérivées secondes croisées sont identiques :

$$\frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial B} \right), \text{ ce qui -si ces dérivées partielles existent et sont continues- combinées à}$$

l'eq.3.3a permet de retrouver par identification  $-S = \frac{\partial G}{\partial T}$  et  $-M = \frac{\partial G}{\partial B}$ , et donc :  $\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$ .

C'est la fameuse relation de « Maxwell-Weiss ».

L'intégration de l'équation « Maxwell-Weiss » permet alors d'obtenir la forme employée dans la grande majorité de la littérature :

$$\Delta S(T; B) = \int_0^B \left[ \frac{\partial M(T, B')}{\partial T} \right]_{B'} dB' \quad \text{eq.3.3c}$$

Il est important de noter que, par construction, cette équation ne peut être en principe appliquée que lorsque :

- le système est pur (homogène)
- le système est à l'équilibre thermodynamique (sans effet d'histoire magnétothermique)
- la dérivée de l'énergie libre est continue (uniquement transition de second ordre)

► Dans la pratique, cette équation de « Maxwell » est employée sur des données  $M_B(T)$  ou  $M_T(B)$ . Dans notre étude, nous avons employé généralement des  $M_T(B)$ . L'écart de température entre  $M_T(B)$  a été ajusté spécifiquement à chaque étude. Plusieurs types de courbes (§2.2) ont été enregistrées de manière à s'assurer d'être dans le domaine de validité (une seule valeur de M pour un couple (B,T) donné).

Souvent, le traitement numérique des données est réalisé sous la forme [LEB05] :

$$\Delta S(T; B) = \sum_i \frac{M(T + dT, B_i) - M(T - dT, B_i)}{2dT} \Delta B_i$$

Cependant pour des raisons de facilité et de praticité, nous employons une méthode un peu différente consistant à intégrer l'aire de chaque  $M_T(B)$  avant de réaliser sa différentiation sur T :

$$\Delta S(T; B) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^B M_T(B') dB' \quad \text{eq3.3c'}$$

Outre l'avantage d'un traitement numérique plus aisé, cette forme-ci permet de réaliser l'intégration avant la dérivation ce qui tend à donner des courbes moins « bruyantes », présentant moins d'incidents. Il a bien sûr été vérifié que ces deux méthodes conduisent au même résultat.

Dans le cas des TSO, il est possible de mesurer la  $M_T(B)$  jusqu'au  $B_{\max}$  maximum et ensuite calculer le  $\Delta S$  pour les  $B < B_{\max}$  que l'on souhaite (attention en cas de TPO, Annexe 2).

### 3.3 Méthodes magnétiques

► L'autre méthode consiste à enregistrer des  $M_B(T)$ , cependant cette méthode avec dérivation en premier est délicate car nécessite une grande résolution en température et peut rapidement mener à des artéfacts expérimentaux. De plus pour réaliser l'intégration sur B, il faut aussi beaucoup de points en champ, de telle sorte qu'en pratique cette méthode est plus complexe que la précédente.

► Enfin, tout comme les  $M_T(B)$ , les  $M_B(T)$  doivent aussi être a priori indépendante de l'histoire magnétothermique. A ce propos, l'évolution en température du champ coercitif doit être analysée avec prudence. Ainsi, dans un matériau avec une simple  $T_c$  TSO vers 70 K (Fig.3.3-1), la  $M_B(T)$  ZFCW aux bas champs présente une anomalie aux basses températures. Cette anomalie n'est pas reproductible, au sens où les cycles en températures suivants (FCC et FCW) s'accordent sur des valeurs d'aimantation « équilibre » différentes. Cette brusque montée d'aimantation sur les courbes ZFCW d'un matériau ferromagnétique correspond au croisement en température entre le champ de mesure et le champ coercitif.

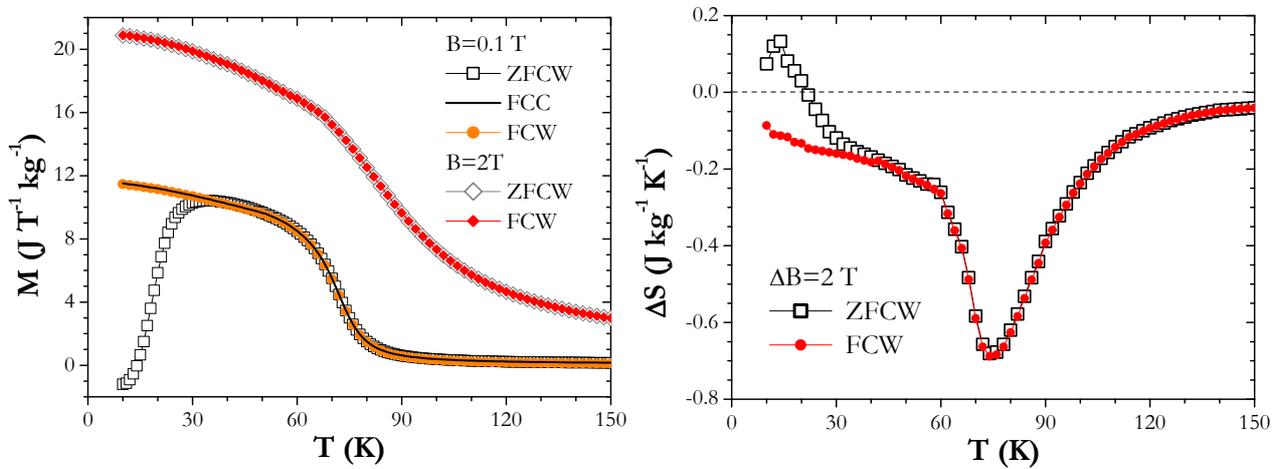


Fig.3.3-1  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_{3-d}$  : A gauche :  $M_B(T)$ . A droite :  $\Delta S$  sur une série de 10  $M_B(T)$  pour un  $\Delta B=2T$

En terme de  $\Delta S$ , la baisse du champ coercitif lorsque la température augmente se traduit par des  $\Delta S > 0$  (Fig.3.3-1) qui ne sont pas de l'EMC (confirmation Chap.5 dans le cas du  $Mn_3O_4$ ).

### 3.3.2 TPO avec Clausius Clapeyron

L'équation de C-C est uniquement employée pour traiter de l'EMC autour des TPO [GSC05]. Cette formule décrit une transformation de phases ( $1 \leftrightarrow 2$ ) caractérisée par la coexistence de ces deux phases sur une ligne de transition  $T_{tr}(B)$ . Pour chacune de ces phases, l'enthalpie libre (en fonction de T et B, eq.3.3-a) a une différentielle s'exprimant :

$$dG_i = -M_i dB - S_i dT$$

En considérant qu'en chaque point de la ligne de transition  $T_{tr}(B)$ , les deux phases sont à l'équilibre

$$dG_1 = dG_2, \text{ et donc : } -M_1 dB - S_1 dT = -M_2 dB - S_2 dT$$

On peut alors écrire :  $S_2 - S_1 = -(M_2 - M_1) \frac{dB}{dT}$

$$\text{Soit : } \boxed{\Delta S_{tr} = -\Delta M / (dT_{tr} / dB)} \quad \text{eq.3.3d}$$

Il faut signaler que cette formule permet d'exprimer la variation d'entropie pour une traversée totale de la transition, c'est-à-dire un «  $\Delta S_{tr}$  ».

► Il est à noter que l'équation précédente (eq.3.3d) est obtenue en prenant le travail des forces de pression nul. Or, dans le cas de transition TPO il existe généralement une variation de volume  $\Delta V$ . Il faudrait alors considérer l'expression complète de  $dG$  (eq.3.3a) :

$$dG = -SdT - MdB + VdP,$$

dont nous pouvons déduire (toujours par l'égalité  $dG_1 = dG_2$ ) une forme de C-C plus générale :

$$\Delta S_{tr} = -\Delta M / (dT_{tr} / dB) + \Delta V / (dT_{tr} / dP) \quad \text{eq3.3e}$$

A de rares exceptions prêtes [KIM02], cette forme (eq.3.3e) n'est cependant pas employée dans la littérature. En considérant  $\Delta S_{mag} = -\Delta M / (dT_{tr} / dB)$  et  $\Delta S_{lat} = \Delta V / (dT_{tr} / dP)$  cette équation peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux contributions, l'une magnétique  $\Delta S_{mag}$  et l'autre de réseau  $\Delta S_{lat}$ , c'est-à-dire  $\Delta S_{tr} = \Delta S_{mag} + \Delta S_{lat}$ . Dans la littérature, généralement l'égalité  $\Delta S_{tr} = \Delta S_{mag} = \Delta S_{lat}$  est rapportée. Il faut noter que cette question dépasse le cadre des études EMC et peut être retrouvée régulièrement : par exemple pour un composé TPO « typique »  $Mn_3GaC$ , des écritures de  $\Delta S_{tr}$  additives ont été tantôt supposées [GAR83], ou bien des équivalences  $\Delta S_{mag} = \Delta S_{lat}$  ont été rapportées [BOU66].

► Lorsque la TPO possède une certaine largeur (transition non idéale), un travail magnétique est créé par la variation de champ durant la transition. Il faut alors distinguer les enregistrements  $M_T(B)$  de ceux  $M_B(T)$  puisqu'il n'y a pas de travail magnétique pour ceux enregistrés à champ constant. Par la méthode de L. Mañosa *et al.*, il est possible de relier les  $\Delta S_{tr}$  enregistrés sous champ constant à ceux issus de  $M_T(B)$  par l'équation [MAN04] :

$$\Delta S_{tr}(T, M_B(T)) = \Delta S_{tr}(T, M_T(B)) + \frac{1}{T} \int_{B_{c1}}^{B_{c2}} M_T(B) dB \quad \text{eq3.3f}$$

où  $B_{c1}$  et  $B_{c2}$  sont les champs marquant le début et la fin de la transition sur une  $M_T(B)$  (Fig3.3-2).

► Dans la pratique la détermination de  $\Delta S_{tr} = -\Delta M / (dT_{tr} / dB)$  peut être réalisée sur des  $M_T(B)$  ou  $M_B(T)$  (comme dans le cas « Maxwell »).

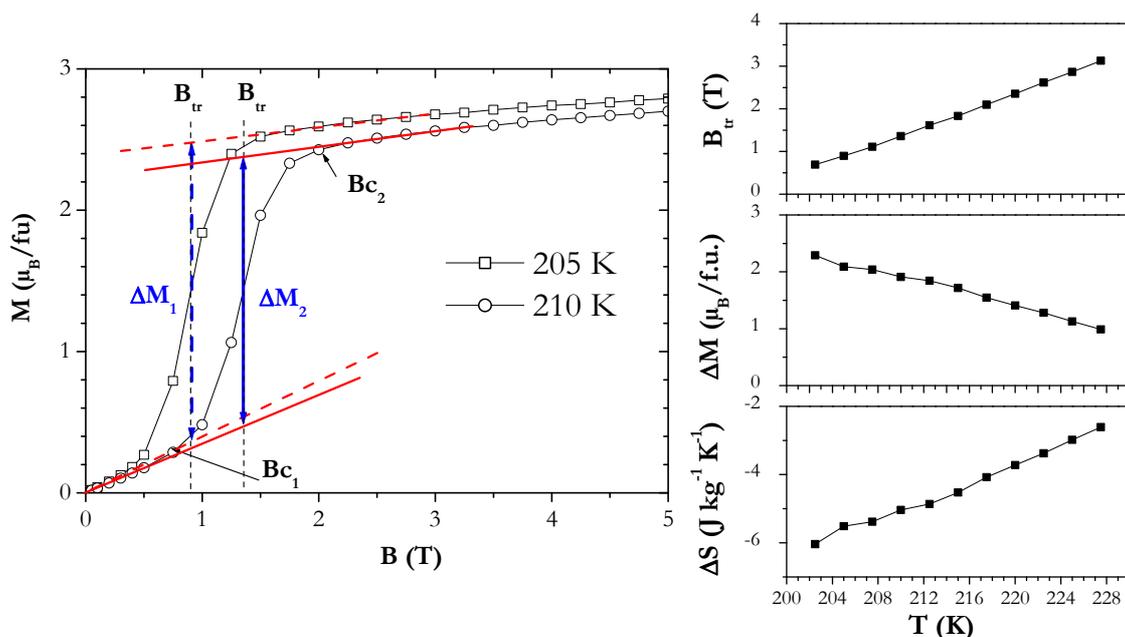


Fig.3.3-2  $Pr_{0.6}Ca_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3$  : A gauche : critères sur 2  $M_B(T)$ . A droite :  $B_{tr}$ ,  $\Delta M$  et  $\Delta S_{Bmag}$  en fonction de T

Une difficulté de cette analyse réside dans les critères à employer pour déterminer les  $\Delta M$  et le B transition ( $B_{tr}$  qu'on notera aussi  $B_c$ ).

### 3.3 Méthodes magnétiques

Lorsque l'on travaille sur une transition Ferro-Para TPO, il est possible d'utiliser des extrapolations linéaires pour déterminer  $\Delta M$  (Fig.3.3-2) et prendre  $B_{tr}$  au point d'inflexion du saut d'aimantation. Nous avons par exemple appliqué cette méthode à un manganite typique  $T_c$  TPO (Fig.3.3-2). Il faut prendre garde à considérer la pente locale à chaque température (comme réalisé dans cet exemple) et non une valeur  $dB_{tr}/dT$  moyenne  $\approx \frac{B-0}{T_c(B)-T_c(0)}$  qui peut être sensiblement différente (Fig.3.3-2).

#### 3.3.3 TPO avec Maxwell

Face aux difficultés d'emploi de C-C, l'extension du formalisme de « Maxwell » aux TPO a très tôt été proposée dans la littérature

Cela a mené à une controverse au sujet du  $Gd_5(Si-Ge)_4$  [GIG99], qui a finalement conduit à considérer que les TPO n'étant jamais idéales, mais possédant toujours une certaine largeur, l'usage de Maxwell serait acceptable [GSC00] [SUN00] [FOL00].

D'ailleurs, récemment la possibilité d'appliquer Maxwell à une TPO sous la forme  $\Delta S(T, B) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^B M_T(B') dB'$  a été revisitée [AMA10]. Mais pour être appliquée sur une TPO, le système considéré doit être à l'équilibre thermodynamique et homogène...

Enfin il faut signaler qu'il a été proposé une méthode « hybride » pour déterminer l'EMC des TPO en prenant la somme d'un  $\Delta S$  « Maxwell » à l'extérieur de la zone de la TPO sur des  $M_T(B)$  et la moitié du  $\Delta S_{mag}$  calculé par C-C [OLI08]. Cependant, cette dernière méthode n'a été que rarement appliquée dans la littérature [EMR09].

► Pour illustrer l'application de Maxwell sur une TPO, nous avons choisi un manganite avec une  $T_c$  TPO sans séparation de phase (PS) et avec un très faible hystérésis (le  $Pr_{0.6}Ca_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3$  décrit dans le chapitre suivant).

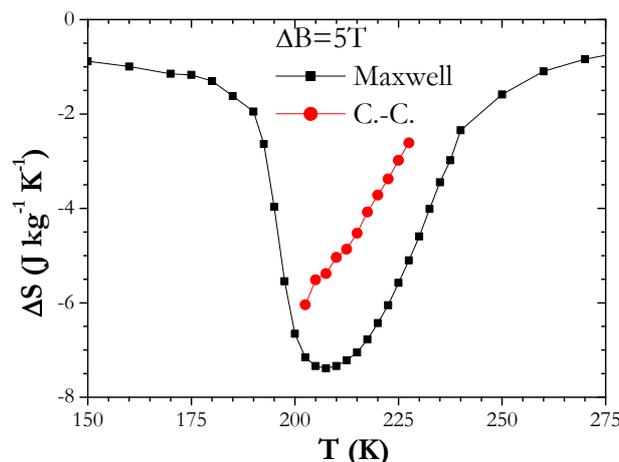


Fig.3.3-3 :  $Pr_{0.6}Ca_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3$   $\Delta S(T)$  Maxwell vs. C-C (mag) de la (Fig.3.3-2)

Par l'emploi de l'équation (eq3.3c') sur une série de  $M_T(B)$  Up ( $\approx D_0$ , hystérésis très faible) nous obtenons par Maxwell (Fig.3.3-3) une courbe  $\Delta S(T)$  prenant la forme d'une cloche négative centrée autour de  $T_c$ . Si l'on compare ce  $\Delta S$  Maxwell à celui calculé avec le formalisme C-C habituel ( $\Delta S_{mag}$ ), on constate que les valeurs de C-C sont plus faibles.

Graphiquement (Fig.3.3-4) cela se perçoit bien puisque le  $\Delta S(T)$  par Maxwell est lié à la différence d'aire entre deux  $M_T(B)$  à deux températures différentes tandis que le  $\Delta S(T)$  calculé par C-C ne représente qu'une portion d'aire située autour de la TPO.

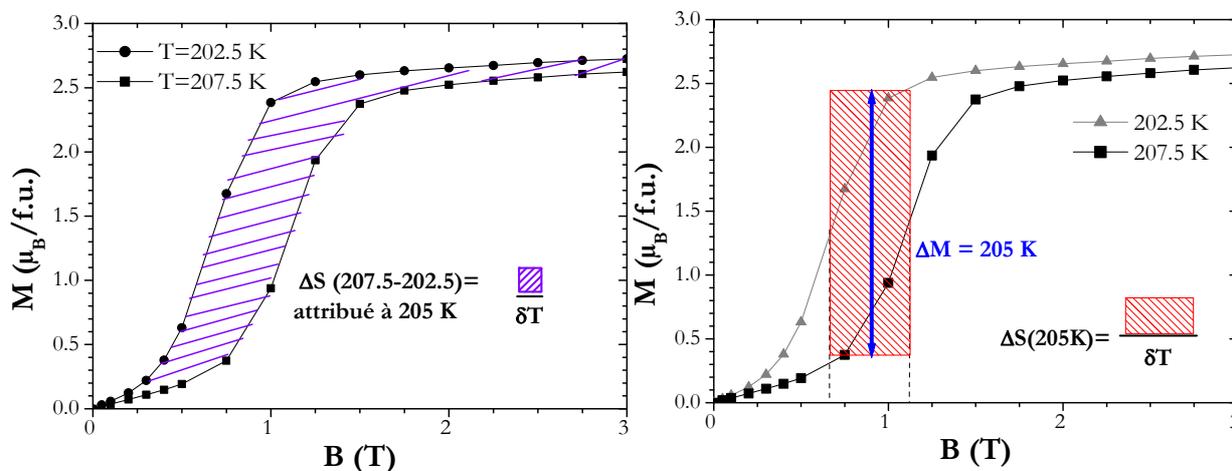


Fig.3.3-4  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  : A gauche quelques  $M_T(B)$  caractéristiques et  $\Delta S$  Maxwell. A droite :  $\Delta S$  C-C (mag)

Il semblerait sur ces représentations  $M_T(B)$  que C-C ne tienne compte que de l'évolution de l'aimantation autour de la TPO, et non sur toute la gamme de champ comme Maxwell (ceci rejoint l'idée que C-C traduit le  $\Delta S_{tr}$  et non le  $\Delta S$  « MCE »). Pour que la méthode C-C soit identique à celle de Maxwell, il faudrait être dans le cas d'une TPO idéale.

► L'emploi de la méthode Maxwell induit quand même quelques complications (Annexe 2 et 3). A cause de l'hystérésis par exemple, le positionnement en température du pic  $\Delta S(T)$  peut dépendre du mode de mesure de la série de données aimantations utilisées (Upbis ou Do/ FCC ou FCW)

► Mais surtout, en raison d'un phénomène souvent associé aux TPO, la séparation de phase (PS), de nombreux problèmes de « spike » (pic particulièrement intense sur les ailes des courbes  $\Delta S(T)$ ) ont largement « pollués » la littérature. Ces effets seront traités dans l'étude du  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . Ce n'est que pour les TPO les plus simples (sans PS) ou lorsque des corrections spécifiques de la PS sont employées [CAS02], [LIU07] que les résultats « Maxwell » paraissent corrects.

## 3.4 Méthode calorimétrique

La méthode calorimétrique basée sur la construction des courbes  $S(T,B)$  est souvent considérée comme *a priori* plus directe que les méthodes magnétiques et elle est indépendante de l'ordre de la transition.

La capacité calorifique (C) relie la variation de température  $dT$  d'un système à la chaleur  $\delta Q$

reçue : 
$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Pour un processus réversible, l'entropie a une différentielle qui s'exprime, par 
$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

### 3.4 Méthode Calorimétrique

Il est alors possible de reconstruire les courbes d'entropie à partir de la mesure de C

$$S(T, B) = \int_0^T \frac{C(T', B)}{T'} dT', \text{ et cela pour diverses valeurs de champ } B$$

Ensuite une simple soustraction –verticale ou horizontale– dans le plan entropie/température donne la variation d'entropie induite par le champ à T fixe ou bien la variation de température adiabatique à S fixe :

$$\Delta S(T, \Delta B) = S(T, B) - S(T, 0) \quad \text{ou} \quad \Delta T_{ad}(\Delta B) = T(S, B) - T(S, 0)$$

Prenons l'exemple d'un manganite avec une T<sub>c</sub> TSO pour illustrer cette reconstruction (Fig.3.4-1).

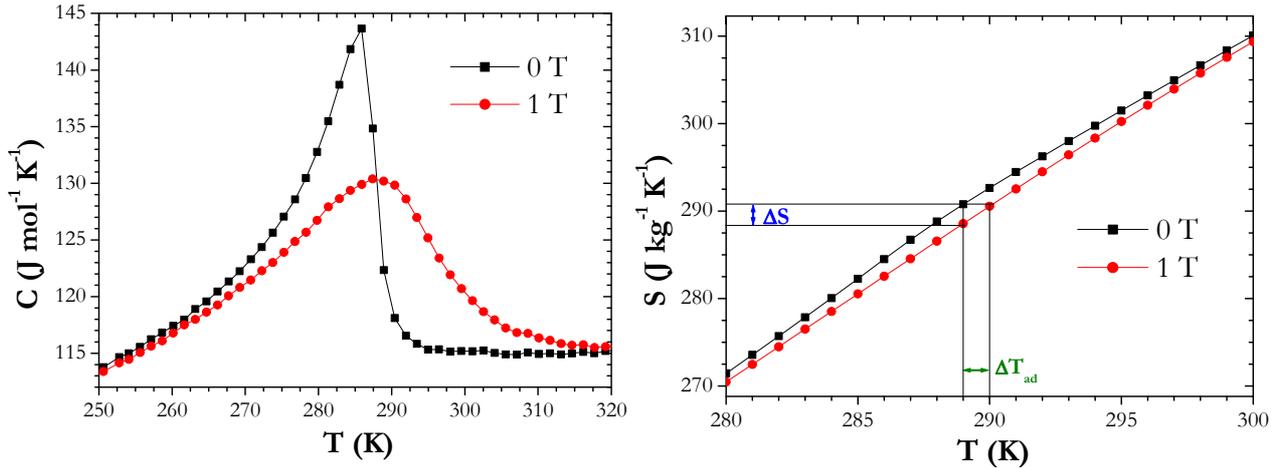


Fig.3.4-1 Pr<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.34</sub>MnO<sub>3</sub> : A gauche C(T). A droite exemple de reconstruction de S(T)

La courbe C(T) présente une anomalie en forme de lambda plus marquée en champ nul que sous champ. Par construction les ΔS maximaux se situent à la température où se croisent les C(T) sous B et 0. Puisque l'aile haute température du lambda est généralement très raide, d'une manière générale, les maxima de ΔS sont situés à proximité de la T<sub>c</sub> en champ nul.

Sur cette construction S-T, on peut aussi remarquer que si la courbure de la S(T,B) est faible sur l'intervalle de température ΔT<sub>ad</sub>, il existe une relation entre ΔS, ΔT<sub>ad</sub> et la pente de la S(T, B), telle que  $\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = -\frac{T \Delta S(T, \Delta B)}{C(T, B)}$  (Fig. 3.4-1). Si dans un cas de transition « large »

comme ici cette approximation semble justifiée, sa légitimité devient plus délicate à juger lorsque l'anomalie de C est plus intense et/ou étroite.

Dans la pratique, cette méthode calorimétrique pose quelques soucis.

(1) Lorsque le matériau présente un EMC significatif aux basses températures, la zone « aveugle » entre 0 et notre plus basse température T<sub>min</sub> ≈ 2.5 K peut conduire à sous-estimer le décalage des courbes S(T,0) et S(T,B) (Fig.3.4-2).

Ce n'est pas simplement une absence de données pour ΔS(T < T<sub>min</sub>). En effet, comme on utilise une méthode d'intégration sur T, cette zone « aveugle » peut décaler l'ensemble de la courbe ΔS(T, B) (Fig.3.4-2 à gauche).

$$\begin{aligned} \Delta S(T, \Delta B) &= S(T, B) - S(T, 0) = \left[ \int_0^{2.5} \frac{C(T, B)}{T} dT + \int_{2.5}^T \frac{C(T, B)}{T} dT \right] - \left[ \int_0^{2.5} \frac{C(T, 0)}{T} dT + \int_{2.5}^T \frac{C(T, 0)}{T} dT \right] \\ &= \int_{2.5}^T \frac{C(T, B)}{T} dT - \int_{2.5}^T \frac{C(T, 0)}{T} dT + \Delta S(2.5K, \Delta B) \end{aligned}$$

Nous avons alors envisagé deux solutions (Fig.3.4-2 gauche) : (a) soit déterminer ce  $\Delta S(T_{\min}, \Delta B)$  par des mesures magnétiques, (b) soit déterminer ce décalage  $\Delta S(T_{\min}, \Delta B)$  par comparaison à des températures supérieures à  $T_{\min}$  entre les courbes  $\Delta S(T > T_{\min}, \Delta B)$  « valides » provenant de mesures d'aimantations et les  $\Delta S(T > T_{\min}, \Delta B)$  brutes provenant de mesures calorimétriques.

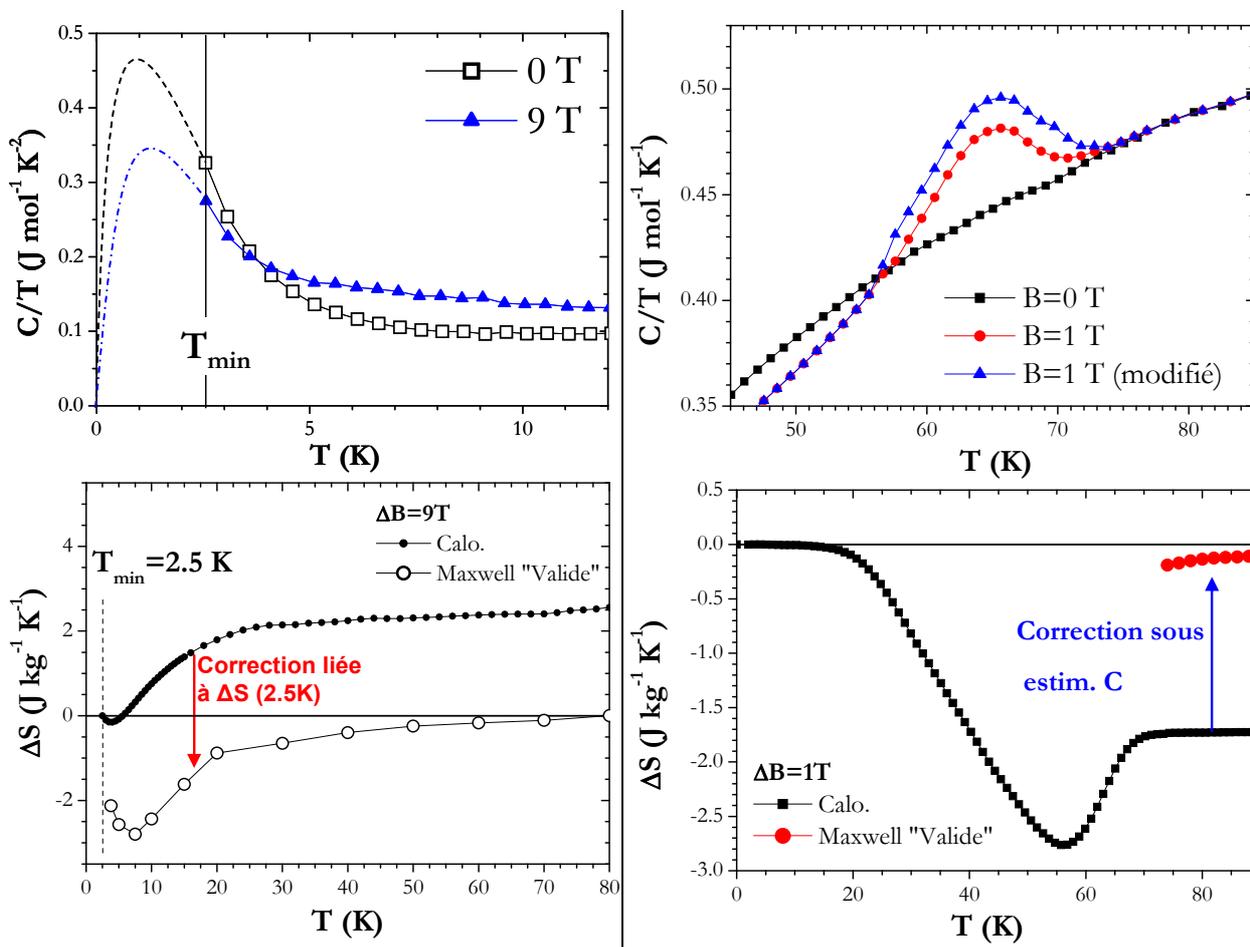


Fig.3.4-2 : A gauche exemple de correction « basse température »  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ . A droite : illustration correction pic de C autour d'une TPO  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$

(2) Une autre difficulté peut se rencontrer dans le cas des TPO sur les courbes  $\Delta S(T)$  à  $T > T_{tr}$  en raison d'une sous-estimation possible du pic de C. Cette sous-estimation de C peut conduire à un effet de « talon » sur les courbes  $\Delta S(T)$  (Fig.3.4-2 à droite). Comme précédemment, une correction est possible en réajustant les courbes  $S(T)$  au niveau du pic de C pour que le  $\Delta S(T > T_{tr})$  se superpose aux valeurs de la méthode magnétique (valide dans ce régime). Dans la pratique on observe que le pic de C sous champ traverse la courbe  $B=0T$  en deux points marquant le début et la fin de la transition, on multiplie alors le pic de C entre ces bornes par un facteur correctif (quelques %).

## 3.5 Problèmes spécifiques aux TPO

### 3.5.1 Incertitudes sur le calcul de $\Delta S_{tr}$

- ▶ Contrairement à la calorimétrie DSC, la technique de mesure de  $C$  que nous employons, peut conduire à sous-évaluer la chaleur latente ( $L$ ) et donc les  $\Delta S_{tr}$ .
- ▶ Lorsque  $\Delta S_{tr}$  est déterminé par la méthode de Clausius-Clapeyron, on retrouve les ambiguïtés liées au type de formule à employer pour tenir compte de la contribution structurale (eq.3.3e) ou du travail magnétique (eq.3.3-f).

### 3.5.2 La signification de $\Delta S$ (MCE) « Maxwell »

Au-delà de la controverse sur la légitimité de l'usage de Maxwell sur TPO, il se pose aussi un problème quant à l'interprétation du  $\Delta S$  ainsi obtenu. Autour de ce type de transition magnétostructurale, le  $\Delta S$  « Maxwell » par mesures magnétiques est-il le  $\Delta S$  (MCE) total ou « juste » la contribution magnétique au  $\Delta S$  (MCE) ? La littérature est généralement évasive à ce sujet. Certains auteurs rapportent que Maxwell mesure le  $\Delta S$  total induit par le champ ou juste la partie magnétique. [GAM04], [RAN05], [PEC06b], [PEC97], [PEC01]. Cette confusion est renforcée par les écritures du type «  $\Delta S_m$  » aléatoirement employée pour désigner la contribution *magnétique* au  $\Delta S$  ou bien le  $\Delta S$  calculé par mesure *magnétique*.

L'existence de difficultés d'interprétation n'est pas surprenante, puisque l'on applique un formalisme en dehors de son cadre de validité. Cependant, si l'on reprend la construction de cette équation de Maxwell, le terme  $S$  a toujours désigné l'entropie totale et donc la formule de Maxwell ne pourrait pas conduire à autre chose qu'à la variation d'entropie totale, *i.e.* variation d'entropie au sens magnétocalorique. (Ceci sera discuté au Chap.5.5)

### 3.5.3 Différence entre $\Delta S_{tr}$ et $\Delta S$ (EMC)

Rappelons que la notation  $\Delta S$  désigne la variation d'entropie induite par le champ à une température donnée, tandis que le  $\Delta S_{tr}$  correspond au saut d'entropie -lié à la chaleur latente ( $\approx L/T_{tr}$ )- lors de la traversée complète de la transition.

Comparons ces deux grandeurs sur des diagrammes  $S$ - $T$ , en considérant deux cas suivant que la TPO ait ou non une certaine largeur  $\delta T_{tr}$  (c'est-à-dire que l'on sort du cadre idéal de la TPO, mais c'est cette situation qui est toujours rencontrée dans la pratique) (Fig3.5-1). Dans le cas  $\delta T_{tr}=0$ , le  $\Delta S$  (MCE) est effectivement égal au  $\Delta S_{tr}$ . Cependant dans une transition réelle (avec  $\delta T_{tr}$ ) le  $\Delta S$  peut être considérablement inférieur au  $\Delta S_{tr}$ . La valeur du  $\Delta S$  est alors -dans cette représentation grossière- un effet combiné du  $\delta T_{tr}$  et du déplacement de la transition en champ  $dT_{tr}/dB$ . Le  $\Delta S$  n'est égal au  $\Delta S_{tr}$  que lorsque la variation de champ appliqué permet un décalage en température supérieur au  $\delta T_{tr}$ . A partir de ce moment, la courbe  $\Delta S(T)$  prend des valeurs constantes qui lui confèrent une forme de « plateau » ou de « tour » [MAN04]. D'après nous, cette distinction qui doit être faite entre  $\Delta S_{tr}$  et  $\Delta S$  (MCE) pourrait être impliquée dans bon nombre de controverses sur les comparaisons entre méthodes indirectes.

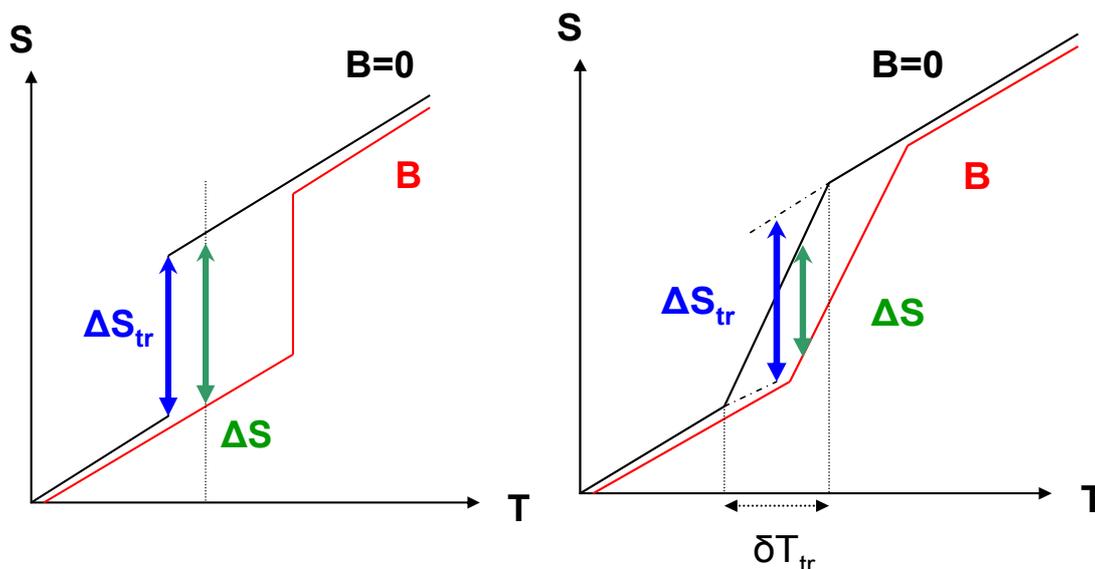


Fig.3.5-1 : Représentations schématiques S-T A gauche :  $\delta T_{tr} = 0$ . A droite :  $\delta T_{tr} \neq 0$ .

## 3.6 Comparaison entre les méthodes magnétiques et calorimétriques

On ne considère ici que les questions liées aux méthodes expérimentales.

► Afin d'avoir une idée de l'écart minimum qu'il doit y avoir entre deux matériaux pour classer leurs performances, nous avons estimé les incertitudes liées aux grandeurs mesurées expérimentalement (aimantation, champ, masse, température). Que ce soit par la méthode aimantation ou par la méthode calorimétrique, il en résulte qu'une valeur typique de l'incertitude absolue sur  $\Delta S$  est d'environ 5 % (sans tenir compte des incertitudes liées aux processus d'intégration/différenciation).

► Avec des pics de  $\Delta S(T)$  très marqués, la résolution en température peut affecter significativement les valeurs des maxima de  $\Delta S$  obtenus. Ceci est souvent à l'origine d'écarts entre méthode magnétique et calorimétrique.

Prenons un exemple de TSO (Fig.3.6-1), où la méthode aimantation donne un  $\Delta S_{max}$  de  $-4.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  et la méthode calorimétrique un de  $-7.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , soit une sous-estimation par la méthode d'aimantation de 45 % !.

L'espacement entre  $M_T(B)$  étant de  $\delta T = 2\text{K}$ , le  $\Delta S$  à  $T_i$  (eq.3.3c') reflète la variation de l'aire des  $M_T(B)$  à  $T_i - 2\text{K}$  et  $T_i + 2\text{K}$ .

L'enregistrement calorimétrique est généralement réalisé avec une résolution en température supérieur (ici 0.1 K/points autour de la transition) ce qui lui permet de « dessiner » bien mieux le pic de  $\Delta S$ . Si l'on considère que ces valeurs calorimétriques reflètent le  $\Delta S$  réel, alors leur moyenne prise entre  $T_i - 2\text{K}$  et  $T_i + 2\text{K}$  mène à un  $\Delta S_{moyen}$  :

$$\Delta S_{moyen}(44\text{K}, \Delta B = 1\text{T}) = \frac{\int_{42}^{46} \Delta S_{cp} dT}{46 - 42} = \frac{-15.9}{4} = -4.0 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}, \text{ en bon accord celui observé en aimantation.}$$

### 3.6 Comparaison entre les méthodes magnétiques et calorimétriques

Afin d'obtenir des  $\Delta S$  par aimantation moins sujettes à ces difficultés, il serait légitime de chercher à réduire l'écart en température entre  $M_T(B)$ . Cependant, en procédant ainsi l'étape de dérivation devient vite problématique. Un exemple avec un  $\delta T=1K$  sur  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  est montré Fig.3.6-1. Bien que l'évolution en température de l'aire des  $M_T(B)$  semble régulière, la dérivation conduit à une courbe  $\Delta S(T)$  « bruitée ». Le choix d'un incrément  $\delta T$  nécessite dans chaque étude un compromis. La valeur typique qui sera généralement employée est de 2 K.

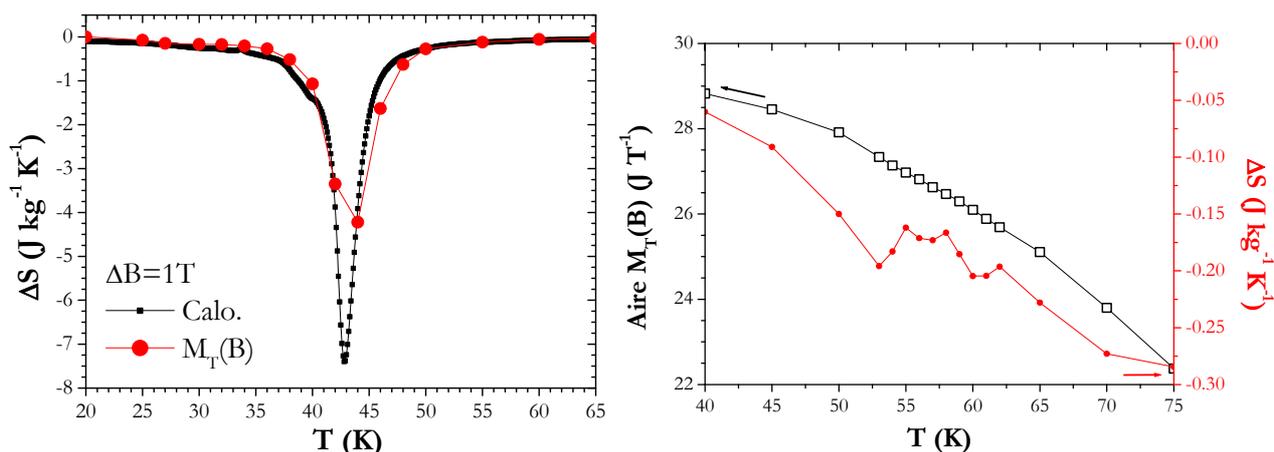


Fig.3.6-1 : A gauche :  $\Delta S$  calorimétrique et aimantation dans  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . A droite : bruit induit sur  $\Delta S$  par des  $\delta T = 1K$  entre  $M_T(B)$  dans  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ .

# Chapitre 4

## Approches pour l'optimisation / découverte d'oxydes à EMC

4.1 Cas des manganites

4.2 Cas des spinelles

4.3 Pistes suivies

L'objectif principal de nos travaux « EMC » est l'optimisation des matériaux préexistants ou la découverte de nouvelles familles et/ou mécanismes.

Comme mentionné dans l'introduction, une voie pour obtenir des performances élevées est de s'intéresser aux TPO. Même si ces dernières ont été privilégiées dans notre recherche de nouveaux matériaux, les TSO n'ont pas été négligées pour autant, puisqu'elles peuvent être avantageuses pour maximiser certains paramètres, comme la largeur de l'EMC.

Notre objectif étant de travailler principalement sur des oxydes, l'examen des propriétés magnétiques de ceux-ci fait apparaître plusieurs familles potentiellement intéressantes pour la RM : les grenats, les spinelles, les pérovskites... Parmi ces dernières, les pérovskites au manganèse ainsi que les spinelles se distinguent particulièrement, de part leurs performances et la possibilité d'obtenir un EMC à l'ambiante. Nous allons donc présenter brièvement les paramètres permettant de contrôler les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques de ces composés afin de définir des stratégies pour l'obtention de nouveaux matériaux à EMC.

## **4.1 Cas des manganites :**

Les manganites sont les oxydes qui ont été le plus largement étudiés pour la réfrigération magnétique (RM) [TIS03]. Parmi eux, ceux dont l'EMC est basé sur des  $T_C$  TSO représentent la majeure partie des études [PHA07].

### **4.1.1 Paramètres contrôlant les propriétés magnétiques des manganites $R^{3+}_{1-x}A^{2+}_xMnO_3$ :**

Il existe trois principaux paramètres de contrôle des propriétés magnétiques (tableau 4.1-1) :

- l'effet de valence : le comportement magnétique des manganites est directement lié au rapport  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Dans le but d'optimiser l'EMC, une aimantation à saturation importante est souhaitable, donc un faible taux de  $Mn^{4+}$ . Cependant, pour favoriser l'existence d'une phase ferromagnétique à des températures suffisamment élevées, l'interaction de double échange doit être favorisée, ce qui nécessite une fraction minimum de  $Mn^{4+}$ . Ce ferromagnétisme est généralement favorisé par des compositions avec 2/3  $Mn^{3+}$  et 1/3  $Mn^{4+}$ . [SCH95] Il existe deux manières de faire varier ce rapport, soit jouer sur le taux de substitution en divalent  $x$ , soit sur la stœchiométrie en oxygène.
- l'effet de taille : Dans ces manganites la géométrie de la liaison Mn-O-Mn joue un rôle très important. Une diminution de l'angle  $\langle Mn-O-Mn \rangle$  affaiblira le double échange. Or, dans une vision grossière, cet angle peut être directement contrôlé par le rayon cationique moyen du site A  $\langle r_A \rangle$  : une diminution de  $\langle r_A \rangle$ , se traduisant par une réduction de l'angle  $\langle Mn-O-Mn \rangle$ , défavorisera le ferromagnétisme, c'est à dire diminuera la  $T_C$  [HWA95], voir même favorisera le super échange donc de l'antiferromagnétisme.

## 4.1 Cas des manganites

- l'effet de désordre : Ce terme désordre qualifie la différence de taille des cations du site A. Il se quantifie par la variance  $\sigma_A^2$  de la distribution des rayons cationiques du site A et reflète les déformations locales des octaèdres  $MnO_6$ . L'augmentation de ce « désordre » conduit à défavoriser le ferromagnétisme et donc diminuer les  $T_C$  [ROD96], jusqu'à avantager l'apparition d'état de base vitreux [TER00].

Valence	Taille	désordre
$\bullet x < 1/3 : x \nearrow$ $\bullet x > 1/3 : x \searrow$ $T_C \nearrow$	$\langle r_A \rangle \nearrow$ $T_C \nearrow$	$\sigma_A \nearrow$ $T_C \searrow$

Tabl. 4.1-1 évolution générale des  $T_C$  suivant les paramètres de contrôle dans les  $R^{3+}_{1-x}A^{2+}_xMnO_3$

### 4.1.2 Ajustement de la $T_C$ des manganites vers l'ambiante :

Revenant aux études sur l'EMC dans les manganites [PHA07], il peut être remarqué que la priorité a été donnée aux composés basés sur du Lanthane. Cette terre rare a un fort  $\langle r_A \rangle$  et donc favorise des  $T_C$  élevées (proches de l'ambiante). Pour des compositions 2/3-1/3, le calcium qui donne des  $T_C$  autour de 260 K, est donc trop petit. Tandis que le strontium, qui lui met les  $T_C$  vers 350 K, est alors trop gros (idem pour le baryum). Deux démarches par ajustement du  $\langle r_A \rangle$  des 2/3-1/3 sont donc employées pour ramener les  $T_C$  à 293 K :

- combiner des divalents de tailles différentes, par exemple les  $La_{2/3}(Ca,Sr)_{1/3}MnO_3$  [PHA05]
- substituer le La par une terre rare plus petite, par exemple les  $(La-Gd)_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  [HUA05]

Il est bien sûr envisageable de combiner les deux méthodes. Il existerait alors une profusion de possibilités pour ramener les  $T_C$  des manganites à 293 K, comme on peut le constater dans [PHA07]. Toutes ces études –à mécanisme identique- aboutissent à des performances relativement similaires.

### 4.1.3 Sélection de paramètres pour modifier l'ordre de la transition autour d'une $T_C$ :

La démarche naturelle pour augmenter les performances serait alors de modifier l'ordre de la transition. Dès 1997, il a été montré que le  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  a un EMC intense à sa  $T_C(TPO) = 260K$  [GUO97]. Des substitutions partielles de Ca par Sr ont été tentées pour rehausser la  $T_C$ , en augmentant  $\langle r_A \rangle$  [PHA05].

Mais cette substitution engendra la perte du caractère TPO donc une baisse de l'EMC. Cette substitution a pour effet secondaire, d'augmenter le  $\sigma_A^2$ . Or il semblerait qu'une augmentation du « désordre » dans les manganites conduise à détériorer le « caractère premier ordre » et les rendre TSO [OTE07]. Ainsi, le système  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  avec un site A contenant des cations de rayons ioniques quasi-égaux (minimisant  $\sigma_A^2$ ), serait alors recommandé pour disposer de TPO.

Le diagramme de phase (Fig.4.1-1) montre qu'au-dessus de  $x=0.4$  le ferromagnétisme disparaît au profit d'un état de base antiferromagnétique avec ordre de charge. Habituellement ces frontières entre différents états de base sont intéressantes car, faisant intervenir des comportements concurrentiels, elles sont généralement le lieu de TPO [TOM02]. Pour ce  $x= 0.4$ , substituer le calcium par du strontium :  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  permet d'augmenter  $\langle r_A \rangle$  donc favoriser l'apparition de ferromagnétisme.

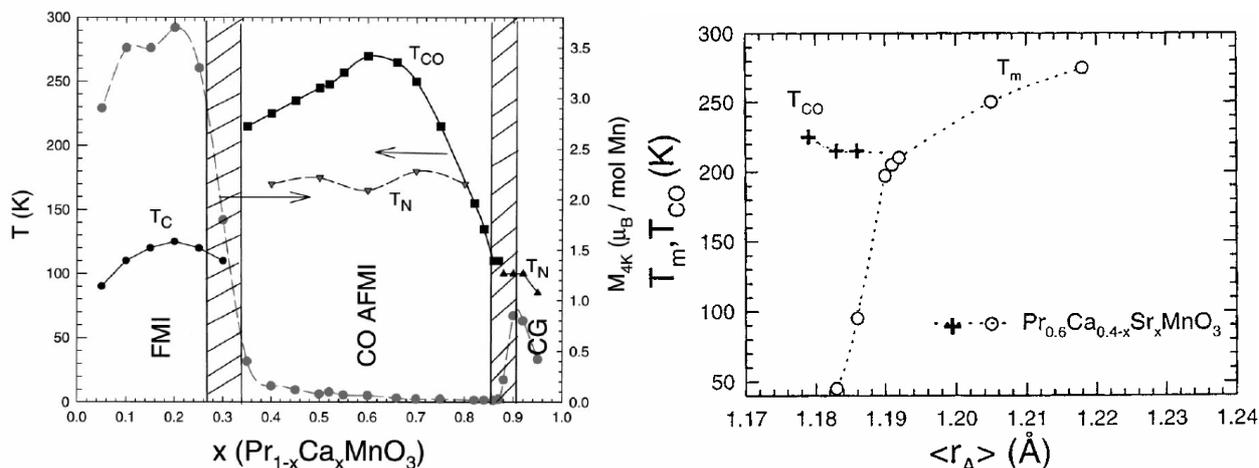


Fig.4.1-1 : A gauche : diagramme de phase  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . A droite : évolution des températures d'ordre de charge ( $T_{CO}$ ) et des températures de transition ( $T_m$ ) dans les  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . [DAM98], [MAR99].

On remarque deux régimes distincts lors de cette substitution (Fig. 4.1-1). Le premier entre  $\langle r_A \rangle = 1.179 \text{ \AA}$  ( $y= 0$ ) et  $1.190 \text{ \AA}$  ( $y= 0.08$ ) montre l'apparition d'une  $T_C$ , donc la stabilisation progressive d'une phase ferromagnétique mais avec une conservation des caractéristiques de mise en ordre de charge. Le second régime avec  $y > 0.1$  reflète uniquement l'obtention d'un comportement « Ferro/paramagnétique ». La première composition autour de ce « point triple » à présenter un état de base Ferromagnétique est alors  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Les mesures d'aimantation (Fig.4.1-2) confirment : (i) l'état de base FM, (ii) le positionnement de la  $T_C$  à 195 K et (iii) son caractère TPO (un faible hystérésis et « raideur » de la transition sous champ).

Dans le but d'évaluer l'EMC de ce composé qui sera ensuite notre référence  $T_C$ -TPO dans cette famille, des mesures d'aimantations en fonction du champ ont été réalisées. Elles ont montré (non représentées) un très faible hystérésis permettant la détermination du  $\Delta S$  par la méthode de Maxwell. **Les performances EMC (Fig.4.1-2) sont comparables aux meilleures publiées dans les manganites [PHA07].**

Cet EMC « normal » autour d'une  $T_C$ -TPO dans un manganite est donc la situation idéale pour obtenir un oxyde performant. Cependant à l'heure actuelle, aucune composition -malgré les efforts de nombreuses équipes à travers le monde- n'a permis d'obtenir une telle TPO avec EMC normal à la température ambiante.

On peut le comprendre, car :

- pour avoir une  $T_C$  il faut travailler avec une composition proche de 2/3 en  $R^{3+}$ , il y a donc peu de marge de manœuvre sur  $x$
- le  $\langle r_A \rangle$  doit être élevé pour obtenir des  $T_C$  à l'ambiante, il va falloir additionner de « gros » cations : Sr, Ba.. au calcium
- pour obtenir des TPO, il faut un  $\sigma_A^2$  modéré.

## 4.1 Cas des manganites

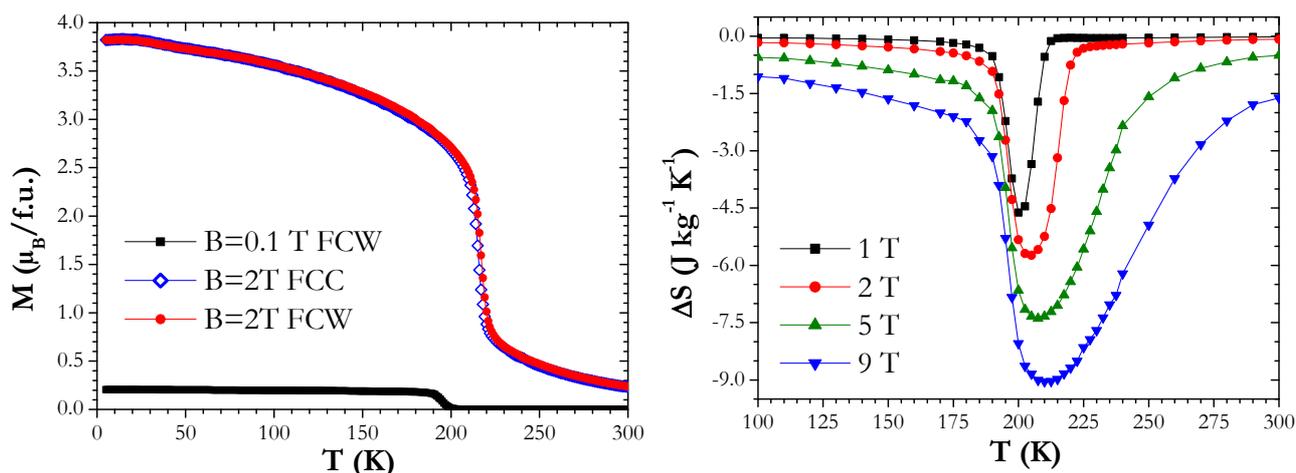


Fig.4.1-2  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  : A gauche  $M_B(T)$ . À droite  $\Delta S$  calculée à partir des  $M_T(B_{Up})$

On remarque alors que les deux derniers points sont difficilement conciliables. En effet la plus grosse terre rare disponible est le lanthane, et elle est de taille à peine supérieure au calcium. L'addition de cations types Sr, Ba de taille nettement plus élevée va donc nécessairement augmenter  $\sigma_A^2$  et tendre à faire disparaître la TPO (dans cette zone de  $\langle r_A \rangle$ ). On retrouve qualitativement le fait que le  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  est le manganite avec la  $T_C$  TPO la plus élevée. Il est peu probable que soit un jour obtenu une TPO avec une  $T_c$  autour de l'ambiante dans les manganites.

### 4.1.4 EMC autour de transitions AF/F

L'autre voie pour obtenir de l'EMC autour d'une TPO dans les manganites est de s'intéresser aux transitions AF-F, comme par exemple dans les  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ou  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [CHE00], [SAN01]. Pour des x autour de 0.5, l'effet de valence prévaut sur ceux de  $\langle r_A \rangle$  ou  $\sigma_A^2$ . En conséquence, travailler avec des x forts permet de défavoriser le ferromagnétisme, et obtenir un état de base antiferromagnétique, comme on peut le remarquer sur le diagramme de phase de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Fig.4.1-3).

Dans le but d'optimiser ce composé, par exemple en augmentant la  $T_N$ , c'est à dire en défavorisant encore plus le ferromagnétisme, on peut s'intéresser à un composé avec un  $\langle r_A \rangle$  plus faible par exemple à des  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  proche de la semi substitution.

Le diagramme de phase de ce système (Fig.4.1-1) montre que les effets d'une substitution totale de Sr par Ca sont trop forts. Le  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  ne présente plus de ferromagnétisme ; avec l'augmentation de la température, il opère une séquence de transition AF (avec CO) – PM (avec CO) – PM (sans CO).

Ce composé permet toutefois de faire apparaître le phénomène de mise ordre de charge (CO) qu'il peut être intéressant d'impliquer dans un composé pour l'EMC. Il serait alors avantageux de rechercher comme précédemment la frontière séparant les (Pr-Sr) -permettant d'avoir une transition AF/FM- et les (Pr-Ca) -généralisant du CO-, qui combinerait les deux mécanismes autour d'une même TPO.

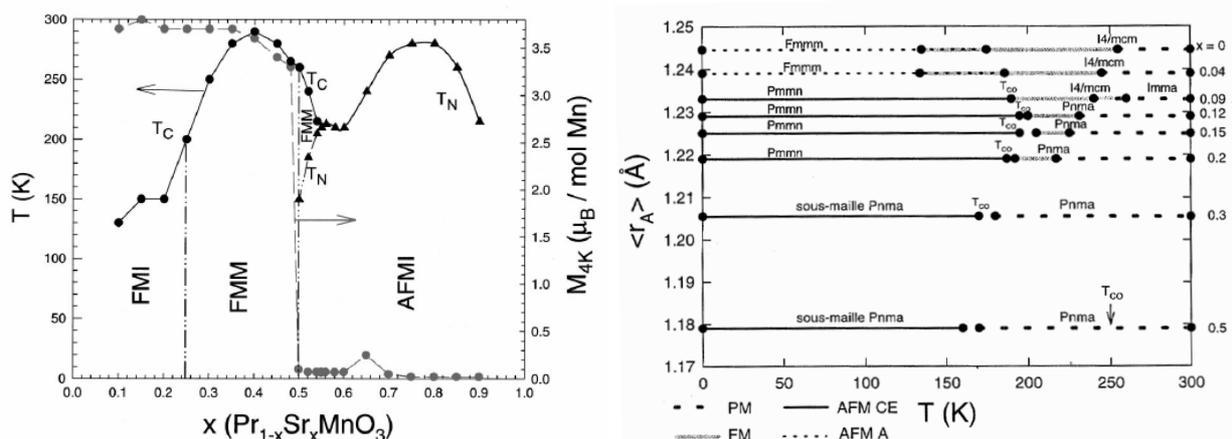


Fig.4.1-3 : A gauche, phases du système  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [MAR99]. A droite Plan  $\langle r_A \rangle$ -T dans  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [DAM98]

On peut constater (Fig.4.1-3) que le  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.41}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$  est la première composition à satisfaire ce cahier des charges. En champ faible, les mesures en « warming » placent la  $T_N$  vers 188 K et la  $T_C$  vers 242 K en accord avec les résultats de [DAM98]. La détermination de l'EMC sur des courbes  $M_B(T)$  FCW par Maxwell (Fig. 4.1-4) dessine d'importants  $\Delta S_{\text{max}}$  autour de la  $T_N$ .

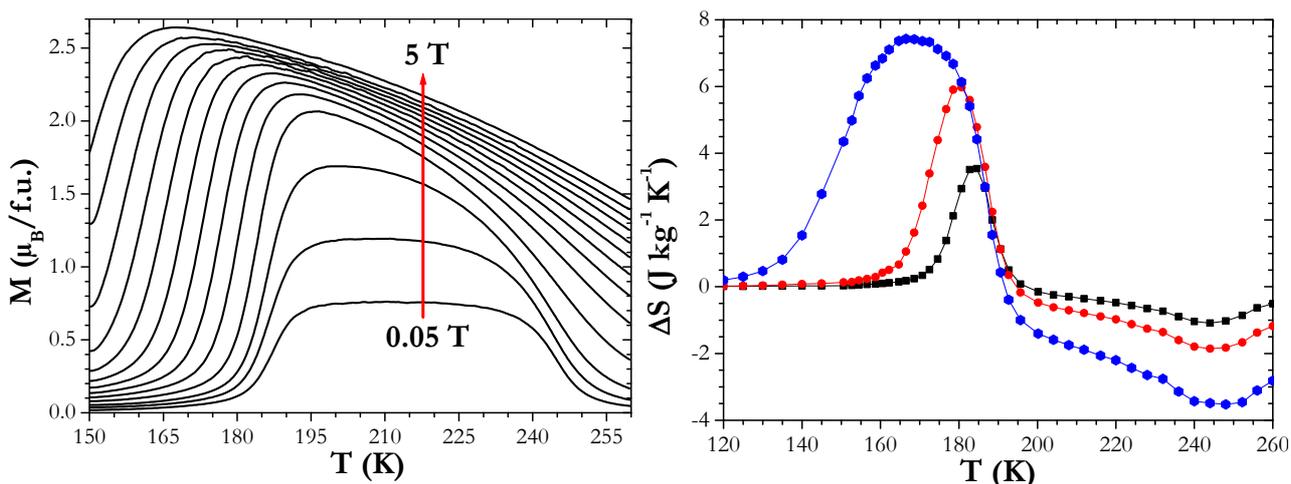


Fig. 4.1-4 : A gauche :  $M_B(T)$  (FCW) du  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.41}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$  à divers champs entre 0.05 et 5T. A droite :  $\Delta S$  obtenues par Maxwell sur celles-ci, pour des  $\Delta B$  de (1T ■), (2T ●) et (5 T ♦).

**Les performances de ce composé sont équivalentes aux meilleurs manganites.** Ce sera donc notre référence de TPO avec EMC inverse.

Comme dans le cas  $T_C$ -TPO, le problème consiste à amener ces performances à la température ambiante. Pour cela il faut avoir une phase ferromagnétique à des températures supérieures à 300 K. Or pour obtenir une transition AF-F, il faut travailler avec des  $x$  proches de 0.5 ce qui ne favorise pas l'obtention de ferromagnétisme à des températures élevées. Il nous apparaît donc peu probable d'obtenir un EMC inverse TPO dans un manganite à l'ambiante par les méthodes de substitutions classiques.

## 4.2 Cas des spinelles :

Dans ces oxydes  $AB_2O_4$  où les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, il est possible de définir deux types de sites cationiques : les tétraédriques (notés A au nombre de 8) et les octaédriques (B, 16). Généralement, l'interaction antiferromagnétique entre sous réseaux A et B est la plus forte et conduit à un ordre ferrimagnétique.

L'aimantation à saturation s'exprime comme la différence entre les moments portés entre les deux sites  $\mu_{total} = \mu_B - \mu_A$ . On distingue trois classes de spinelle suivant que le cation divalent soit sur le site A (spinelle normale), soit sur le site B (inverse), ou bien partiellement sur les deux (mixte).

Les ferrites, qui sont les spinelles constituées d'éléments 3d les plus magnétiques, sont généralement inverses. Ainsi il est possible d'augmenter leur aimantation à saturation en remplaçant une partie du  $Fe^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ) du site A par des éléments non-magnétiques, comme par exemple dans le célèbre cas des  $(Ni-Zn)Fe_2O_4$ . Une conséquence secondaire de cette dilution par des éléments non-magnétiques est la diminution de la  $T_C$  et rapprochant ainsi la transition de la température ambiante.

Dans le but d'obtenir une spinelle avec un EMC à l'ambiante, nous avons choisi d'effectuer des substitutions par du Ga ( $Ga^{3+}$  non magnétique) sur la ferrite avec la  $T_C$  la plus basse ( $MnFe_2O_4$ ). Ce composé présente initialement un  $\Delta T_{ad} = 0.5K$  pour  $\Delta B = 1.6 T$  modeste et à une température trop élevée [TIS03].

Pour obtenir une  $T_C$  à 300 K, il a fallu substituer jusqu'au  $MnFeGaO_4$ , conduisant à  $M_{Sat} = 1.4 \mu_B/f.u.$  une valeur trop faible pour espérer une EMC important (Fig.4.2-1). En fait, nous avons réalisé que  $MnFe_2O_4$  est plutôt une spinelle mixte  $Mn_{0.8}^{2+}Fe_{0.2}^{3+}[Mn_{0.2}^{2+}Fe_{1.8}^{3+}]O_4$ , ce qui invalide notre vision simpliste de la substitution.

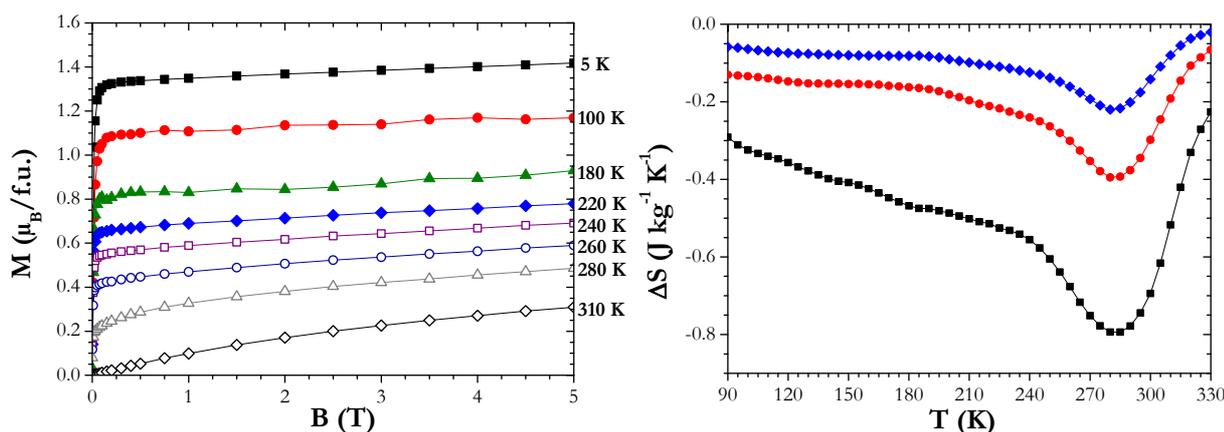


Fig.4.2-1  $MnFeGaO_4$  : A gauche  $M_T(B)$  (Up). A droite  $\Delta S(T)$  à partir de  $M_T(B)$ , pour des  $\Delta B$  de (5T : ■) (2T : ●) (1 T : ◆)

De plus cette dilution élargit la transition, ce qui en fait finalement une stratégie peu prometteuse pour générer de l'EMC à l'ambiante.

A notre connaissance, il n'existe pas de spinelle « simple », non diluée, permettant d'obtenir un EMC à 300 K.

## 4.3 Pistes suivies :

1) Dans le but de produire un bloc réfrigérant en « oxyde » pour un démonstrateur de réfrigérateur magnétique à l'ambiante, nous nous sommes intéressés à deux manganites présentant le mécanisme  $T_C$ -TSO. Deux systèmes  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ont été explorés avant de réaliser la sélection de la composition produite.

Ensuite, toujours autour de la température ambiante, nous nous sommes intéressés à des EMC liés à des phénomènes inédits :

2) Les conséquences sur l'EMC de la mise en ordre cationique dans des  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  ont été étudiées. Cette mise en ordre du site A des manganites s'accompagne d'une augmentation de la  $T_C$  et permet de faire apparaître une transition AF/F aux basses températures.

3) Une autre idée pour dépasser les performances usuelles des manganites a été d'étudier les effets d'interface dans des **super-réseaux**. En effet, il semblerait que l'empilement de couches de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  et de  $\text{SrRuO}_3$ , chacune d'une épaisseur de quelques mailles, permette d'augmenter l'aimantation portée par le manganèse et donc augmenter l'EMC de la couche de manganite. De plus il y a un effet de confinement 2D qui diminue la  $T_C$  du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , en la rapprochant de l'ambiante.

Puis, en s'affranchissant de la contrainte d'un EMC autour de la température ambiante, d'autres composés ont pu être abordés.

4) Les spinelles sont une autre grande famille d'oxydes magnétiques. Cherchant un composé « simple » et suffisamment magnétique (basée sur du fer ou du manganèse), nous avons été amené à considérer le  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dont les transitions se situent autour de 40 K.

5) Afin d'étudier les méthodes d'analyse des grandeurs  $\Delta S$  et  $\Delta T_{ad}$  dans le cas de TPO, nous avons sélectionné un système cumulant toutes les difficultés qui y sont liées : métastabilité, séparation de phase, hystérésis, chaleur latente... Pour ce faire nous avons choisi un manganite s'écartant de la stœchiométrie 2/3-1/3 avec un  $\langle r_A \rangle$  petit et surtout un grand  $\sigma_A^2$  ce qui nous a conduit à  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  avec  $x \sim 0.45$ .

6) Il est communément admis que pour obtenir de l'EMC aux températures supérieures à 20 K il faille travailler autour de transition impliquant au moins une phase magnétique ordonnée. Toujours avec ce souci de s'intéresser à de l'EMC « nouveau », nous avons envisagé la possibilité d'obtenir de l'EMC à  $T > 20\text{K}$  sans faire intervenir d'ordre magnétique à longue distance, donc dans un paramagnétique. Pour obtenir de l'EMC significatif, il faut impliquer une différence d'aimantation, un  $\Delta M$ . Cela peut être réalisé autour d'une transition d'état de spins (SST). Dans le cas des oxydes, les cobaltites sont des matériaux favorables au développement de SST. Ainsi, le composé  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  et ces dérivés ont été considérés.

### 4.3 Pistes suivies

---

7) Enfin, puisqu'il ne semble pas exister de manganites AF/F TPO autour de l'ambiante, nous avons profité d'une collaboration pour étudier un composé non oxyde présentant ce comportement. L'EMC de l'Heusler  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  a alors été étudié principalement par mesures de capacité calorifique et pourra être comparé avec nos oxydes.

# Chapitre 5

## Etude de cas

5.1 Manganites pour test RM à l'ambiante

5.2 Influence d'une mise en ordre cationique :  
 $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$

5.3 Cas des super-réseaux :  
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$

5.4 Un exemple de spinelle :  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

5.5 Séparation de phase et métastabilité :  
 $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$

5.6 Transition d'état de spin :  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$

5.7 EMC inverse dans un alliage d'Heusler :  
 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$

## 5.1 Manganites pour test RM à l'ambiante

Un des objectifs de cette thèse était la fourniture d'un bloc actif -oxyde- pour le démonstrateur du G2Elab. L'exigence première était l'obtention d'un fort EMC dans la gamme 291-295 K. Les oxydes les plus performants dans cette gamme de température sont des pérovskites à base de manganèse, du type  $R_{1-x}A_xMnO_3$  où R est une terre rare trivalente tandis que A est divalent ou monovalent. Dans ces manganites, l'EMC est associé à une  $T_C$ -TSO gouvernée par le mécanisme de double échange. Dans ce cas, on sait que l'obtention d'une grande aimantation à saturation  $M_{sat}$  avec une  $T_C$  élevée conduit à un rapport  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  autour de 2. Cet optimum correspond à  $x=1/3$  si A est divalent et  $x=1/6$  si A est monovalent.

Pour des raisons purement pratiques (facilité et rapidité de la synthèse) nous souhaitons aussi limiter le nombre de substitutions sur le site A (donc le nombre d'éléments chimiques intervenant dans la synthèse). L'examen de la revue [PHA07] et des publications plus récentes indique deux grands systèmes réunissant nos trois conditions ( $T_C$  vers l'ambiante, une forte aimantation et une seule substitution) : la famille des  $La_{1-x}K_xMnO_3$  et la famille des  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ .

### 5.1.1 $La_{1-x}K_xMnO_3$

Dès 1997, il avait été remarqué que les manganites substitués par des cations monovalents pouvaient donner des EMC intéressants. Trois familles avaient été étudiées : des  $La_{1-x}Na_xMnO_3$  [ZHO97], des  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  [HIE02] et des  $La_{1-x}K_xMnO_3$ . [ZHO99]. Dans ces trois cas, l'EMC le plus intéressant se situe autour de  $x=1/6$ . Une étude récente [DAS07] permet d'encadrer précisément le  $x$  nécessaire à une  $T_C \approx 293$  K dans les  $La_{1-x}K_xMnO_3$ . En effet, il est rapporté  $T_C = 287$  K pour  $x=0.1$  et une  $T_C = 310$  K pour  $x=0.15$ . En conséquence, nous avons décidé de travailler sur la gamme  $0.1 < x < 0.15$ . Ce système au potassium a été choisi comme « représentant » des manganites substitués par des monovalents, car l'oxyde de sodium (corrosif) est complexe à manipuler et celui d'argent difficilement disponible en grande quantité.

Une série de composés couvrant cette gamme de  $x$  a alors été réalisée par la voie « synthèse en solution » de la littérature et notre méthode céramique standard décrite dans le Chap.2. Les propriétés obtenues à partir de ces deux méthodes de synthèses étant concordantes, nous nous sommes alors uniquement concentrés sur les échantillons synthétisés par la méthode céramique (cette voie solide étant plus simple à mettre en œuvre).

On constate que le composé  $x=0.125$  (Fig.5.1-1) possède une  $T_C \approx 295$  K (sur la courbe en champ faible) conforme à nos attentes. Sous champ plus élevé, les valeurs conséquentes de l'aimantation laissent espérer un EMC significatif.

En outre, on observe un élargissement de la  $T_C$  et la superposition des courbes FCC et FCW (non représentées) qui sont les caractéristiques attendues pour une TSO.

Afin de déterminer l'EMC, une série de courbes  $M_T(B)$  Up (Fig.5.1-1) a été enregistrée. Celle-ci montre bien l'évolution attendue autour d'une  $T_C$ -TSO. L'absence d'hystérésis vérifiée par l'enregistrement de quelques branches Do et Upbis (non représentés) confirme qu'on peut utiliser l'équation de « Maxwell » sur ces données. La courbe  $\Delta S(T)$  ainsi déterminée est représentée (Fig.5.1-2).

## 5.1 Manganites pour l'ambiante

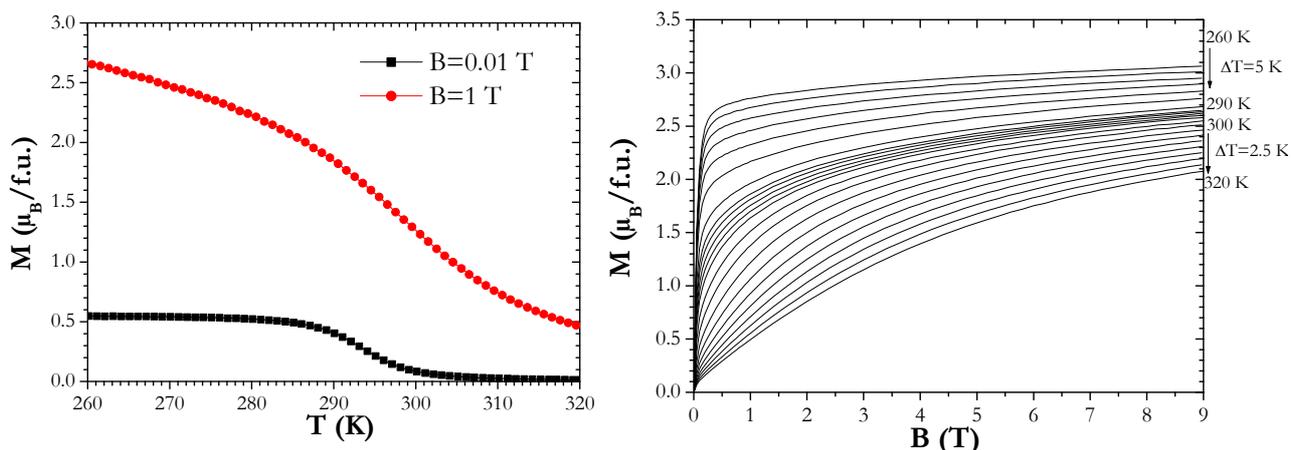


Fig.5.1-1  $\text{La}_{0.875}\text{K}_{0.125}\text{MnO}_3$  : A gauche :  $M_B(T)$  ZFCW (FCC et FCW identiques). A droite : série de  $M_T(B)$  Up ( $\approx$ Do/Uppis)

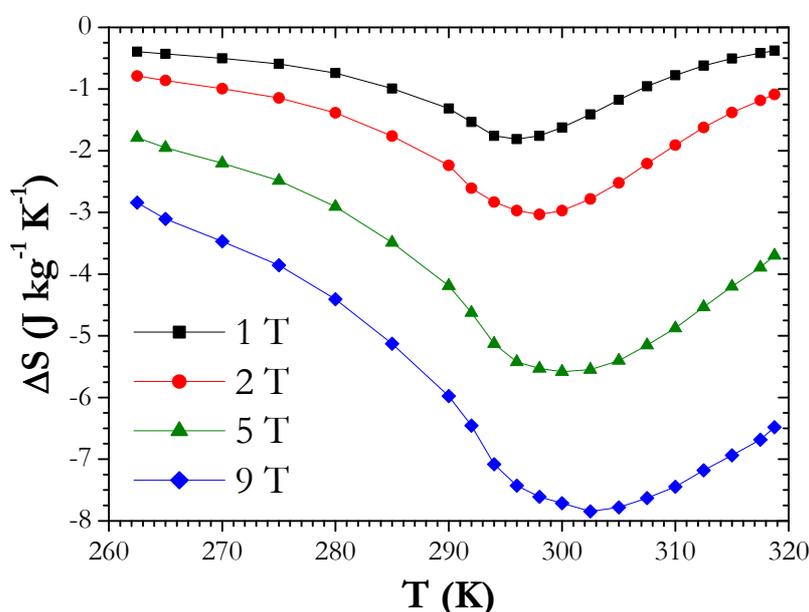


Fig.5.1-2  $\text{La}_{0.875}\text{K}_{0.125}\text{MnO}_3$  :  $\Delta S(T)$  par « Maxwell » sur une série de  $M_T(B)$

Nous obtenons, pour  $\Delta B = 1\text{ T}$ , un  $\Delta S_{\text{max}}$  de  $-1.9\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  à 295 K, une valeur intermédiaire entre les deux résultats de la littérature pour les plus proches compositions : (i)  $x \approx 0.1$  donne une  $T_c$  vers 280 K et un  $\Delta S_{\text{max}}(1\text{ T}) = -1.2\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  [ZHO99], (ii)  $x \approx 0.1$  donne une  $T_c$  vers 287 K et un  $\Delta S_{\text{max}}(1\text{ T}) = -2.7\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  [DAS07]. (Ces valeurs expérimentales sont aussi en accord avec deux études parues pendant le déroulement de la thèse : (i) [WU09]  $\Delta S_{\text{max}}$  comparable ; (ii) [ALI11] qui confirme le choix de  $x = 0.125$  pour  $T_c \approx 295\text{ K}$ ).

Il faut cependant se montrer prudent dans la comparaison de ces valeurs, puisque ces diverses études sont réalisées sur des composés synthétisés de manière très diverse (en particulier [DAS07] qui emploie du  $\text{AgNO}_3$  lors de la phase « en solution »).

Globalement, on obtient donc **un EMC significatif, comparable à ce qui se fait de mieux dans les meilleurs manganites monovalents autour de 293 K.**

## 5.1.2 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Cette seconde famille de composés a déjà eu son diagramme de phase présenté dans le chapitre 4 (Fig.4.2-3). Sur ce diagramme, il apparaît que l'évolution de la T<sub>C</sub> avec x présente un maximum pour x=0.4. Pour notre part, recherchant des aimantations élevées –avec le maximum de Mn<sup>3+</sup>–, nous nous sommes principalement intéressés à l'aile entre x=1/3 et ce x=0.4.

Etonnement, ce système a été relativement peu étudié du point de vue EMC [PHA07]. Citons tout de même : (i) un x= 0.37 avec ΔS(1T)= 2.6 Jkg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à T<sub>C</sub>= 305 K [PHA05b] et (ii) un x= 0.4 avec ΔS(1T)= 1.05 Jkg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à T<sub>C</sub>= 322 K [ZEM09]. Cette dispersion importante des résultats pour x autour de 1/3, nous oblige à ré-investiguer un panel de valeurs de x.

Nos échantillons ont été initialement synthétisés sous forme de barreaux –d'environ ¼ de g- par une méthode céramique standard (Chap.2.)

Des enregistrements M<sub>B</sub>(T) (Fig.5.1-3) permettent de préciser l'évolution des T<sub>C</sub> en fonction de x. Pour x= 0.34, la T<sub>C</sub> se situe autour de 291 K, i.e. la limite basse de notre zone « acceptable », tandis que pour x=0.36 la T<sub>C</sub> est trop haute, à 299K. Ces deux valeurs de x sont donc l'encadrement de la portion d'aile (x<0.4) qui va nous intéresser. En outre, sur cette même figure (5.1-3), on constate que les valeurs d'aimantation sont comparables entre ces deux composés. Le x= 0.34 a alors été sélectionné comme « modèle » de cette famille de manganite.

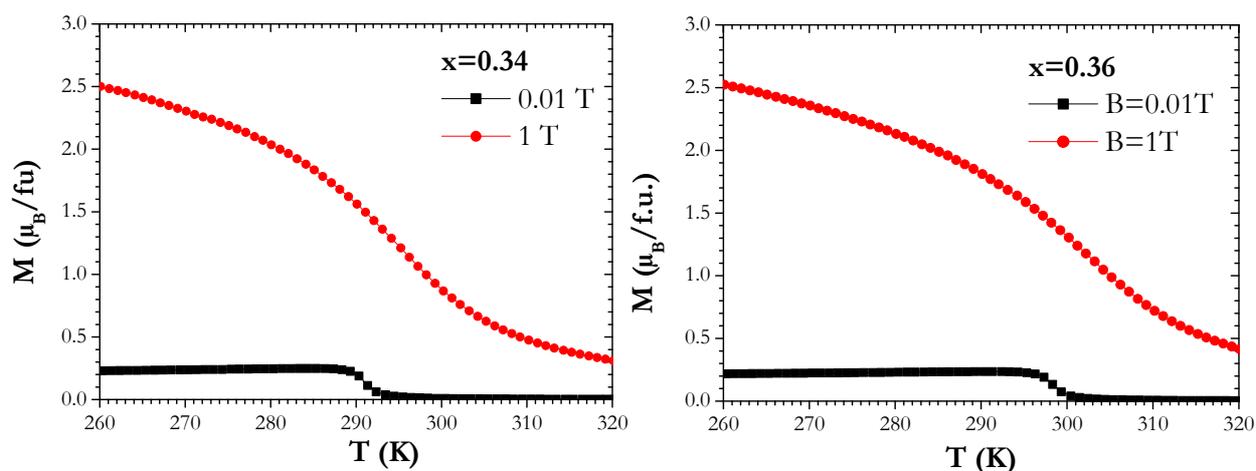


Fig.5.1-3 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (barreau) : M<sub>B</sub>(T)

L'EMC de Pr<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.34</sub>MnO<sub>3</sub> a été déterminé par les deux méthodes magnétiques indirectes basées sur les données montrées en Fig.5.1-4 : (i) sur une série de M<sub>T</sub>(B) enregistrée jusqu'à 9T (ici uniquement série Up représentée, mais la superposition Up/Do/Upbis a été vérifiée), (ii) une série de M<sub>B</sub>(T) jusqu'à 1T (ici ZFCW mais la superposition ZFCW/FCC/FCW confirme l'absence d'hystérésis). Ces courbes sont similaires à celles habituellement rencontrées en cas de T<sub>C</sub>-TSO. L'emploi de l'équation de « Maxwell » permet alors d'obtenir les courbes ΔS(T) (Fig.5.1-5).

Un EMC significatif et localisé à la T<sub>C</sub> vers 291 K est obtenu. On peut noter qu'il existe un excellent accord entre les deux méthodes magnétiques, menant dans les deux cas à ΔS(ΔB=1T)= -2.3 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> à 291K. L'emploi de champs plus élevés permet bien sûr d'atteindre des valeurs de ΔS<sub>max</sub> plus élevées, jusqu'à 8 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> pour ΔB=9T.

## 5.1 Manganites pour l'ambiante

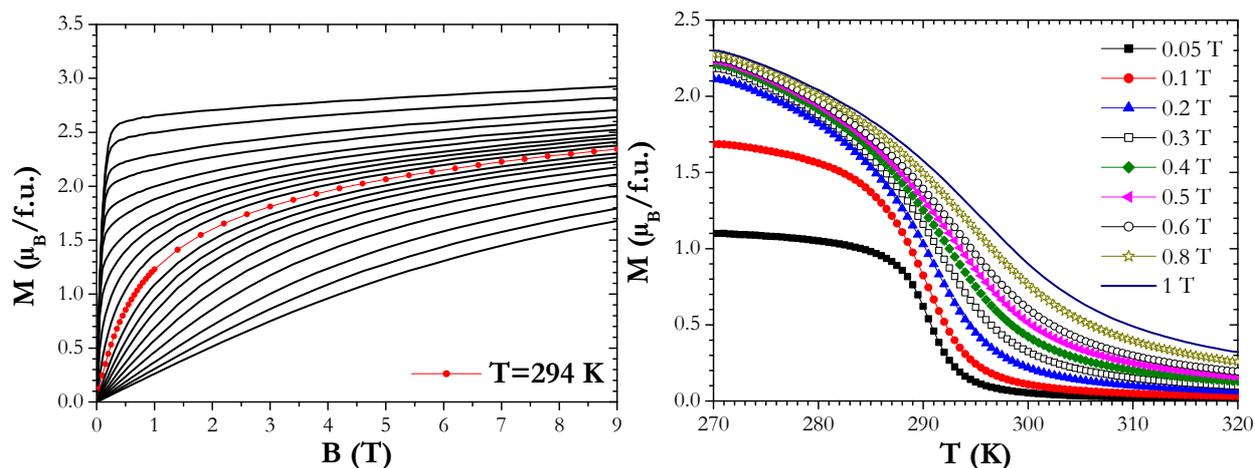


Fig.5.1-4  $\text{Pr}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$  (barreau) : A gauche :  $M_T(B)$  Up. A droite :  $M_B(T)$  ZFCW.

On observe que les performances de notre matériau se situent dans la moyenne de celles précédemment rapportées sur les composés  $x=0.37$  et  $0.4$  [PHA05b], [ZEM09].

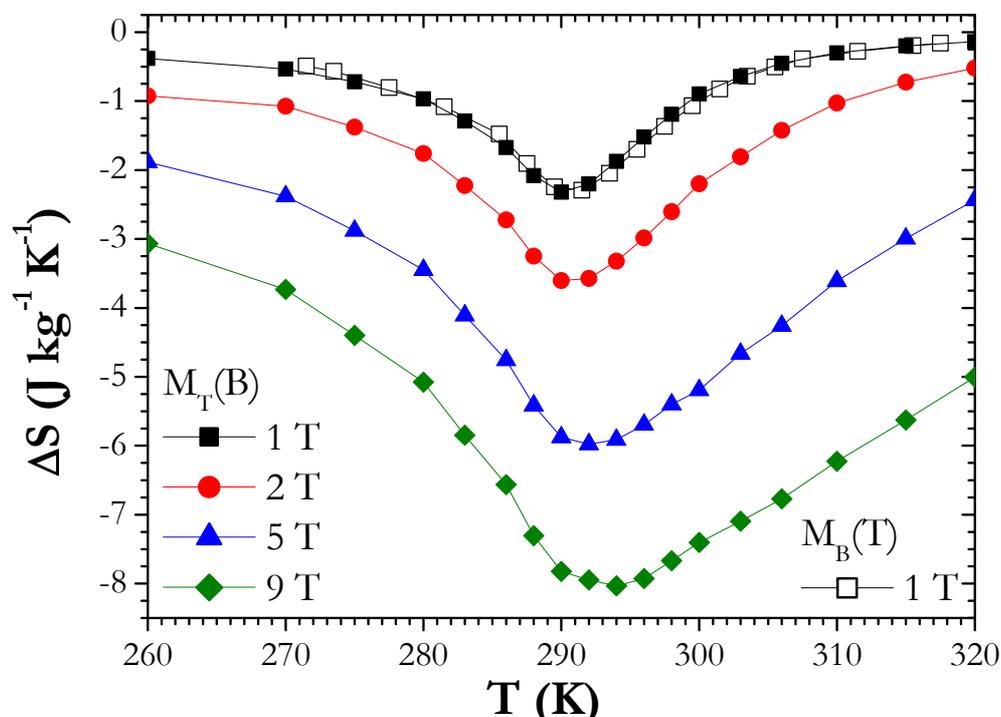


Fig.5.1-5  $\text{Pr}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$  (barreau) :  $\Delta S(T)$  par « Maxwell ».

### 5.1.3 Choix du $\text{Pr}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$ et calorimétrie

Devant réaliser un choix entre  $\text{La}_{0.875}\text{K}_{0.125}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$  pour un test démonstrateur, nous avons préféré le dernier car : (i) la température de frittage plus élevée permet d'obtenir des matériaux avec une meilleure densité, (ii)  $\Delta S_{\max}(\Delta B=1\text{T})$  est légèrement plus élevé.

Au final, la composition  $\text{Pr}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$  peut véritablement être considérée comme représentative du « meilleur oxyde » disponible à l'ambiante.

Afin d'estimer  $\Delta T_{ad}(T)$ , nous avons enregistré des courbes de capacité calorifique en champ nul et sous champs (représentée Chap.3., Fig.3.4-1). Le croisement entre ces  $C(T)$  sans champ et sous champ, donc le maximum de  $\Delta S(T)$  calculé à partir des mesures calorifiques, se situe vers 289 K. En suivant la procédure décrite au chap.3.4, on obtient les courbes  $\Delta T_{ad}(T)$  montrées sur la Fig.5.1-6 (courbe à 5T stoppée à 296 K du fait du décollage de l'échantillon).

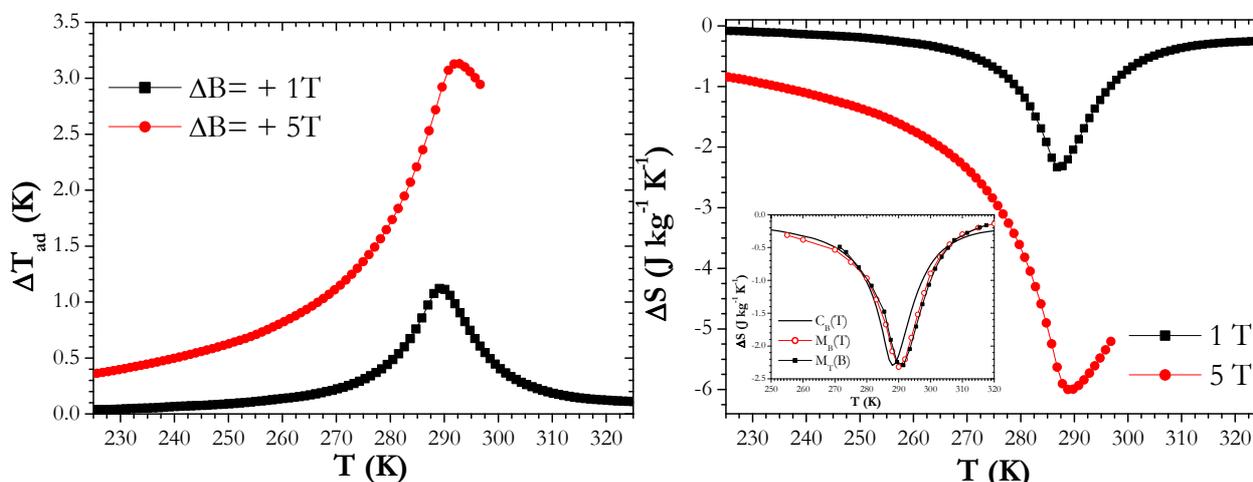


Fig.5.1-6  $Pr_{0.66}Sr_{0.34}MnO_3$  (barreau) : A gauche :  $\Delta T_{ad}(T)$ . A droite :  $\Delta S(T)$  avec en insert comparaison pour 1T

Comme pour  $\Delta S_{max}$ , les valeurs maximales de  $\Delta T_{ad}$  (Fig.5.1-6, respectivement 1.1 et 3.5 K pour  $\Delta B=1$  et 5T) sont comparables aux meilleurs oxydes de la littérature autour de 293 K [PHA07]. Certes, des valeurs un peu plus élevées ont été obtenues pour  $Pr_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$  ( $\Delta T_{ad}=1.5$  K [PHA05b]) et  $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$  ( $\Delta T_{ad}=1.8$  K [DAS07]), mais ces  $\Delta T_{ad}$  sont calculés par des méthodes hybrides laissant toujours planer un doute (Chap.3).

Quoi qu'il en soit,  $Pr_{0.66}Sr_{0.34}MnO_3$  ( $\Delta T_{ad}=1.1$  K pour  $\Delta B=1T$ ) reste nettement en-dessous du Gd sur ce point ( $\Delta T_{ad}$  entre 2 [LEB05] et 3 K/T [ZVE10]).

On peut constater (insert Fig.5.1-6) qu'il y a un bon accord entre les diverses caractérisations indirectes de  $\Delta S(\Delta B=1T)$ , tant sur la forme de la courbe  $\Delta S(T)$  que sur sa hauteur. Il existe cependant un petit écart en température (environ -1 K) entre la  $\Delta S(T)$  calorimétrique et les autres. N'y voyant pas de raison fondamentale, nous pensons que ce décalage pourrait n'être qu'un problème de thermométrie.

## 5.1.4 Fabrication d'un bloc complet et tests

Le processus de fabrication des plaques pour un démonstrateur RM a été décrit dans le Chap.2. Globalement, cette fabrication suit un processus identique à la synthèse « barreau » initiale, mais avec mise en forme spécifique avant l'étape de frittage (des blocs d'environ 150g).

### 5.1.4a Ajustement vers $x=0.35$

La première étape de la « production en grande quantité » a donc consisté en la fabrication d'un bloc de  $Pr_{0.66}Sr_{0.34}MnO_3$ . L'enregistrement de  $M_B(T)$  (Fig.5.1-7) a montré que ce  $x=0.34$  synthétisé sous forme de bloc possède une  $T_C$  plus basse (289K) que l'échantillon initial (291K).

## 5.1 Manganites pour l'ambiante

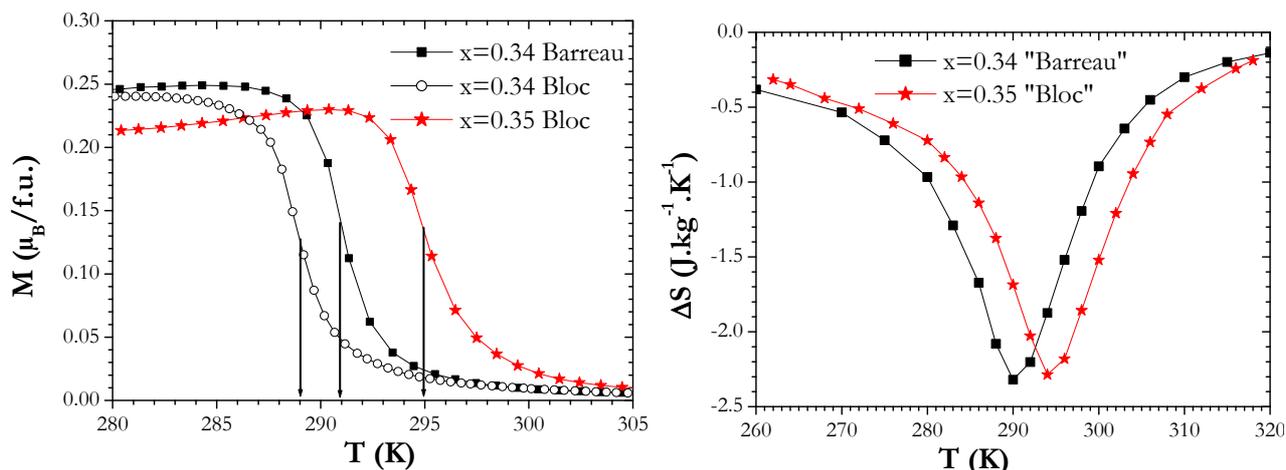


Fig.5.1-7  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  : A gauche :  $M_B(T)$ . A droite :  $\Delta S(T) \Delta B=1\text{T}$  par « Maxwell » sur  $M_B(T)$

L'origine de cet écart pourrait être un contrôle différent de la stœchiométrie en oxygène entre les deux méthodes de synthèses. Cependant, divers recuits sous  $\text{O}_2$  ne permettent pas de modifier l'une ou l'autre des  $T_C$  des  $x=0.34$  (bloc ou barreau). Cela indiquerait que les deux compositions sont en  $\text{O}_3$  et modérerait la probabilité d'une telle origine. D'un autre côté, il est reconnu que les synthèses de petites quantités de matériaux (ici barreau de  $\frac{1}{4}$  de gramme) engendrent aisément de petits écarts entre les stœchiométries nominale et réelle. Lors de la fabrication de grandes quantités de matériau, la masse à peser fait que l'incertitude sur la composition effective est plus faible. Ainsi, il est envisageable que le  $x=0.34$  nominal « barreau » soit en réalité un  $x \approx 0.343$  (valeur effective basée sur  $dT_C/dx$ ), une fluctuation trop minime pour être significativement mise en évidence par la diffraction de R-X.

Toujours est-il que la  $T_C$  du  $x=0.34$  « barreau » était déjà la limite basse fixée. Ainsi, cette nouvelle  $T_C=289\text{K}$  du  $x=0.34$  « Bloc » n'est plus acceptable. Il a alors été envisagé un réajustement du  $x$ . On sait que (Fig.5.1-3) la  $T_C$  varie environ de  $+5\text{K}$  pour  $+1\%$  de Sr. On a donc visé  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  pour avoir une  $T_C$  vers  $295\text{K}$  ( $22^\circ\text{C}$ ).

Ceci s'est effectivement vérifié comme on peut l'observer expérimentalement sur les échantillons « Bloc » de cette composition (Fig.5.3-7). L'EMC de ce  $x=0.35$  « Bloc » a été caractérisé sur la base de  $M_B(T)$  traitées par « Maxwell » (Fig.5.1-7).

Les performances en termes de  $\Delta S(T)$  de ce nouvel échantillon sont comparables à l'échantillon initial ( $x=0.34$  « barreau »), mais décalées de  $4\text{K}$ . Ainsi, bien qu'il n'y ait pas eu de calorimétrie sur le  $x=0.35$  « bloc », on a considéré que son  $\Delta T_{ad}$  maximal devait être sensiblement identique à celui du  $x=0.34$  « barreau », c'est-à-dire  $1.1\text{K}$ .

Il faut noter que cette facilité de réajustement des  $T_C$  dans les manganites est particulièrement « bénéfique » dans une vision applicative. Ces matériaux peuvent être aisément ajustés au Kelvin près pour l'application souhaitée. En outre, une piste qui a été envisagée pour augmenter les performances des dispositifs AMRR est l'emploi de plusieurs matériaux dont les maxima d'EMC se répartissent sur le long du dispositif RM [RIC04]. Un tel dispositif actif serait alors facilement concevable à l'aide de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Dorénavant, il ne sera plus question que des échantillons  $x=0.35$  « Bloc » qui correspondent à ceux employés pour les tests en démonstrateur.

### 5.1.4b Reproductibilité entre les synthèses « grandes quantités »

Du fait de nos limitation « matérielles » (dimension des moules...), nous avons dû réaliser plusieurs bains -plusieurs blocs cubiques- qui ont été ensuite découpés pour réaliser les 40 plaques nécessaires au démonstrateur (Chap.2). Afin de contrôler la reproductibilité de synthèse entre ces différents bains, nous avons mesuré leurs propriétés magnétiques (Fig.5.1-8, avec une représentation en  $M/M_{\max}$  car les valeurs absolues d'aimantation sous 100 Oe ne sont généralement pas significatives). On peut constater que les  $T_C$  se situent dans un intervalle de moins de 1K, probablement dû à des fluctuations de composition entre les blocs. Cette dispersion est tout à fait acceptable dans une vue « AMRR » où ces matériaux vont être appelés à travailler sur une large gamme de température autour de  $T_C$ . L'effet de « moyenne » qu'auront ces fluctuations de  $T_C$  ne devrait pas dégrader significativement les performances du dispositif RM.

En outre, on peut constater que les maxima de  $\Delta S$  des différents blocs calculés à partir de quelques  $M_T(B)$  (uniquement autour de la  $T_C$ ) sont extrêmement reproductibles en valeur, et globalement positionnés à 295 K (Fig.5.1-8).

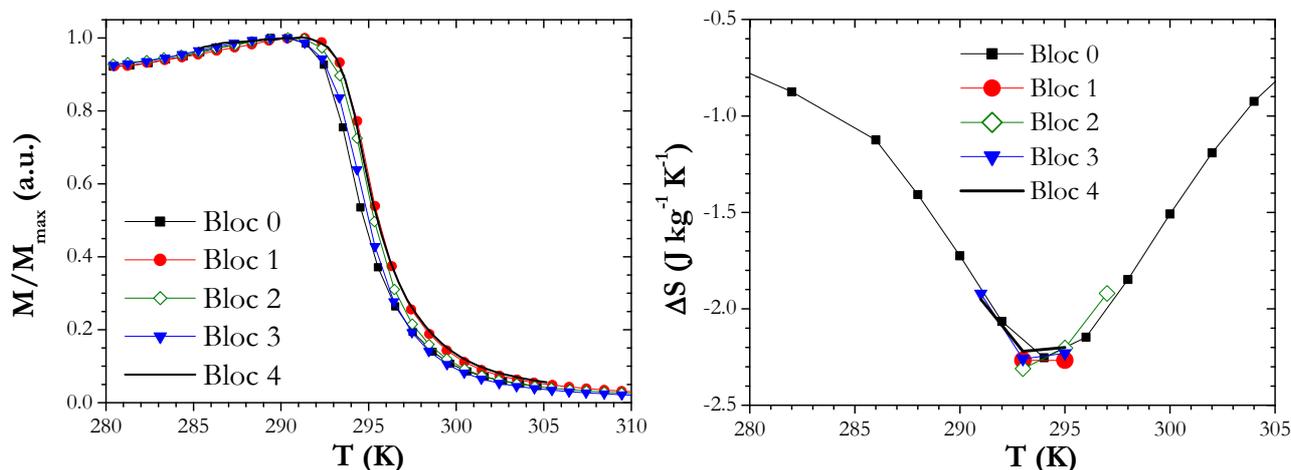


Fig.5.1-8  $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$  « Bloc -X » : A gauche :  $M_B(T)$ . A droite :  $\Delta S(T)$   $\Delta B=1T$  par « Maxwell » sur quelques  $M_T(B)$ .

### 5.1.4c Contrôle du vieillissement en milieu aqueux

Lorsque les « potentialités applicatives » des matériaux sont discutées dans la littérature, il est souvent question de sensibilité à l'oxydation / corrosion [LEB05].

En pratique, on constate que la majorité des systèmes RM actuels autour de l'ambiante utilisent de l'eau [YU10]. Pour tester la robustesse espérées de notre manganite en milieu aqueux, une pièce de  $x=0.35$  « bloc » a été immergée dans de l'eau « du robinet » à température ambiante et mesurée à plusieurs reprises au cours d'un séjour global de 18 mois. L'EMC est déterminé à l'aide de l'équation de Maxwell sur des séries de  $M_B(T)$  qui ont été toujours enregistrées avec les mêmes paramètres.

Même si les conditions sont assez différentes de celles en fonctionnement RM, cette expérience semble bien confirmer un des points forts des oxydes à savoir leur résistance aux phénomènes de corrosion/oxydation, comme en témoigne la conservation des performances de notre matériau sur une échelle de temps de plusieurs mois (Fig.5.1-9).

## 5.1 Manganites pour l'ambiante

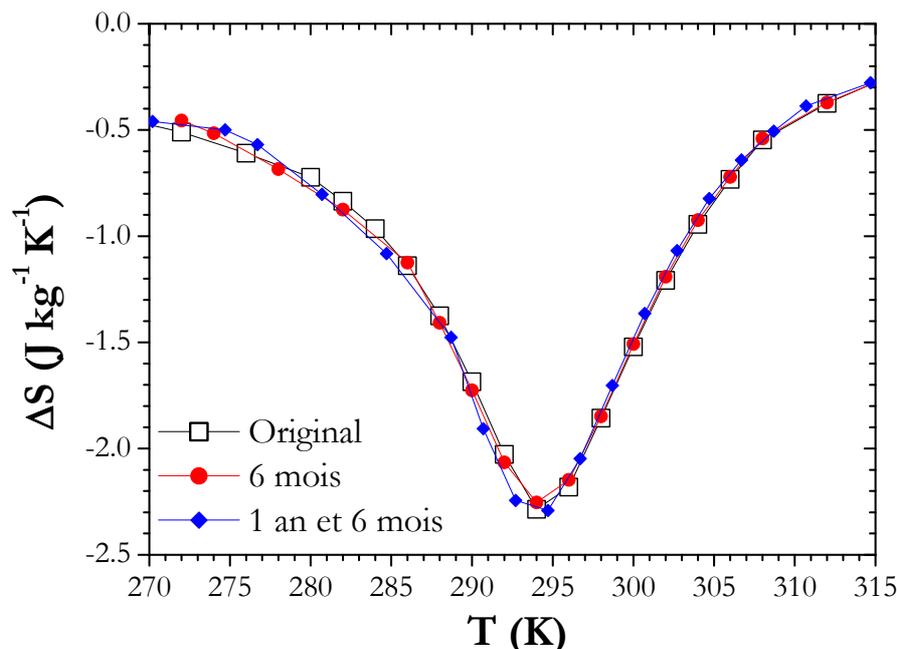


Fig.5.1-9  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  « Bloc » :  $\Delta S(T)$   $\Delta B= 1\text{T}$  par « Maxwell » sur  $M_B(T)$ .

### 5.1.4d Mesure des conductivités thermiques/électriques

Afin de compléter les caractérisations physiques et fournir les paramètres nécessaires aux modélisations des dispositifs RM, des mesures de transport thermique et électrique ont été réalisées.

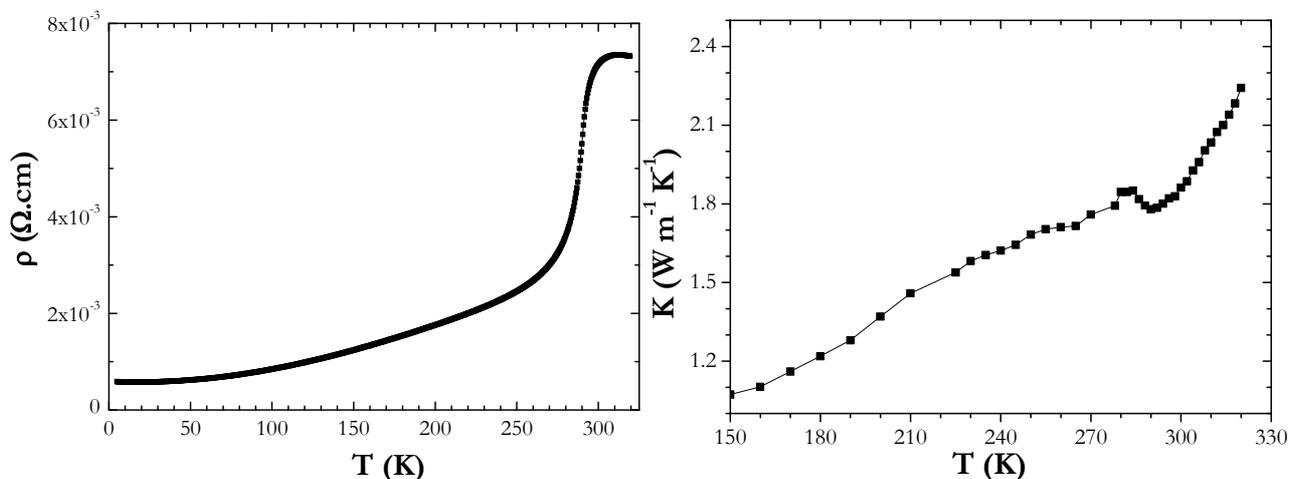


Fig.5.1-10  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  « Bloc » : A gauche : résistivité sous  $B=0$ . A droite : conductivité thermique  $B=0$ .

Sur la mesure de résistivité du  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  (Fig.5.1-10), la brusque chute de  $\rho$  en dessous de la  $T_c$  vers 295K est compatible avec l'apparition de ferromagnétisme basé sur du double échange. Quantitativement, ces résultats sont proches de ceux observés dans d'autres  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [PAR99]. Autour de 295 K, on peut considérer une résistivité autour de  $7.5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$  soit une valeur plus de 50 fois supérieure à celle du Gd. Dans une vision RM (avec de grandes valeurs de  $dB/dt$ ), cela laisse présager des pertes par courant de Foucault diminuées d'autant.

La conductivité thermique est un paramètre important pour les applications RM. Comme présenté dans le Chap.1., son rôle est ambigu : d'un côté une conductivité élevée favorise de bons échanges thermiques avec le fluide caloporteur, d'un autre, cela peut empêcher l'établissement d'un gradient thermique le long du matériau.

Dans notre cas, une conductivité thermique moyenne  $K \approx 1.8 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  autour de 295 K est observée, valeur comparable à celles de composés de cette famille (sur une gamme étendue de  $x$ ) à proximité de leur  $T_c$  [HEJ02] [AGA10]. Globalement, cette valeur environ 6 fois plus faible que celle du Gd serait tout de même un sérieux désavantage.

### 5.1.4e Test en démonstrateur

Les tests effectués par A. Lebouc et U. Legait du G2Elab de St Martin d'Hères ont été réalisés avec des paramètres (débit=  $0.5 \text{ mLs}^{-1}$ ,  $f = 0.18 \text{ Hz}$ ,  $T_i = 20.3^\circ\text{C}$ ) supposés privilégier un  $T_{\text{span}}$  élevé. Pour la variation de champ employée ( $\Delta B = 0.8 \text{ T}$ ), le  $\Delta T_{\text{ad}}$  de notre matériau peut être

$$\text{estimé comme } \Delta T_{\text{ad}}(0.8T) \approx \frac{\Delta T_{\text{ad}}(1T)}{1} \times 0.8 \approx 0.9 \text{ K}.$$

Avec les plaques de Gd habituellement utilisées dans ce dispositif, une valeur typique de  $T_{\text{span}}$  est de 10 K [LEG11].

Dans notre cas, **les plaques de  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$**  (dimensionnées de manière similaire à celles Gd usuelles) **ont conduit à un  $T_{\text{span}}$  d'environ 5 K** (Fig.5.1-11).

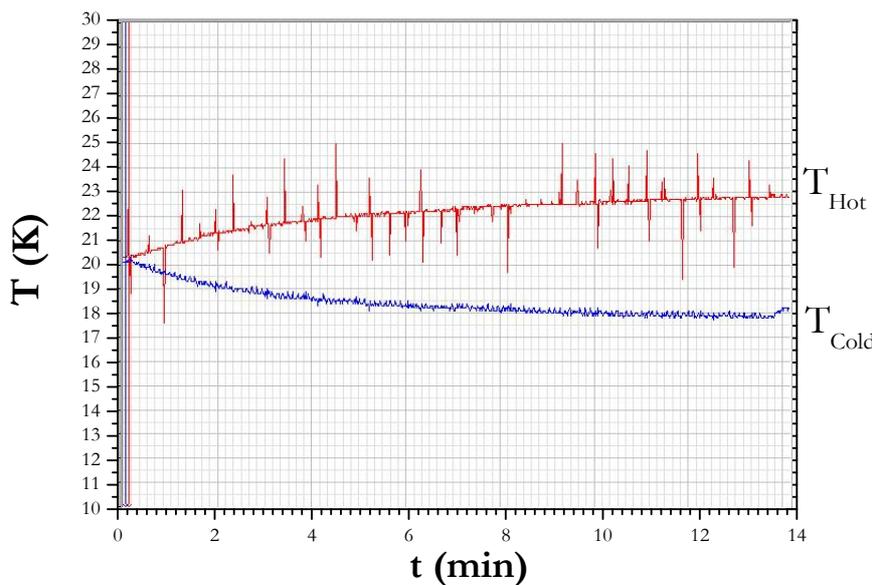


Fig.5.1-11  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  « Bloc » : Evolution des températures sources chaudes et froides [données U. Legait *et al.*].

Ainsi, en considérant  $T_{\text{span}} \approx 5 \text{ K}$ , il s'avère que le coefficient d'amplification par AMRR (ici le rapport  $T_{\text{span}}/\Delta T_{\text{ad}}$ ) dépasse 5. Cette valeur est tout à fait comparable à ce qui est obtenu avec du Gd (i.e. entre 4 et 5) [LEG11].

En comparaison du premier résultat publié il y a quelques mois sur la mise en oeuvre d'un manganite dans un dispositif RM ( $T_{\text{span}} = 5.1 \text{ K}$  [ENG11]), le  $T_{\text{span}}$  obtenu dans notre cas est presque plus prometteur, car contrairement à [ENG11], la géométrie du bloc de  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  correspond à une configuration « Gd » et non à une configuration spécifique « pour manganite ».

### 5.1.5 Conclusion

D'un point de vue « matériaux », cette étude illustre la souplesse d'ajustement des  $T_C$  dans les manganites «  $T_C$ -TSO » avec l'obtention de composition exactement à l'ambiante. Cependant, les performances EMC sont sensiblement inférieures au Gd surtout en termes de  $\Delta T_{ad}$  (environ moitié plus faible).

D'un point de vue « applications », c'est à notre connaissance seulement la deuxième fois qu'un oxyde est employé dans un démonstrateur RM à l'ambiante.

**Ce test en démonstrateur est prometteur**, car les performances obtenues sont significatives, même dans cette première configuration optimisée pour du Gd et non pour ce manganite. Un point important à considérer serait les échanges thermiques matériau/fluide qui sont probablement freinés par la faible conductivité thermique de cette céramique. Une première possibilité d'amélioration serait une augmentation du « taux de feuilletage », c'est-à-dire l'emploi de plaques plus fines et en plus grand nombre.

## 5.2 Influence d'une mise en ordre cationique : $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_6$

### 5.2.1 Introduction

Il a été considéré jusqu'à présent que les éléments du site A des manganites –par exemple les  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  des  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  du chapitre précédent- sont répartis de manière aléatoire. Cependant, quand l'écart de rayon ionique entre ces deux éléments du site A devient très important, typiquement lorsque le cation  $\text{Ba}^{2+}$  est employé, la situation devient plus complexe. En particulier, si le taux de substitution ( $x$ ) est proche de 50%, il peut apparaître une mise en ordre de ces éléments du site A. Ceux-ci vont se séparer dans des couches différentes, *i. e.* les  $\text{R}^{3+}$  vont former une couche et les  $\text{Ba}^{2+}$  une autre. Ces couches différentes, perpendiculaires à la direction [001] de la maille pérovskite conduisent à un doublement du paramètre  $c$  de la maille élémentaire. On distinguera alors les manganites désordonnés  $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  de ceux ordonnés  $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ .

Cette mise en ordre va avoir un fort impact sur les propriétés physiques de ces composés. Comme noté dans le Chap.4, la variance  $\sigma_A^2$  de la distribution des rayons cationiques du site A est un paramètre de contrôle des propriétés magnétiques. Ce paramètre n'a cependant plus vraiment de sens dans un manganite ordonné, ce qui tend à favoriser le ferromagnétisme.

Ces composés ordonnés forment une « famille » de manganites relativement réduite puisque la proportion de cation divalent doit être proche de 50 % et que seul le  $\text{Ba}^{2+}$  est suffisamment gros pour permettre la mise en ordre. Le principal paramètre ajustable est alors la terre rare. Les diagrammes de phase de ces composés sont connus depuis 2002.

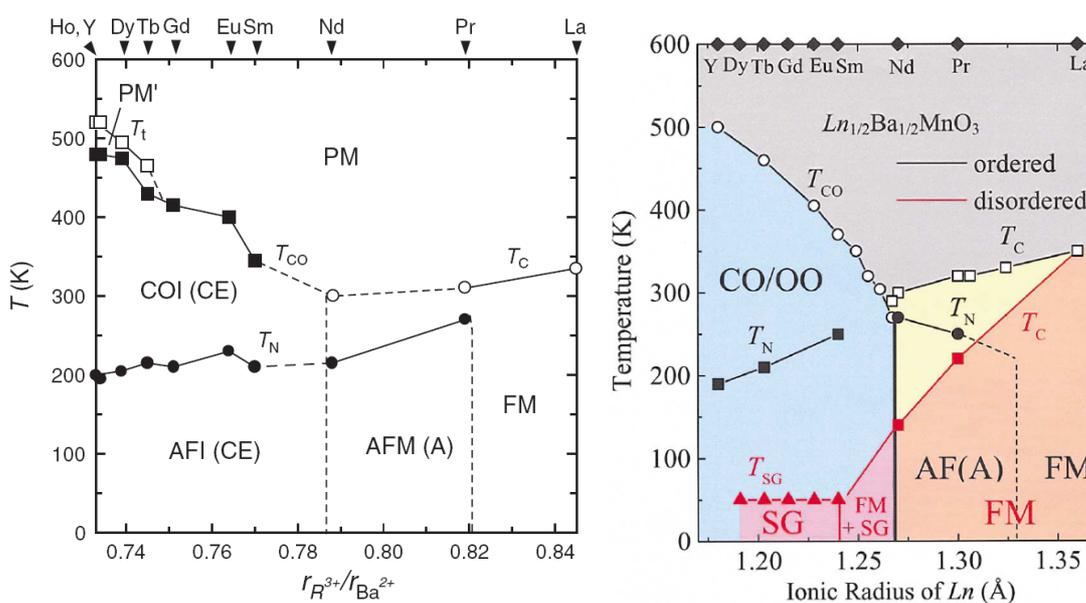


Fig.5.2-1 Diagramme de phase de  $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_6$  : A gauche : [NAK02]. A droite : [AKA03]

## 5.2 Influence d'une mise en ordre cationique : $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$

Du point de vue magnéto-calorique, ces manganites ordonnés nous ont intéressés car :

- la mise en ordre permet d'obtenir des  $T_C$  autour de la température ambiante alors qu'avec des matériaux de même formule chimique, celle-ci est localisée 150 K plus bas, par exemple les  $R=\text{Nd}$  et  $\text{Pr}$  de la Fig.5.2-1.
- il va être possible de faire apparaître une séquence Antiferro-Ferro- Paramagnétique non présente dans les composés désordonnés, qui entraînera donc l'existence d'un EMC inverse et normal.
- Enfin, le composé au Nd semble présenter [AKA03] une  $T_C$  mais aussi sa  $T_N$  proches de l'ambiante.

Ce serait donc l'occasion d'obtenir pour la première fois un EMC inverse à la température ambiante dans un manganite. En effet, dans le Chap.4, on a pu constater que l'obtention d'un tel EMC est très improbable dans les manganites –standards- désordonnés. En revanche, une étude dans le système ordonné nous a semblé extrêmement prometteuse [PER07].

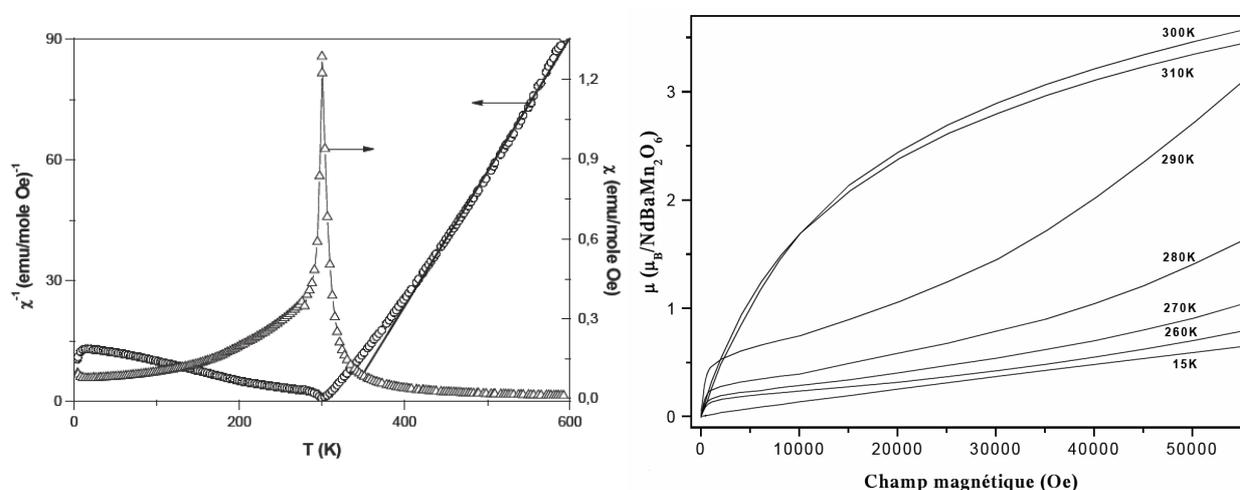


Fig.5.2-2 Reproductions de [PER07] : A gauche : Susceptibilité sous  $B=0.1\text{T}$ . A droite :  $M_T(B)$ .

Dans un  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ , C. Perca a obtenu un pic prononcé de susceptibilité vers 300K qui serait lié au développement d'un ferromagnétisme et –d'après leur étude de diffraction de neutrons- une transition d'ordre de charge (voir aussi Fig.5.2-1). L'exemple du  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.41}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ , dans le Chap.4, a montré que ces zones « critiques » à la jonction entre transition Antiferro-Ferro et transition d'ordre de charge est favorable à l'obtention d'un EMC important. A partir des  $M_T(B)$  de [PER07] il est possible de calculer un  $\Delta S(295\text{K}, \Delta B=+5\text{T})=+6.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  qui serait le premier EMC inverse à l'ambiante dans les manganites.

Cependant la synthèse de ces manganites est délicate. Elle se déroule en deux grandes étapes, tout d'abord un composé de type  $R\text{BaMn}_2\text{O}_5$  (ordonné) est obtenu par une synthèse céramique sous conditions réductrices. Ce n'est que dans un second temps que, par une oxydation à basse température, le  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  que nous recherchons est formé. Ces synthèses sont extrêmement dépendantes des conditions expérimentales : de la nature des précurseurs, en passant par leur granulométrie, jusqu'aux conditions de création de l'atmosphère réductrice... [PER03]. Ces difficultés de synthèse engendrent une large dispersion des propriétés magnétiques observées. Par exemple, la  $T_N$  du  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  se situe vers 200 K ou bien vers 260 K sur les diagrammes de la Fig 5.2-1. Cette « sensibilité » de la mise en ordre aux conditions de synthèse a aussi été remarquée dans les  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Ainsi les problèmes de reproductibilité des synthèses semblent être une difficulté intrinsèque à cette famille de manganites [TRU05].

## 5.2.2 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

La première étape de notre étude a consisté à étudier un NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Les  $M_B(T)$  de la Fig.5.2-3 montrent que nos composés présentent des propriétés « dans la moyenne » de celles de la littérature. Tout d'abord, la  $T_C$  du Nd<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> synthétisé dans les conditions typiques des manganites désordonnés se manifeste à une température  $T_C=140$  K (Fig.5.2-3 gauche) compatible avec la littérature (Fig.5.2-1 droite).

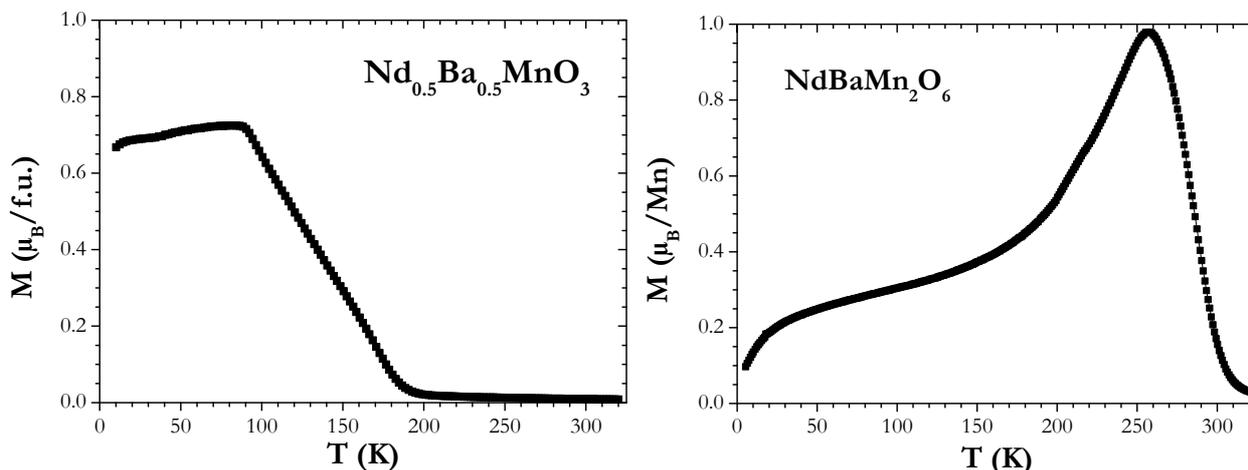


Fig.5.2-3  $M_B(T)$   $B=0.1$ T (ZFCW) : A gauche : composé désordonné. A droite : Manganite ordonné.

Dans le cas de l'échantillon avec une synthèse ordonnée, un comportement totalement différent est observé (Fig.5.2-3 droite). En refroidissement, une forte augmentation de l'aimantation correspondant à l'apparition d'un ordre ferromagnétique est visible vers 290 K. En diminuant la température, on observe un maximum d'aimantation vers 260 K en dessous duquel la chute d'aimantation reflèterait la transition de FM vers un ordre antiferromagnétique. Cette  $T_N$ , prise au niveau du maximum de pente, est située vers 210 K. Ces deux températures  $T_C=290$  K et  $T_N=210$  K restent compatibles avec celles de la littérature [NAK02] et [AKA03]. La position de la  $T_N$  de notre composé ainsi que la forme relativement large du pic d'aimantation (écart entre  $T_C$  et  $T_N$  important) indique que notre NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> n'est pas similaire à celui de [PER07]. Diverses tentatives de synthèse ne nous ont pas permis d'obtenir un comportement plus proche.

Une série de courbes d'aimantation  $M_T(B)$  a été enregistrée sous forme Up, Do et Upbis (Fig.5.2-4) et (Fig.5.2-5).

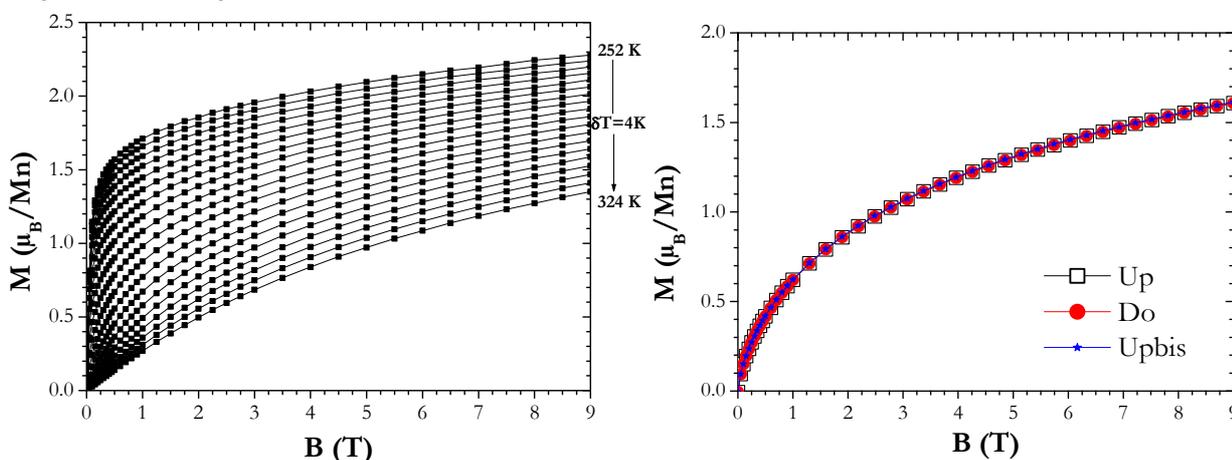


Fig.5.2-4 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  $M_T(B)$  : A gauche : panel Up autour de  $T_C$ . A droite : Cycle à 300 K.

## 5.2 Influence d'une mise en ordre cationique : $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$

Autour de la  $T_C$ , les courbes Up reflètent l'allure usuelle d'une  $T_C$ -TSO (Fig.5.2-4 gauche), ce qui est confirmé par l'absence d'hystérésis (Fig.5.2-4 droite). On s'autorisera donc l'emploi de l'équation de Maxwell sur ces données Up autour de  $T_C$ .

Autour de la  $T_N$ , un comportement plus complexe peut être observé (Fig.5.2-5) avec en particulier deux zones de champs spécifiques. Aux bas champs, il est possible de constater une augmentation rapide de l'aimantation à  $B < 1\text{T}$  et menant à un plateau qui reflèterait une fraction FM dans l'échantillon. Puisque que les R-X ont confirmé que la phase était « propre », la présence d'une telle fraction ferromagnétique même aux basses températures est intrinsèque à notre  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ . Elle serait probablement due à une mise en ordre imparfaite du site A dans notre composé, comme il l'a été noté dans le composé parent  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  [NAK04b].

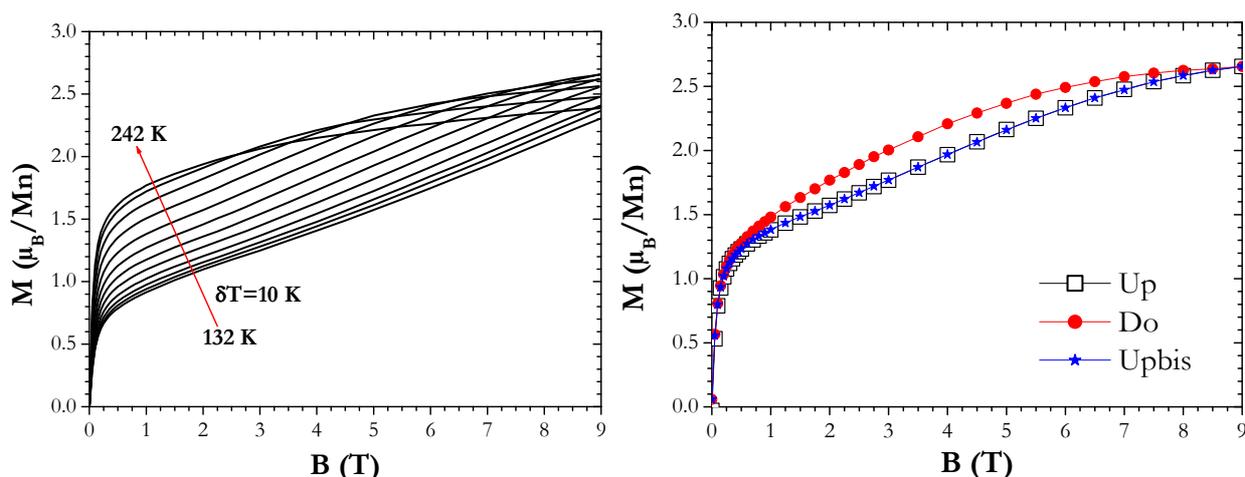


Fig.5.2-5  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$   $M_T(B)$  : A gauche : Série Up vers  $T_N$ . A droite : Cycle à 202 K.

A plus haut champ –typiquement au-dessus de  $B=1\text{T}$ - une augmentation de l'aimantation est perceptible avec notamment un point d'inflexion, ce qui serait l'indication de la transition AF/FM. L'enregistrement de la désaimantation « Do » (Fig.5.2-5) fait apparaître un net hystérésis qui illustre le caractère premier ordre de cette transition AF-FM (TPO aussi confirmée par les réarrangements structuraux qui accompagnent cette  $T_N$  [NAK02]).

Si l'équation de Maxwell peut être employée autour de la  $T_C$  (TSO), son utilisation autour de la  $T_N$  TPO qui présente de l'hystérésis et la coexistence de deux phases n'est a priori pas légitime. Cependant dans ce cas, les effets d'hystérésis paraissent limités. Ainsi, il est possible d'obtenir une estimation raisonnable du  $\Delta S$  autour de la  $T_N$  en employant la méthode de Maxwell.

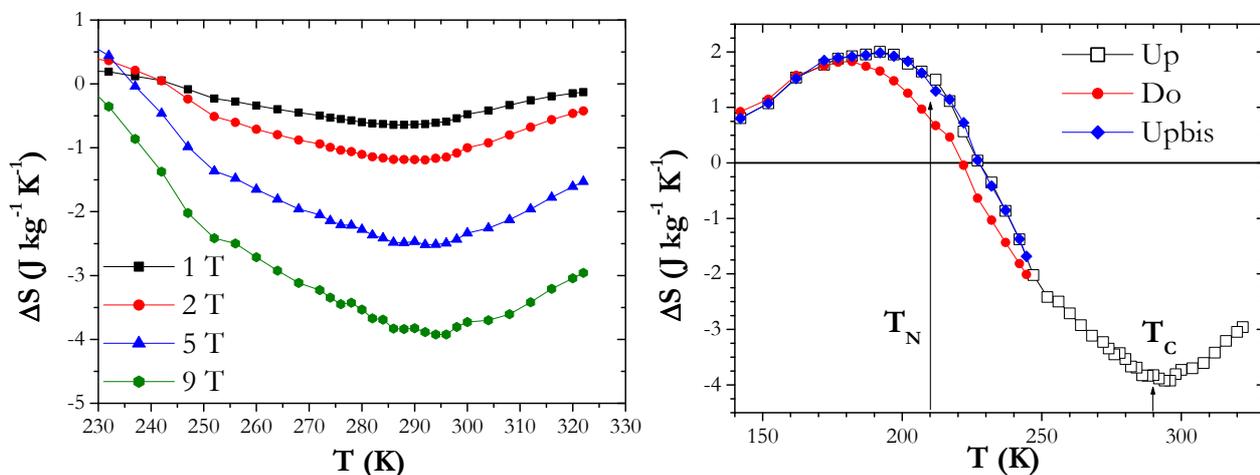


Fig.5.2-6  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$   $\Delta S(T)$  par Maxwell sur  $M_T(B)$  : A gauche : « Up » autour de  $T_C$ . A droite :  $\Delta B=9\text{T}$ .

Comme attendu (Fig.5.2-6) deux EMC caractéristiques, un inverse à  $T_N$  et un normal à  $T_C$ , sont obtenus. Ce dernier a des maxima localisés vers 290 K, respectivement de  $-1.2$  et  $-4.0$   $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\Delta B = 2$  T et 9T. Ainsi **la mise en ordre cationique a permis d'obtenir un oxyde avec un EMC à l'ambiante** dont l'amplitude reste, cependant, limitée. Elle est en particulier bien moins élevée que celle du  $\text{Pr}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$  aussi basée sur une  $T_C$  TSO.

Ces maxima  $\Delta S$  plus faibles que dans un manganite « ferro-para » standard sont en partie liés à une largeur de transition importante.

En revanche, celle-ci permet de répartir l'**EMC sur une large gamme de température**. Par exemple, la largeur à mi- hauteur de la courbe  $\Delta S(\Delta B=2\text{T})$  autour de la  $T_C$  est de 60 K ce qui est bien supérieur à celle du Gd -environ 40K [PEC97]- ou bien à celle du  $\text{Pr}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$  –environ 28 K-. Ainsi en utilisant un paramètre qui tient compte de cette distribution en température, le

$RC = \int_{T_{\text{cold}}}^{T_{\text{hot}}} \Delta S(T) dT$  et en employant les critères les plus répandus (des températures à mi-hauteur de  $\Delta S(T)$  pour  $T_{\text{hot}}$  et  $T_{\text{cold}}$  (Chap.1)), le RC autour de la  $T_C$  pour  $\Delta B=2\text{T}$  représente 40 % de celui du Gd (alors que le maximum de  $\Delta S$  ne correspond qu'à 20 % de celui du Gd).

Cette particularité d'un EMC étalé sur de larges gammes de température se retrouve aussi autour de la  $T_N$ . En effet, l'EMC inverse est au maximum  $+2.0$   $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  vers 190 K ce qui est plus faible que le maximum observable pour un « AF-FM » typique (Chap.4). Cependant, ce maximum est relativement étendu avec une largeur à mi-hauteur de 70 K plus importante que celles habituellement rencontrées (par exemple, dans des  $\text{Ce}(\text{Fe,Ru})_2$  [CHA06], des  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  [HAN06], des Heusler [AKS07]).

Dans la zone de l'EMC inverse, un certain hystérésis est observé comme en témoigne l'ouverture entre les courbes  $\Delta S$  Do et Up. Pour tenir compte d'éventuelles pertes par hystérésis, la méthode généralement employée consiste à retirer au RC des pertes « moyennes par hystérésis » [PRO04]. Ces pertes par hystérésis lors d'un cycle aimantation/désaimantation sont déterminées comme  $W(T, \Delta B) = \oint M(B) dB$ . Cette estimation peut par exemple être réalisée entre 0 et 9T sur le  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  comme montré sur la Fig.5.2-7.

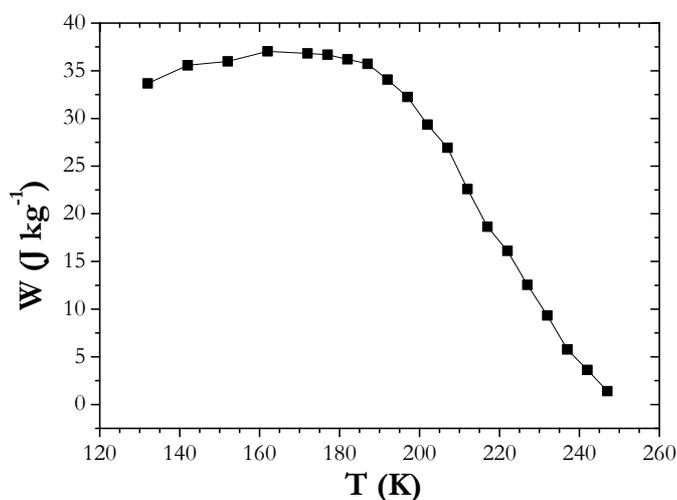


Fig.5.2-7  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ : Perte W lors de cycle entre 0 et 9 T.

Les pertes hystérétiques du  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  augmentent rapidement lorsque la température décroît en dessous de 240 K et sont maximales autour de l'EMC inverse (vers 190K). Le RC calculé à  $T_N$  sur les  $\Delta S$  ( $\Delta B=9\text{T}$ ) entre des  $T_{\text{hot}}$  et  $T_{\text{cold}}$  correspondant à la mi-hauteur des courbes vaut environ  $115\text{Jkg}^{-1}$ . Ainsi, les pertes moyennées sur la même gamme de températures ( $33\text{Jkg}^{-1}$ ) représentent près de 1/3 de la capacité réfrigérante. Alors, cet EMC inverse déjà faible semble encore moins intéressant lorsqu'on prend en compte ces problèmes de pertes hystérétiques.

### 5.2.3 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$

Sur les diagrammes de phase (Fig.5.2-1), on voit que le  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  peut aussi présenter un EMC significatif à l'ambiante. Pour cette composition, il existe cependant une certaine dispersion des résultats en particulier concernant la position de sa  $T_N$  par rapport à celle du  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  [NAK02] [NAK03] [NAK04] [TRU05].

L'échantillon que nous avons synthétisé présente une  $T_C$  vers 303 K compatible avec la littérature et une  $T_N$  autour de 200 K (Fig.5.2-8).

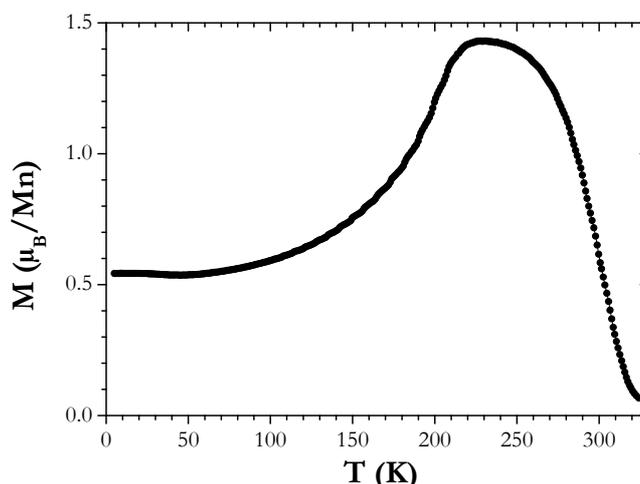


Fig.5.2-8  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ : $M_B(T)$  ZFCW

Ainsi dans notre cas, le passage de Nd vers Pr (à mode de synthèse constant) mène à une diminution de la  $T_N$  et une augmentation de la  $T_C$ , *i.e.* un renforcement du ferromagnétisme par l'augmentation de la taille de la terre rare. Cette évolution semble plus proche de celle de [AKA03] que de [NAK02] (Fig.5.2-1).

Dans ce  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , on peut remarquer que l'aimantation dans la phase basse température est plus élevée que celle du  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  (qui elle-même était plus importante que celle d'une phase antiferromagnétique « standard »). Cette caractéristique est souvent attribuée à la coexistence de phase ferro et antiferromagnétique pour  $T < T_N$  [NAK03].

A part le décalage des températures de transition, le comportement observé sur  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  en termes d'EMC est identique à celui du  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ . Les  $\Delta S$  maxima sont obtenus autour de la  $T_C$  et atteignent  $-1.2$  et  $-4.0\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour respectivement  $\Delta B=2\text{T}$  et  $9\text{T}$  (Fig.5.2-9), ce qui est très proche des valeurs de  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ . En outre, cet EMC s'étale aussi sur une large gamme de température.

Un EMC inverse est aussi présent dans  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  qui se manifeste par un maximum positif de  $+2.0\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\Delta B=9\text{T}$ .

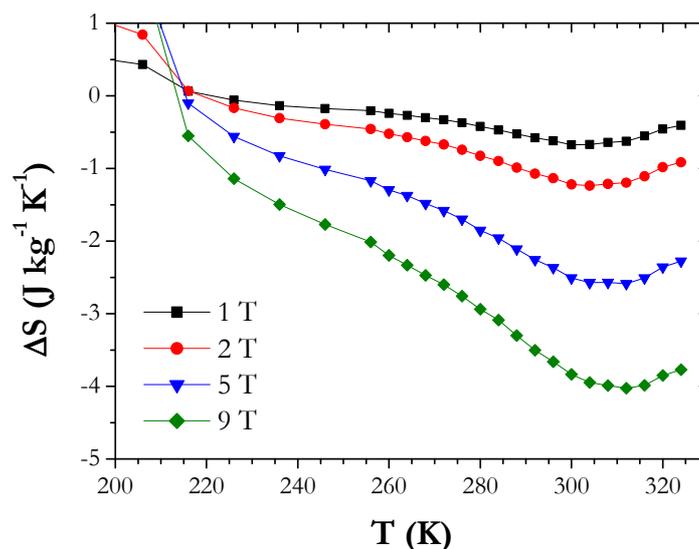


Fig.5.2-9 PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ΔS(T) par Maxwell sur M<sub>T</sub>(B) Up autour de la T<sub>C</sub>

## 5.2.4 Conclusion

La mise en ordre cationique du site A dans les manganites impacte beaucoup les propriétés magnétiques et donc l'EMC.

Pour NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> comme PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, on constate que cette mise en ordre a permis de :

- décaler l'EMC normal lié à la T<sub>C</sub> vers la température ambiante
- faire apparaître un EMC inverse vers 200K lié à une T<sub>N</sub> (AF-FM)

Dans tous les cas, les maxima de ΔS sont modestes. D'un autre côté, les courbes ΔS(T) sont très larges, ce qui conduit finalement à des performances intéressantes en termes de RC ou RCP.

## 5.3 Cas des Super-réseaux :

### $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$

#### 5.3.1 Introduction

L'investigation des propriétés magnéto-caloriques des films minces est relativement récente. Dans un premier temps, elle a servi une cause plutôt académique. En effet, cette mise en forme, qui permet de « bloquer » les transitions structurales par les contraintes que le substrat impose sur le matériau, a été le sujet de discussions sur la part de la contribution structurale dans l'EMC des TPO [REC09] [MOS08]. Parallèlement, il a aussi été proposé d'employer l'EMC des films minces dans des dispositifs ne nécessitant qu'une « micro-réfrigération » [MUK09] [REC09] [MOS08].

Cependant, lorsque des matériaux EMC –qu'ils soient basés sur une TPO ou une TSO– sont déposés sous forme de couches minces, la diminution de leur performance semble systématique, autant dans des intermétalliques ( $\text{Gd}_{1-x}\text{W}_x$  [CAR08]) que dans les oxydes : ( $\text{La}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{MnO}_3$  [WAN02] ou  $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$  (A=Ca, Sr ou Ba) [MOR96]). Cette baisse de performance n'est pas seulement une diminution du maximum de  $\Delta S$  mais aussi généralement une diminution de RCP.

Il n'en reste pas moins que cette mise en forme peut être vue comme un moyen de contrôle des propriétés magnétiques. Par exemple, les manganites  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  qui présentent sous forme « Bulk » une  $T_C$  nettement au-dessus de l'ambiante ( $T_C \approx 370$  K) ne présentent plus qu'une  $T_C$  à 340 K lorsqu'ils sont incorporés à des super-réseaux  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  [PAD06]. De plus, la proximité des ions Mn et Ru aux nombreuses interfaces de ces structures semble permettre d'augmenter l'aimantation portée par le manganèse [PAD06]. Enfin, il semblerait exister une mise en ordre antiferromagnétique entre les couches de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  et celles de  $\text{SrRuO}_3$  aux basses températures -lorsque celles-ci sont toutes deux dans un état ferromagnétique- [PAD06]. L'existence d'un EMC à la température à laquelle se couple ces deux couches FM de manière antiparallèle a été récemment proposée dans un super-réseau d'intermétallique [MUK09].

Dans le cadre d'une collaboration au sein du CRISMAT, une étude de l'EMC des super-réseaux  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  a été effectuée.

#### 5.3.2 Spécificités expérimentales

L'étude expérimentale des films minces en général est plus complexe que les études « bulk » précédentes.

En ce qui concerne les mesures d'aimantation, la faible épaisseur de ces films limite le signal magnétique qu'ils fournissent (de l'ordre de  $10^{-5}$  emu). En outre, le substrat, bien que diamagnétique, a une contribution significative qui se traduit par une pente négative des  $M_T(B)$  à fort champ. La correction de ce signal se fait en deux temps : d'abord la susceptibilité magnétique du substrat est déterminée à chaque température par un ajustement de la partie haut champ (linéaire avec pente négative), puis cette contribution au signal mesuré est retirée.

L'autre point de difficulté concerne la quantité de matière à prendre en considération. Avec des films, la masse de matériau déposé ne peut évidemment pas être mesurée et on doit alors se baser sur une estimation du volume. Dans notre cas, l'épaisseur est déterminée à partir de la connaissance de la séquence d'empilement et des paramètres de maille de chacune des phases, ces deux informations pouvant être vérifiées par diffraction de R-X. Les dimensions latérales doivent être mesurées. Ces films sont généralement coupés à un format carré de 3.5 mm de côté (données constructeur), cependant notre vérification à l'aide d'un Palmer montre des variations de dimensions de +/- 0.5 mm. Si l'on ne considère que l'incertitude liée aux dimensions latérales du film, l'incertitude relative sur l'aimantation (volumique et aussi massique) est alors au minimum de 29%. Cette grande valeur d'incertitude doit être gardée à l'esprit lors de la discussion des effets observés.

Afin de convertir les aimantations et EMC en unité massique, nous utilisons une densité théorique moyenne de 6.45. En effet, les densités théoriques calculées à partir des paramètres de mailles (3.93 Å pour le  $\text{SrRuO}_3$  et 3.88 Å pour le  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) sont très proches pour les deux éléments constituant le film : 6.47 pour  $\text{SrRuO}_3$  et 6.44 pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Cette densité moyenne 6.45 (en tenant compte de la proportion des deux éléments) est un arrondi à la valeur « haute », ce qui évite de surévaluer l'EMC.

### 5.3.3 Propriétés magnétiques des super-réseaux

Rappelons d'abord les propriétés de chacun des constituants de ces films sous forme "bulk". Les manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  avec  $x \approx 1/3$  ont des propriétés magnétiques dominées par le double échange ferromagnétique entre les  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ ; leurs  $T_C$  sont parmi les plus élevées de cette famille de composés (autour de 370 K); ils ne présentent qu'une faible anisotropie et ont une aimantation à saturation d'environ  $M_{\text{sat}} \approx 3.7 \mu_B/\text{Mn}$ .

Le  $\text{SrRuO}_3$  est aussi un matériau ferromagnétique, mais relevant plutôt d'un magnétisme itinérant. Toutefois, dans une vision localisée il est possible de décrire les propriétés de ce composé en considérant que l'ion ruthenate  $\text{Ru}^{4+}$  dans un état de spin bas ( $4d^4$  donc  $S=1$ ); la  $T_C$  se situe à relativement basse température ( $\approx 150\text{K}$ ); une anisotropie importante peut être observée et l'aimantation à saturation semble au plus de  $1.6 \mu_B/\text{f.u.}$  (dans un monocristal, sinon  $M_{\text{sat}}$  se situe plutôt vers  $1.4 \mu_B/\text{f.u.}$  au lieu des  $2 \mu_B/\text{f.u.}$  théoriques) [KUM99].

Les super-réseaux considérés sont des  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  dont l'épaisseur des blocs du second composé varie de 1 à 6 cellules élémentaires (notés  $n_1, n_3, \dots$ ), tandis que l'épaisseur de manganite reste de 20 unités formulaires (Fig.5.3-1).

L'aimantation en fonction de la température  $M_B(T)$  a été enregistrée en protocole ZFCW et FCW en champ très faible  $B=5\text{mT}$  (de manière à limiter l'influence du substrat diamagnétique). D'autre part, puisque l'obtention d'EMC important est favorisée par l'existence d'aimantation élevée, nous avons systématiquement travaillé avec  $B$  dans le plan du film (Fig.5.3-1), i.e. suivant l'axe de facile aimantation.

Lorsque la température décroît, on peut observer (Fig.5.3-1) une rapide augmentation de l'aimantation vers 325 K qui est attribuable à la  $T_C$  de la couche de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Cette  $T_C$  se situe à plus basse température que celle habituelle pour la même composition dans le « bulk » ( $\approx 370\text{K}$ ) [DAI07], un phénomène lié aux effets de confinement 2D provoqués par cette structure super-réseau [PAD06] [ZIE10].

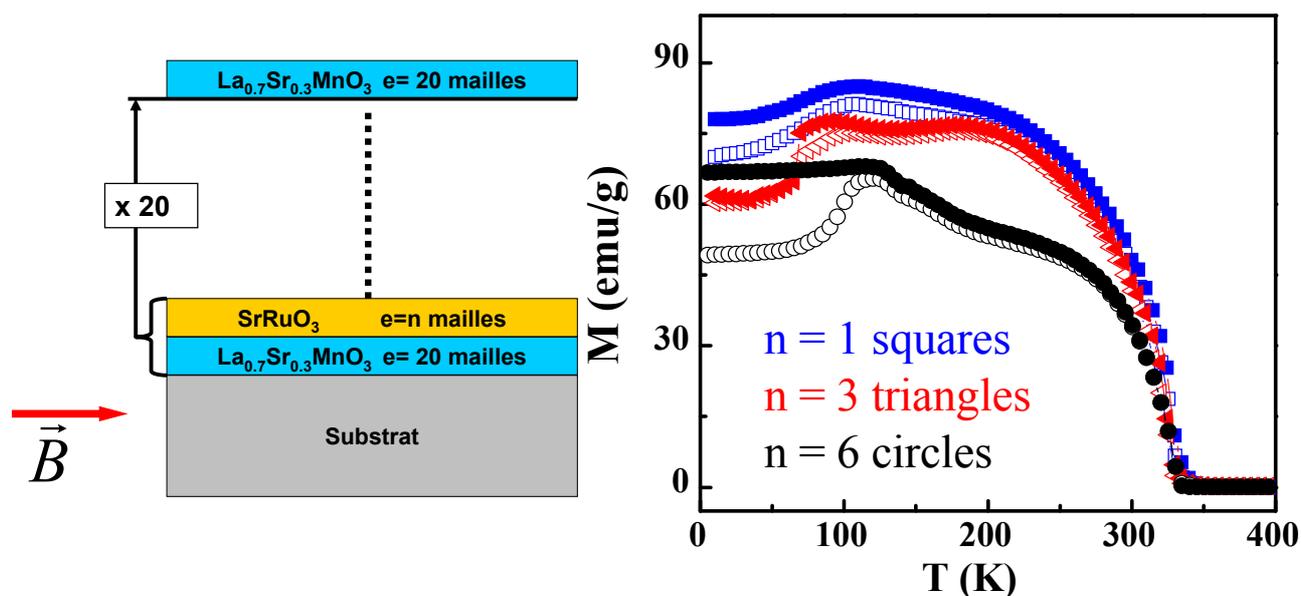


Fig.5.3-1  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(\text{SrRuO}_3)_n$ : A gauche : Schéma du film avec  $e$  l'épaisseur en nombre de maille. A droite :  $M_B(T)$  (ZFCW : symboles creux) (FCC : symboles pleins)

Vers 325 K, l'absence d'hystérésis entre ZFCW et FCC confirme la nature TSO de la  $T_C$  du manganite. Il peut être noté sur ces  $M_B(T)$  sous 50 Oe que les aimantations juste en dessous de la  $T_C$  du manganite, typiquement vers 200 K (au-dessus de la  $T_C$  du  $\text{SrRuO}_3$ ) sont bien plus élevées que celles habituellement rencontrées dans les bulk de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $\approx 9 \text{ emu.g}^{-1}$  pour 100 Oe) [DAI07]. On peut aussi remarquer que dans le cas du super-réseau, la transition semble plus large –se déroule sur une gamme de température plus importante–, ce qui serait dû à un plus grand désordre nanostructural dans ces films que dans le bulk [REC09].

Vers 150 K, à la  $T_C$  supposée du  $\text{SrRuO}_3$  – comme en témoigne l'augmentation de l'aimantation bien plus marquée dans le cas  $n=6$  – le même recouvrement ZFCW/FCC est visible ce qui est là aussi conforme au caractère second ordre de cette  $T_C$  [ZHA08]. Cependant, la situation semble bien moins claire pour  $n < 6$ .

A plus basse température, typiquement en dessous de 100 K, le comportement est encore plus complexe. Dans les trois cas, on observe clairement une chute d'aimantation, mais celle-ci pourrait impliquer deux phénomènes très différents. Tout d'abord, un couplage antiferromagnétique entre les couches de manganite et de ruthénate a été rapporté [PAD06], [ZIE10]. Celui-ci se manifesterait par une diminution d'aimantation à basse température, ce qui semble être observé pour  $n=1$  et  $n=3$ , autant en ZFCW que FCC. Cependant, pour  $n=6$  on observe nettement une forte variation d'aimantation à 100 K sur la courbe ZFCW alors que la courbe FCC est très « plate ». Dans ce dernier cas (riche en ruthénate, la fraction massique de  $\text{SrRuO}_3$  est de 22%), ce comportement est extrêmement proche de ce qui est observé sur un  $\text{SrRuO}_3$  « bulk » et attribué à un effet du champ coercitif.

### 5.3.4 Variation d'aimantation du $n=6$ vers 100 K

A ce comportement autour de 100 K du  $n=6$ , on peut associer une évolution surprenante des  $M_T(B)$  (Fig.5.3-2).

En particulier, on observe une variation d'aimantation d'en moyenne  $20 \text{ emu.g}^{-1}$  (moyenne entre 50 et 100 K) autour d'un champ de « transition » qui se décale vers les bas champs lorsque la température augmente (insert Fig.5.3-2).

Ce phénomène conduit à un  $\Delta S$  positif pour des  $\Delta B$  faibles ( $+0.06 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\Delta B=+0.05\text{T}$  Fig.5.3-3) qui tend à être masqué pour des variations de champs plus intenses.

Concernant l'origine de cette anomalie, il faut noter qu'elle n'est peut-être pas uniquement liée à l'évolution du champ coercitif dans le  $\text{SrRuO}_3$ . En effet, l'amplitude du  $\Delta M$  s'il était lié uniquement au  $\text{SrRuO}_3$  serait d'environ 22% de  $M_{\text{sat}}$  ( $\approx 1.6 \mu_B/\text{f.u.}$ ) du  $\text{SrRuO}_3$ , c'est à dire  $0.35 \mu_B/\text{f.u.}$  soit environ  $9 \text{ emu.g}^{-1}$ .

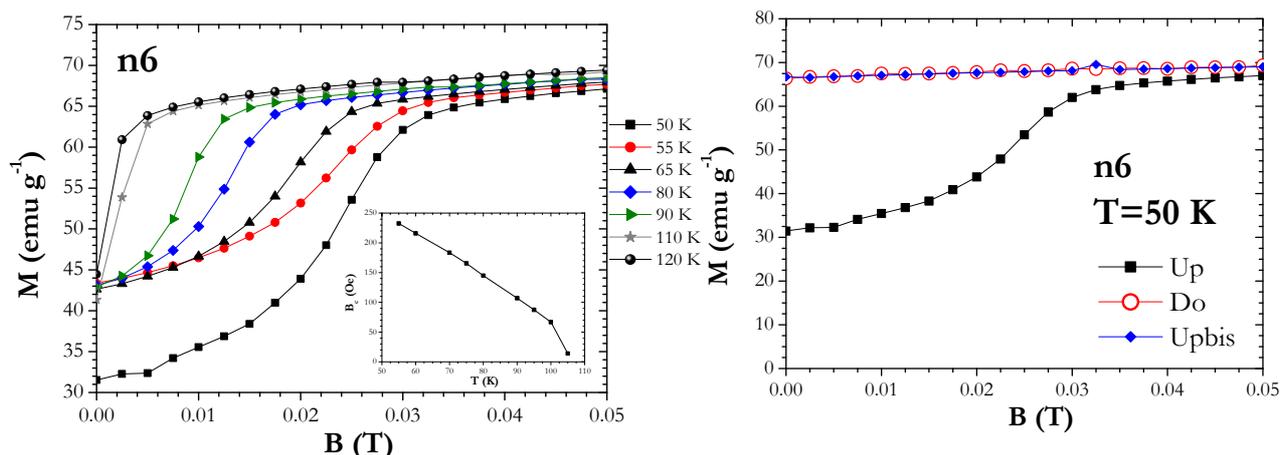


Fig5.3-2  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(\text{SrRuO}_3)_6$  : A gauche :  $M_T(B)$  Up, avec insert  $B_c(T)$  (critère max pente anomalie). A droite : cycle

Or le  $\Delta M$  observé semble plus élevé, ce qui indiquerait une certaine participation de la couche de manganite à ce phénomène. Il pourrait alors être la combinaison des effets de champ coercitif et de couplage AF entre couches.

Quelle qu'en soit l'origine, du point de vue magnétocalorique, l'enregistrement de cycles en champ Do et Upbis montre que cette anomalie –ce  $\Delta M$ - n'est pas reproductible (Fig.5.3-3). Ainsi le  $\Delta S$  positif observé au bas champ n'est pas de l'EMC dans un sens « réfrigération magnétique ».

### 5.3.5 EMC à la $T_C$ du $\text{SrRuO}_3$

A plus hautes températures, on s'attend à trouver un EMC normal lié à la  $T_C$  de  $\text{SrRuO}_3$ . Le film mince qui présentera l'EMC le plus significatif sera celui qui incorpore le plus de  $\text{SrRuO}_3$ , donc le n6. Une série de  $M_T(B)$  après ZFC (Up) a été enregistrée (Fig.5.3-2), et doublée de branches Do et Upbis à quelques températures significatives.

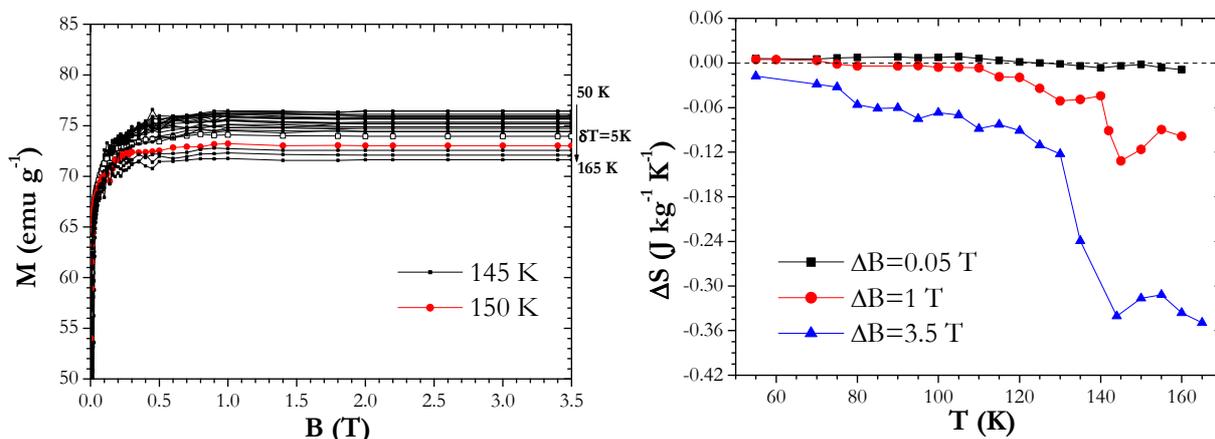


Fig.5.3-3  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(\text{SrRuO}_3)_6$  A gauche:  $M_T(B)$  Up. A droite :  $\Delta S(T)$  par Maxwell sur  $M_T(B)$  Up.

### 5.3 Cas des Super-réseaux : $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$

Sur le panel de  $M_T(B)$  (Fig.5.3-3), les courbes ont globalement l'allure d'un ferromagnétique, mais elles sont légèrement « bruyantes », les films minces n'étant pas la mise en forme idéale pour de telles études magnétiques. Autour de cette  $T_C$ , la reproductibilité Up/Do/Upbis a été vérifiée (non représentée) et permet l'utilisation de l'équation de Maxwell (à  $T > 130$  K). Les courbes  $\Delta S(T)$  obtenues montrent une anomalie vers 145 K proche de la  $T_C$  du  $\text{SrRuO}_3$  (Fig.5.3-3).

Ce maximum de  $\Delta S$  a une intensité de  $-0.12$  et  $-0.35 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour respectivement  $\Delta B = 1$  et  $3.5$  T. En comparaison, les maxima de  $\Delta S$  du  $\text{SrRuO}_3$  « bulk » sont de  $-0.4$  et  $-2.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour ces mêmes champs [ZHA08]. Si l'on ne considère que 22% de ces valeurs, on obtient des  $\Delta S$  de  $-0.09$  et  $-0.5$  pour 1 et 3.5 T qui sont (grossièrement) compatibles avec les valeurs que nous observons. Ainsi, **l'intégration d'une fraction de  $\text{SrRuO}_3$  dans un super-réseau ne semble pas en modifier les propriétés magnétocaloriques intrinsèques** (à nos incertitudes expérimentales près qui sont rappelons-le très élevées).

#### 5.3.6 EMC à la $T_C$ du $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Ces super-réseaux étant majoritairement composés de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , c'est bien évidemment à la  $T_C$  de celui-ci que l'EMC le plus significatif est attendu. Ce dernier a été déterminé à partir d'une série de courbe  $M_T(B)$  Up, complétée par des enregistrements\_Do/Upbis à quelques températures (Fig.5.3-4).

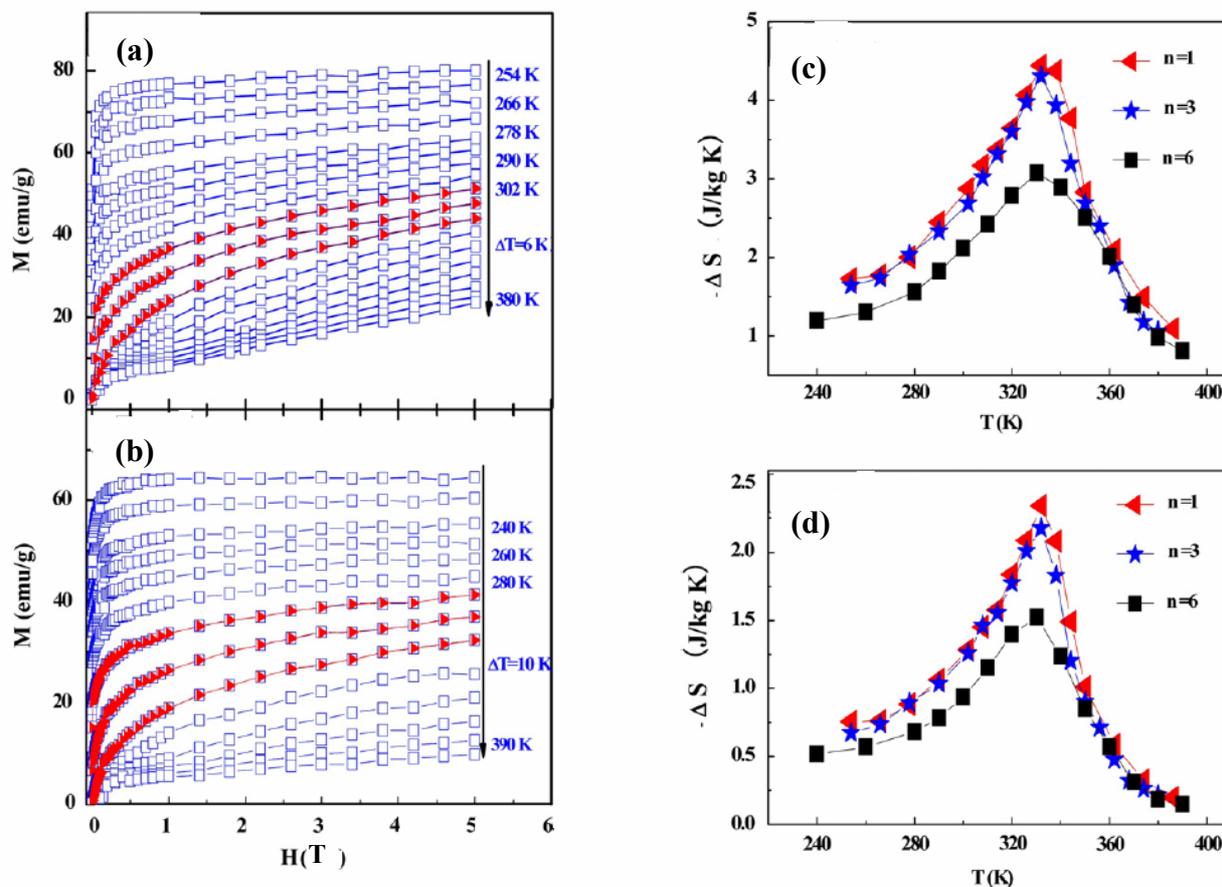


Fig.5.3-4  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(\text{SrRuO}_3)_n$ : (a)  $M_T(B)$  ( $\square$  Up), ( $\blacktriangleright$  Do) du n3. (b)  $M_T(B)$  ( $\square$  Up), ( $\blacktriangleright$  Do) du n6. Notons n1 non représenté, mais il présente les mêmes caractéristiques que celles des panels a et b. (c)  $\Delta S$  par Maxwell sur  $M_T(B)$  Up  $\Delta B=5$ T. (d)  $\Delta S$  par Maxwell sur  $M_T(B)$  Up  $\Delta B=2$ T.

Tout d'abord, l'absence d'hystérésis sur les courbes  $M_T(B)$  confirme le caractère second ordre de cette  $T_c$  (déjà visible sur les  $M_B(T)$ ) et autorise donc l'usage de l'équation de Maxwell dans cette gamme de température. On peut remarquer que les maxima de  $\Delta S$  à 2T et 5T sont obtenus pour le composé contenant le moins de  $\text{SrRuO}_3$  c'est-à-dire n1. On observe une forte diminution des maxima de  $\Delta S$  entre n3 et n6, tandis que la courbe  $\Delta S(T)$  semble s'élargir d'avantage.

Comparées aux  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  « bulk », **les courbes  $\Delta S(T)$  de nos super-réseaux semblent s'étaler sur un plus vaste domaine de température**, même s'il existe une dispersion importante des résultats de la littérature (Tabl.5.3-1). Afin de comparer ces résultats à ceux de la littérature, on peut considérer les maxima de  $\Delta S$  mais aussi le RCP ( $\Delta S \cdot \delta T_{\text{mi-hauteur}}$ ) -où  $\delta T_{\text{mi-hauteur}}$  est la largeur de la courbe  $\Delta S(T)$  à mi-hauteur-. Dans le tableau, ces comparaisons sont réalisées pour  $\Delta B=2T$  (un champ typique « RM »). On observe que les  $\delta T_{\text{mi-hauteur}}$  des super-réseaux sont très nettement supérieurs à ceux des « bulk ». Par contre, concernant les maxima de  $\Delta S$ , il n'est pas possible d'observer une tendance franche.

Matériau	$T_c$	$\Delta S$ maxi	$\delta T_{\text{mi-hauteur}}$	RCP	Ratio de manganite	$\Delta S$ (normalisé)	M ( $T_c, 2T$ )	Ref.
Unités	K	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	K	$\text{J kg}^{-1}$	%	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{emu g}^{-1}$	
N1	325	2.3	53	125	93.5	2.5	42	
N3	325	2.2	54	119	87.6	2.5	42	
N6	325	1.5	66	100	77.9	2.0	34	
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	365	2.66	26	69			34	DAI07
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	374	1.78	43	77				KAL09
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	370	1.27	23	29				BEJ07
$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	370	2.02	40	80			33	XU02

Tabl.5.3-1 : Comparaison de quelques paramètres de quelques manganites proches pour  $\Delta B=2T$ .

Pour comparer ces  $\Delta S$ , il peut être intéressant de considérer aussi les  $\Delta S$  « normalisés », c'est-à-dire calculés uniquement pour la masse de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  présente dans chaque film. Les densités des deux constituants étant proches, on peut considérer que les fractions massiques et volumiques sont les mêmes, ce qui mène à un « ratio de manganite ( $r$ ) » pour chaque film. Ainsi le  $\Delta S$  normalisé peut s'approximer par  $\Delta S_{\text{norm}} \approx \Delta S / r$  (Tabl.5.3-1). En procédant ainsi, on constate que le  $\Delta S$  normalisé des n1 et 3 est comparable à la valeur la plus forte rapportée pour le manganite bulk. Par contre, ce  $\Delta S$  normalisé décroît fortement au passage de n3 à n6, ce qui indiquerait que le  $\text{SrRuO}_3$  (au travers de l'épaisseur des interfaces) a quand même une certaine influence sur la réponse magnétique du manganite.

Au final, on peut résumer la situation de l'EMC des super-réseaux de la façon la suivante : les  $\Delta S$  maxima sont proches de ceux du bulk, mais comme les  $\delta T_{\text{mi-hauteur}}$  sont plus importants, les RCP sont plus élevés.

Alors qu'une augmentation de  $\delta T_{\text{mi-hauteur}}$  est classique dans les films, il est surprenant que les  $\Delta S$  max ne soient pas affectés.

► Le désordre nanostructural provoque un élargissement de la transition au passage Bulk vers super-réseaux ce qui augmente le  $\delta T_{\text{mi-hauteur}}$ . Mais un tel élargissement (par désordre nanostructural, effet de dilution...) s'accompagne généralement d'une diminution du  $\Delta S$  maximum, ce qui n'est pas le cas ici.

► En réalité, un second phénomène est nécessaire pour maintenir des  $\Delta S$  maxima élevés. Celui-ci serait lié à une autre spécificité de ces films qui est une aimantation supérieure de la couche de manganite en comparaison de l'aimantation habituelle du bulk [PAD06] [ZIE10]. En effet dans une vision simpliste, plus l'aimantation de la phase ferromagnétique est élevée, plus le  $\Delta S$  à la  $T_C$  le sera. Or, on peut constater [Tabl.5.3-1, colonne  $M(T_C, 2T)$ ] que **l'aimantation au niveau de la  $T_C$  sous champ des super-réseaux est supérieure à celles des  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  bulk.**

Cette aimantation plus élevée pourrait résulter d'une possible modification des charges portées par les ions Mn et Ru au niveau des interfaces [PAD06]. Des phénomènes similaires ont été observés dans des matériaux « bulk » [MAR01]. Dans les super-réseaux, il a été suggéré que les interfaces  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  puissent générer un transfert du type  $(\text{Ru}^{4+}, \text{Mn}^{4+})$  vers  $(\text{Ru}^{5+}, \text{Mn}^{3+})$ . Dans une vision localisée, cela se traduirait par un gain d'aimantation, puisque pour un couple Ru/Mn le passage :  $\{4d^4(\text{L.S.}) + 3d^3\} \rightarrow \{4d^3 + 3d^4(\text{H.S.})\}$  correspond à  $\{s=1 + s=3/2\} \rightarrow \{s=3/2 + s=2\}$  soit une augmentation de  $2\mu_B$ .

## 5.3.6 Conclusion et perspectives

► Sur un plan fondamental, le cas des super-réseaux  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(\text{SrRuO}_3)_n$  a permis de mettre en jeu des phénomènes originaux pour l'EMC, tels que les effets d'un confinement 2D, ainsi qu'un possible effet d'interface sur les valeurs d'aimantations.

► Sur le plan des performances, le résultat le plus intéressant est observé à la  $T_C$  des couches  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , où on observe un EMC ayant un RCP supérieur à celui caractéristique de ce composé en bulk.

Cependant il ne faut pas perdre de vue que cet accroissement du RCP est proche de l'incertitude expérimentale. En outre, l'applicabilité des films minces en RM est problématique pour au moins deux grandes raisons : (i) la faible quantité de matériau sur un film limite sa « capacité à imposer sa température à son environnement » (par ex : refroidir une couche d'eau) et (ii) le substrat nécessaire à la fabrication de ces films aura un rôle de volume mort dans un dispositif RM.

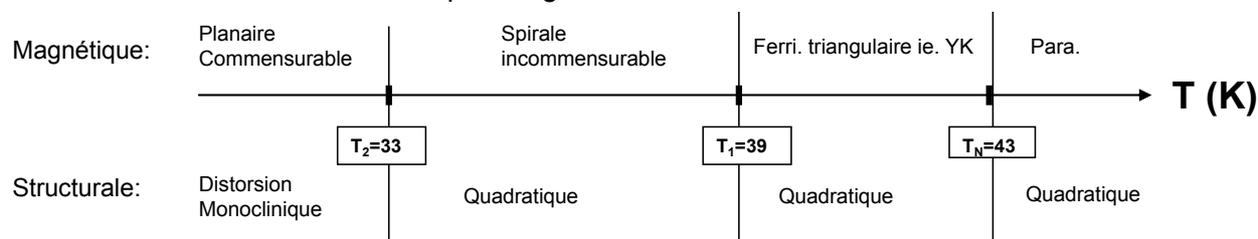
Au final, bien que le potentiel applicatif des super-réseaux (et des films minces en général) dans la RM reste encore très obscur, ces systèmes présentent souvent **des propriétés magnétiques originales qui peuvent être intéressantes sur le plan des études fondamentales de l'EMC.**

## 5.4 Un exemple de spinelle : $Mn_3O_4$

### 5.4.1 Introduction

Les premières études magnétiques sur l'Hausmanite  $Mn_3O_4$  remontent aux années 60. Ce composé, réalisant -en refroidissement- une transition de cubique à quadratique ( $c/a \approx 1.16$ ) vers 1445 K, est rapidement apparu comme un exemple typique des spinelles quadratiques [MEN62], [DWI60], [JEN74]. L'Hausmanite appartient à la classe des spinelles normales  $AB_2O_4$ , avec les  $Mn^{2+}$  sur les sites tétraédriques A et les  $Mn^{3+}$  sur les sites octaédriques B. En dessous de sa  $T_N$  à 42 K, une succession de transitions montre la mise en ordre magnétique complexe de ce composé. Bien que le  $Mn_3O_4$  ait été étudié depuis longtemps, sa structure magnétique est toujours le sujet d'intenses recherches [TAC07], [SUZ08], [KIM10].

► A l'heure actuelle, le scénario le plus largement admis est le suivant :



1- A 42 K, se déroule la transition de l'état paramagnétique vers un ferrimagnétisme non-colinéaire de type Yafet-Kittel [YAF52]. Il s'agit d'une structure triangulaire dans laquelle les  $Mn^{2+}$  s'ordonnent ferromagnétiquement dans la direction  $[110]$  (description cubique) tandis que les  $Mn^{3+}$  se disposent symétriquement autour de  $[-1 -1 0]$ , le moment résultant étant alors orienté antiparallèlement à celui du  $Mn^{2+}$ .

2- Vers  $T_1 \approx 39$  K, cette structure planaire dans le plan  $(1 -1 0)$  évolue vers une spirale ferrimagnétique du fait d'une distribution conique des  $Mn^{3+}$  autour de  $[110]$  (En dessous de cette température les mailles magnétique et chimique n'ont plus la même périodicité).

3- Enfin à  $T_2 \approx 33$  K, il y a un retour à une structure planaire. Tandis que les  $Mn^{2+}$  sont toujours alignés ferromagnétiquement suivant  $[110]$ , les  $Mn^{3+}$  se répartissent de part et d'autre de  $[-1 -1 0]$  avec un angle d'environ  $69^\circ$ . Récemment, il a été rapporté que cette transition magnétique s'accompagne d'une distorsion structurale de quadratique vers monoclinique [KIM10].

► L'intérêt d'une étude EMC de ce  $Mn_3O_4$  est double. Tout d'abord, d'un point de vue fondamental, c'est l'occasion d'étudier, dans un même composé, l'EMC associé à différents types de transitions. Et d'un point de vue performance, l'existence d'une telle série de transitions est aussi intéressante car susceptible d'étendre la gamme de température présentant un EMC significatif.

La Fig.5.4-1 montre une  $M_B(T)$  réalisée sur notre composé (Fig.5.4-1) en chauffant (FCW), sous champ faible, et avec une importante résolution en température. Si la  $T_N$  est directement visible et est localisée en accord avec la littérature, les signatures aux températures  $T_1$  et  $T_2$  ne sont que très légères.

## 5.4 Un exemple de spinelle $Mn_3O_4$

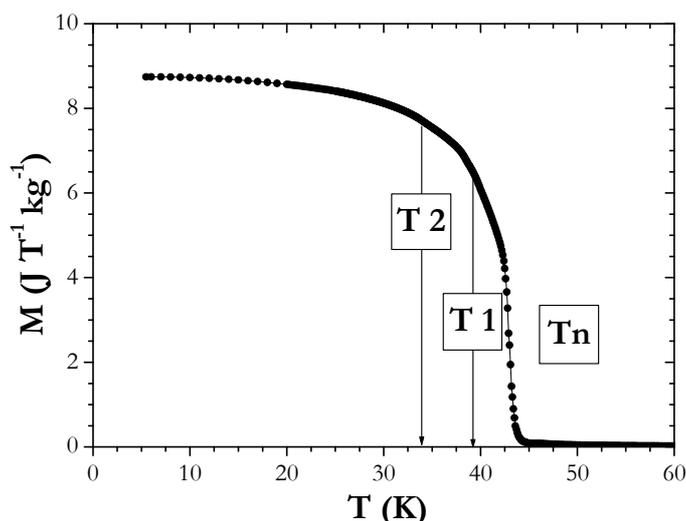


Fig.5.4-1  $Mn_3O_4$  :  $M_B(T)$  (FCW) sous 50 Oe, les cadres indiquent les transitions décrites à la page précédente.

### 5.4.2 EMC par aimantation

Afin de déterminer l'EMC par l'emploi de l'équation de Maxwell, une série d'aimantation isotherme  $M_T(B)$  Up a été enregistrée avec une incrémentation en température de  $\delta T=2K$  dans la zone des transitions.

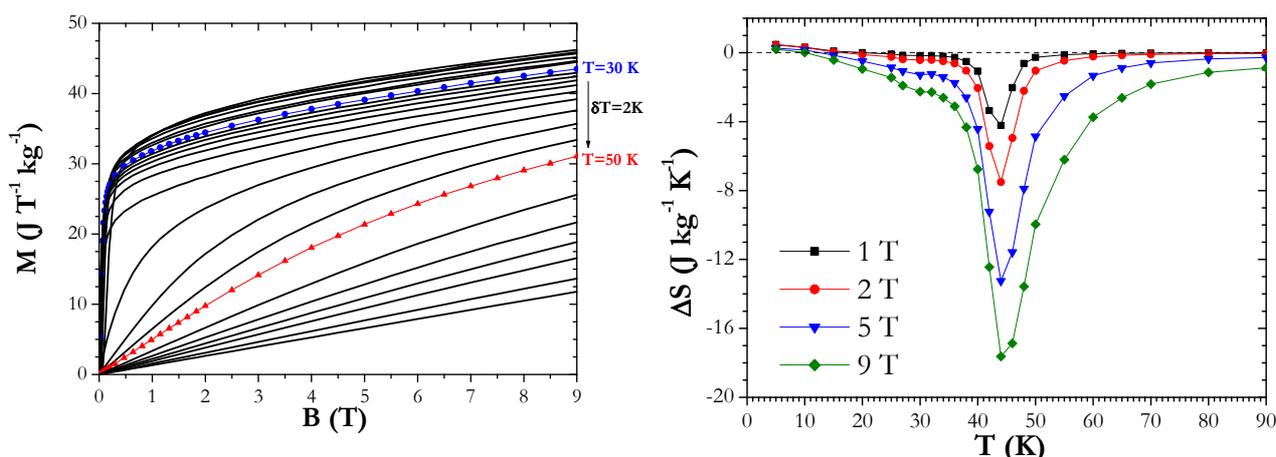


Fig.5.4-2  $Mn_3O_4$  : A gauche :  $M_T(B)$  Up. A droite :  $\Delta S(T)$  par Maxwell sur ce panel de courbes

On peut remarquer sur la série de  $M_T(B)$  (Fig.5.4-2) que l'évolution en température la plus nette est située entre 40 et 50 K c'est-à-dire à la  $T_N$ . Cela se traduit sur la courbe  $\Delta S(T)$  par un pic étroit centré à 44K atteignant des valeurs de  $-7.5$  et  $-17.7 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour des  $\Delta B$  de 2 et 9T.

Si l'aile haute température de cette courbe de  $\Delta S(T)$  présente un comportement classique – un retour vers 0 s'étalant sous des B fort- , l'aile basse température est plus surprenante. A partir de 20 K apparaît une anomalie qui se propage jusqu'à donner un EMC inverse  $\Delta S > 0$  en dessous de 10 K. Ce genre de comportement –un EMC positif aux basses températures dans un composé ferri ou ferromagnétique- n'est pas sans rappeler le cas du super-réseau  $n=6$  de la partie précédente et incite à vérifier les conditions d'application de l'équation de Maxwell. Rappelons que l'équation de Maxwell ne peut être appliquée que sur des courbes reflétant un comportement réversible, donc a minima lorsque les valeurs d'aimantation Up/Do/Upbis sont raisonnablement proches et montrent la même évolution en champ.

Des cycles Up/Do/Upbis ont été réalisés sur tout la gamme de température. Pour  $T > 30$  K (Fig.5.4-3 droite), la réversibilité Up/Do valide la détermination par Maxwell sur les branches Up. Dans la gamme des basses températures  $5 < T < 30$  K, il peut être distingué un déplacement des courbes Up vers des champs plus élevés lorsque la température décroît, un comportement qui n'est pas observable sur les courbes Do (Fig.5.4-3 gauche). Cette évolution de la courbe de première aimantation (Up) est très probablement due à la dépendance en température du champ coercitif [DWI60]. Ainsi la courbe  $\Delta S(T)$  déduites des  $M_T(B)$  Up par la relation de Maxwell (Fig.5.4-2) ne reflète le « vrai » EMC qu'au-dessus de 30 K.

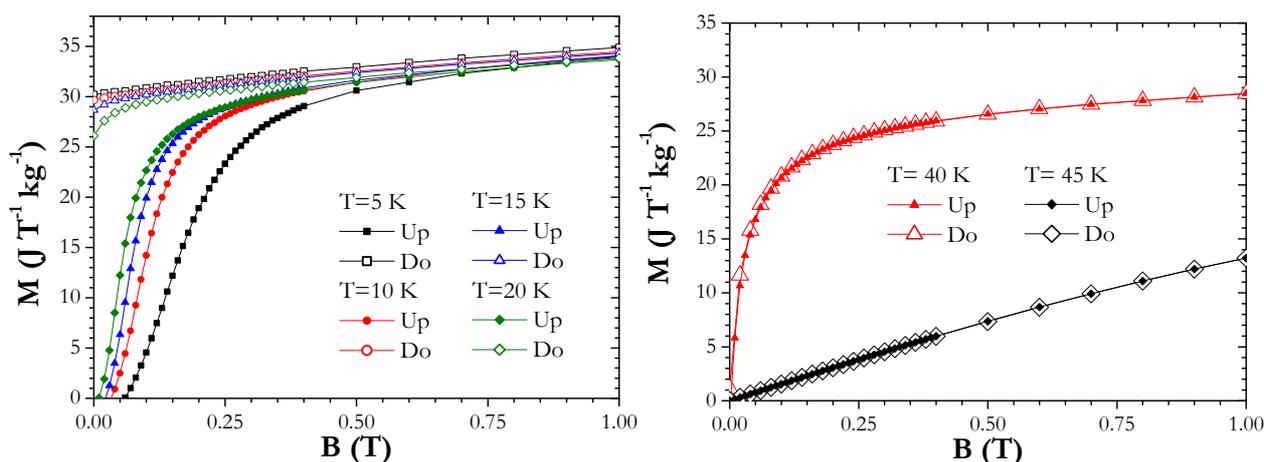


Fig.5.4-3  $Mn_3O_4$  : A gauche : Cycles  $M_T(B)$  aux basses températures. A droite : Cycles  $M_T(B)$  autour de  $T_N$ .

D'autre part, nous avons observé une très bonne superposition des courbes Do et Upbis sur toute la gamme de température (même au niveau de la TPO à  $T_2$ ).

Pour  $T < 30$  K, le  $\Delta S$  calculé à partir des courbes Do montre un retour progressif à zéro sans changement de signe en accord avec les  $M_T(B)$  de la Fig.5.4-3 (gauche).

Pour  $T > 30$  K, la courbe  $\Delta S(T)$  issue de la série Do (qui est celle reflétant le mieux l'EMC de  $Mn_3O_4$ ) est évidemment superposée à celle issue de Up, montrée en Fig.5.4-2 (droite). Notons que d'éventuelles contributions de la part des transitions secondaires ( $T_1$  et  $T_2$ ) ne peuvent pas être discernées sur cette courbe.

### 5.4.3 EMC par calorimétrie

La capacité calorifique de ce  $Mn_3O_4$  a été enregistrée sous  $B = 0, 1$  et  $2T$  entre 2 et 100 K, d'abord par la méthode QD standard, puis des SPM ont été réalisées autour de chaque transition et enfin les deux types de données ont été combinés.

En champ nul, on peut constater (Fig.5.4-4) que les trois transitions précédemment décrites sont observables et leurs positions  $T_N = 42.75$  K,  $T_1 = 39.75$  K et  $T_2 = 34.25$  K sont en accord avec celles de la littérature [SRI83], [TAC07], [SUZ08], [KIM10]. On peut cependant observer **une petite anomalie supplémentaire, appelée par la suite  $T^*$ , vers 38K**. Son existence et son éventuelle origine seront détaillées dans le chapitre suivant.

A l'application du champ (Fig.5.4-4), l'évolution la plus significative des  $C(T)$  se situe à la  $T_N$ . Les pics secondaires à  $T_1, T^*, T_2$  semblent eux moins affectés, ce qui laisse présager des contributions limitées en terme d'EMC.

## 5.4 Un exemple de spinelle $Mn_3O_4$

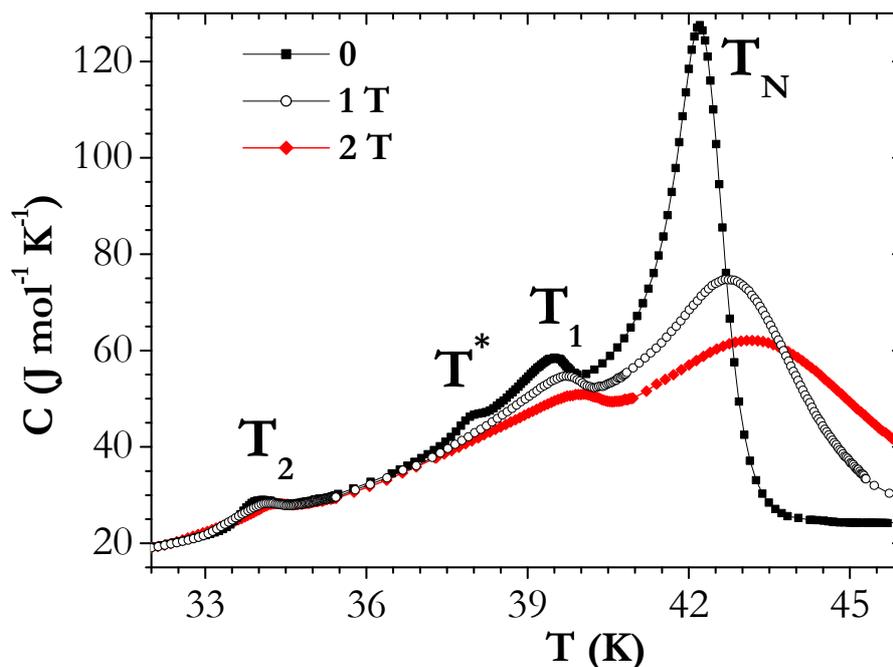


Fig.5.4-4  $Mn_3O_4$  :  $C_B(T)$  en chauffant, combinaison de QD et de SPM.

Effectivement, sur la courbe calculée par calorimétrie  $\Delta S(T)$  pour  $\Delta B=2T$  (Fig.5.4-5 gauche), les effets en  $\Delta S$  de ces transitions secondaires ne sont pas directement discernables.

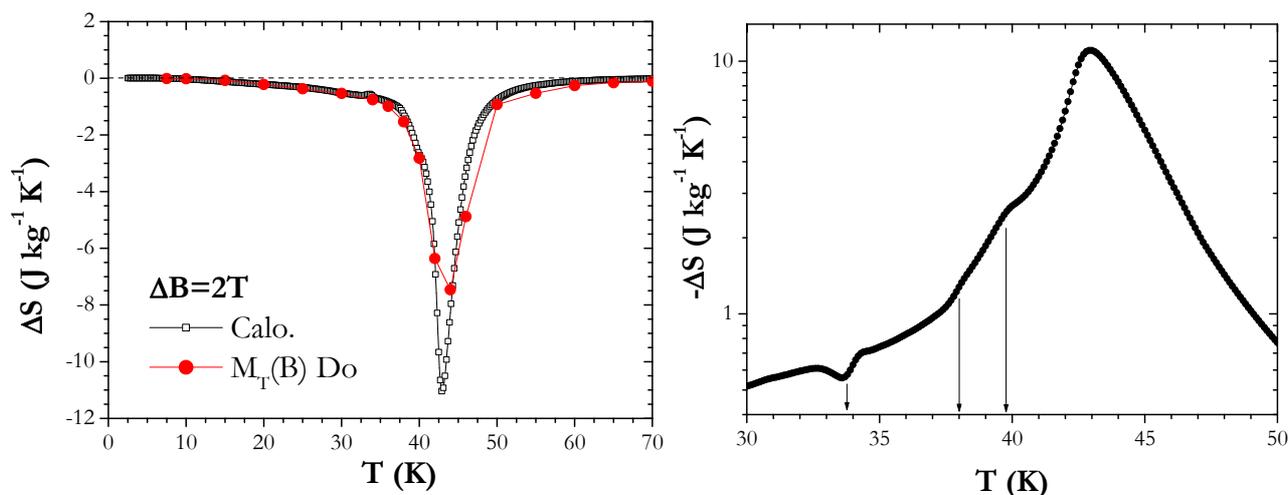


Fig.5.4-5  $Mn_3O_4$  : A gauche :  $\Delta S(T)$   $\Delta B=2T$  calorimétrique et magnétique. A droite :  $-\Delta S(T)$  calorimétrique échelle log.

Notons d'abord que, si l'on compare les méthodes magnétiques et calorimétriques (Fig.5.4-5 gauche), le  $\Delta S$  calorimétrique présente un EMC quasi-nul aux basses températures qui s'accorde avec le  $\Delta S$  Do, confirmant la nature erronée du  $\Delta S > 0$  calculé sur les  $M_T(B)$  Up.

Par ailleurs, on observe une différence sur la hauteur du maximum de  $\Delta S$  entre la méthode magnétique ( $-7.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et calorimétrique ( $-11.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). En fait, ce type d'écart entre ces méthodes est attribuable à un effet de résolution en température. Dans le cas calorimétrique le pic de  $\Delta S$  est bien défini, tandis que dans le cas aimantation la valeur de  $\Delta S$  n'est qu'une moyenne sur l'incrément en températures  $\delta T$  des  $M_T(B)$ . Tout comme il l'a été fait dans le Chap.3 dans le cas 1T, il est possible de vérifier pour 2T que  $\int_{44-\delta T}^{44+\delta T} \Delta S_{calo}(T) dT / 2\delta T$  qui vaut  $-7.44 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , est compatible avec la valeur d'aimantation.

Une importante résolution en température favorise aussi la détection de fines irrégularités des courbes  $\Delta S(T)$ . En effet, à l'aide d'un agrandissement en échelle logarithmique sur ce  $\Delta S$  calorimétrique (Fig.5.4-5 droite), de petites anomalies sont observées aux niveaux des transitions secondaires. Il faut tout d'abord noter que  $T_1$  et  $T^*$  se manifestent par une épaulement allant dans le sens d'un accroissement de la courbe  $|\Delta S(T)|$ , alors qu'au contraire  $T_2$  se manifeste par une réduction de l'EMC. Ces comportements correspondent à des différences dans l'évolution en champ de ces transitions sur les  $C(T)$  (Fig.5.4-6).

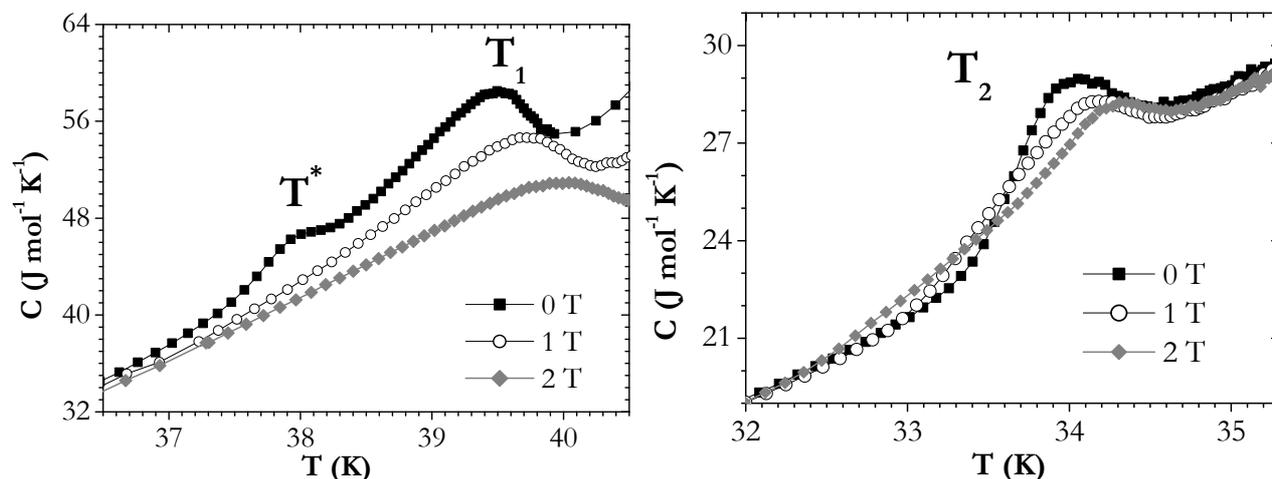


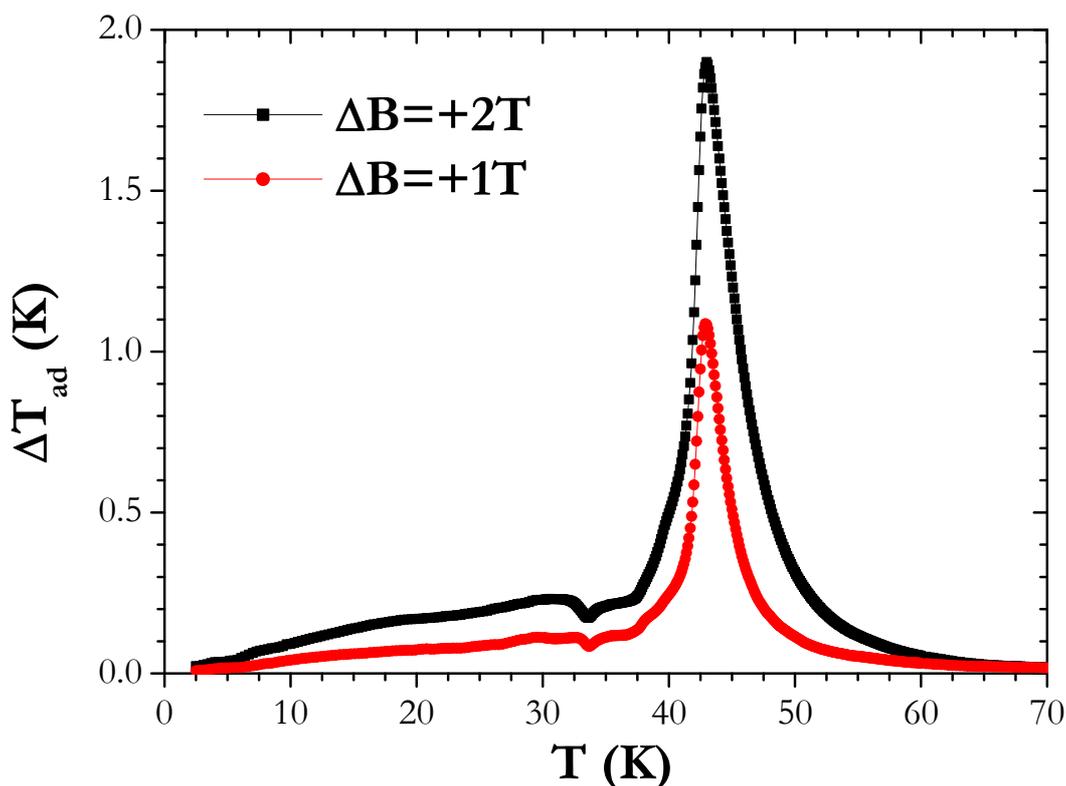
Fig.5.4-6  $Mn_3O_4$   $C_B(T)$  par SPM (branche « Warm ») : A gauche : autour de  $T_1$  et  $T^*$ . A droite : vers  $T_2$ .

► Autour de  $T_1$ , l'anomalie de  $C$  s'étale et est décalée vers les hautes températures par le champ, un comportement proche de celui observé à  $T_N$  et caractéristique de toute mise en ordre avec une aimantation spontanée. A  $T^*$ , on peut constater que l'anomalie de  $C$  a disparu dès 1 T. Ces deux évolutions induisent chacune un EMC normal ( $-\Delta S > 0$ ) qui vient renforcer localement le  $\Delta S$  de la  $T_N$  (de même signe).

► Autour de  $T_2$ , l'évolution en champ de l'anomalie de  $C$  est plus complexe. Le pic de  $C$  sous champ semble débuter à plus basse température ( $T_i=32.5$  K sous 2 T alors que  $T_i=33.0$  K sous 0T), tandis que le maximum suit une évolution opposée et se décale vers les hautes températures. Le croisement entre les courbes  $C(T)$   $B=2$  T et 0 T se situe vers 33.6 K. Cette température correspond donc au maximum de la contribution  $\Delta S > 0$  associée à  $T_2$  et se situe au centre de la cuvette observée sur la courbe  $|\Delta S(T)|$  (Fig.5.4-5).

Il peut paraître surprenant que cette transition de premier ordre à  $T_2$  se décale simultanément vers les basses et hautes températures. Ce comportement est lié à la nature de la transition elle-même et sera détaillée dans le chapitre suivant. En termes d'EMC, la hauteur de la cuvette en  $\Delta S(T)$  n'est qu'une petite fraction de la variation d'entropie de la transition  $T_2$ . En intégrant l'anomalie sur les courbes  $C/T(T)$  (en champ nul ou sous champ), la variation d'entropie propre à la transition  $T_2$  (c'est-à-dire le  $\Delta S_{tr}$  induit par la température) est d'environ  $0.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , tandis que la hauteur de la cuvette sur la courbe  $\Delta S(T)$  est d'à peine  $0.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Les courbes  $S(T)$  calculées par méthode calorimétrique permettent aussi de déterminer la variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  (Fig.5.4-7).

Fig.5.4-7  $Mn_3O_4$   $\Delta T_{ad}(T)$  par méthode calorimétrique.

Tout comme en  $\Delta S(T)$ , la principale contribution à l'EMC est le pic proéminent localisé autour de  $T_N$ . Cependant, la cuvette au niveau de  $T_2$  ainsi que l'épaule vers  $T_1$  sont mieux visibles que sur les courbes  $\Delta S(T)$ .

Les maxima de  $\Delta T_{ad}$  respectivement de 1.1 et 1.9 K pour  $\Delta B = 1$  T et 2T sont élevés et confirment que ce  $Mn_3O_4$  peut être considéré comme un candidat potentiel pour de la RM dans cette gamme de température. Cependant, la largeur des courbes  $\Delta S(T)$  et  $\Delta T_{ad}(T)$  reste limitée, ce qui se traduit par des RCP modestes (par exemple  $RCP(2T) = 40 \text{ Jkg}^{-1}$ ) qui sont nettement inférieurs aux intermétalliques dans cette gamme de température [FRU09].

Si l'on considère les meilleurs matériaux magnéto-caloriques rapportés jusqu'à maintenant dans cette gamme de température (famille des phases de Laves [GSC05], [OLI10]), on voit que les performances du  $Mn_3O_4$  se comparent bien avec celles des matériaux basés sur des TSO, mais de meilleurs résultats sont observés pour ceux faisant intervenir une TPO. Par exemple, la meilleure composition, l' $ErCo_2$  ( $T_C = 37$  K) possède un maximum de  $\Delta T_{ad}$  de 3 K pour un  $\Delta B = 2T$  [WAD99], [WAD99b].

## 5.4.4 Conclusion

D'un point de vue performance, le  $Mn_3O_4$  présente un **EMC important au niveau de sa transition ferrimagnétique** ( $T_N = 42.75$  K). Pour un changement de champ de 2T, la valeur maximale au niveau du pic de  $\Delta S$  se situe vers  $-11.0 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ce qui est une performance peu fréquente dans les oxydes -toutes gammes de températures confondues-.

Par rapport aux objectifs initiaux, les transitions secondaires ont effectivement des signatures sur les courbes  $\Delta S(T)$  ou  $\Delta T_{ad}(T)$ . Mais leurs contributions sont trop faibles pour élargir significativement le domaine de température présentant un EMC significatif.

D'un point de vue métrologique, cette étude a illustré deux avantages que présente l'approche calorimétrique par rapport à la méthode magnétique basée sur l'équation de Maxwell. D'une part, cette méthode calorimétrique semble moins sensible à l'apparition d'artefacts, comme le  $\Delta S > 0$  qui a été observé par Maxwell du fait de l'emploi de données magnétiques inappropriées. D'autre part, la méthode calorimétrique permet plus aisément d'atteindre une importante résolution en température, ce qui est souhaitable pour ne pas sous-estimer les maxima de  $\Delta S$  en cas de pic particulièrement étroit.

# 5.5 Séparation de phase et métastabilité : $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$

## 5.5.1 Introduction

### Contexte

Des composés du système  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  avec  $0.4 < x < 0.5$  ont déjà été étudiés avant les années 2000, dans le cadre d'études sur la magnétorésistance colossale et, plus récemment, du point de vue EMC. Le choix d'une nouvelle étude de ces  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  est lié à deux raisons principales :

1) Tout d'abord ce système avec un petit  $\langle r_A \rangle$  et un grand  $\sigma_A^2$  favorise l'existence d'un état de base vitreux, ce qui est un comportement plutôt original en comparaison des manganites ferro-paramagnétique habituels en 2/3-1/3 (Chap.4). Celui-ci mène à des propriétés magnétiques très riches lorsqu'un champ est appliqué, comme en témoigne la complexité des diagrammes de phases de ces composés (Fig.5.5-1) qui, néanmoins, montrent tous l'existence d'une  $T_C$  aux champs forts.

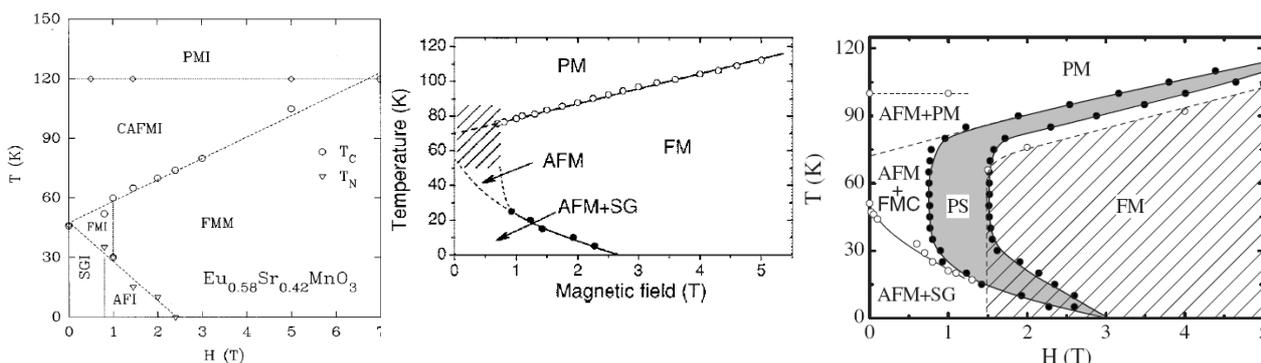


Fig.5.5-1 : Diagrammes de phases de  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  avec  $0.4 < x < 0.5$ , de gauche à droite : ( $x=0.42$  [SUN97]) ( $x=0.45$  [JIA06]) et ( $x=0.45$  [WAN07])

2) Ensuite, le matériau  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  a servi d'exemple caractéristique pour des comparaisons concernant les méthodes de détermination de l'EMC autour d'une TPO. En particulier, il est apparu dans l'étude de G. J. Liu *et al.* [LIU06] une controverse entre la détermination de  $\Delta S$  par Maxwell et par calorimétrie (Fig.5.5-2) liée à l'existence de séparation de phase (PS).

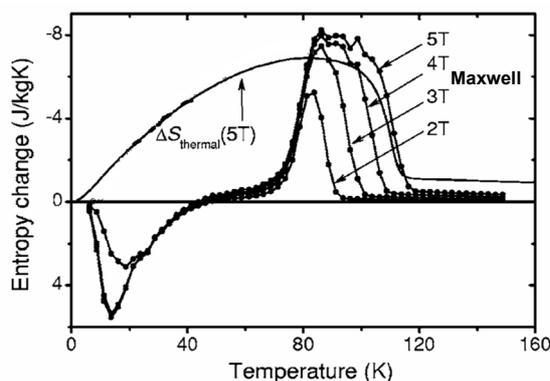


Fig.5.5-2 : EMC du  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  [LIU06].

La prise en compte de la séparation de phase dans le calcul de l'EMC est en fait une problématique très vaste qui englobe aussi la question des « Spikes », ces valeurs extrêmement élevées de  $\Delta S$  lors de l'utilisation de Maxwell sur des données d'aimantation -plus fréquemment rencontrés dans les intermétalliques-.

Lorsque nous avons commencé à travailler sur ce sujet au début 2009, certaines études commençaient à mettre en doute la validité de l'équation de Maxwell autour des TPO avec PS, mais cette approche était encore largement utilisée dans la littérature.

### Choix de la composition

D'après le diagramme de phases de  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , un état de base vitreux se développe dans le domaine  $0.4 < x < 0.5$ , entre des composés ayant un état de base plutôt ferromagnétique et d'autres plutôt antiferromagnétiques [TAD98]. Sur les  $M_B(T)$  de [NAK99] (Fig.5.5-3), on observe que plus  $x$  se rapproche de 0.4, plus l'aimantation de la phase basse température est élevée. Or, des aimantations élevées sont toujours bénéfiques pour l'EMC.

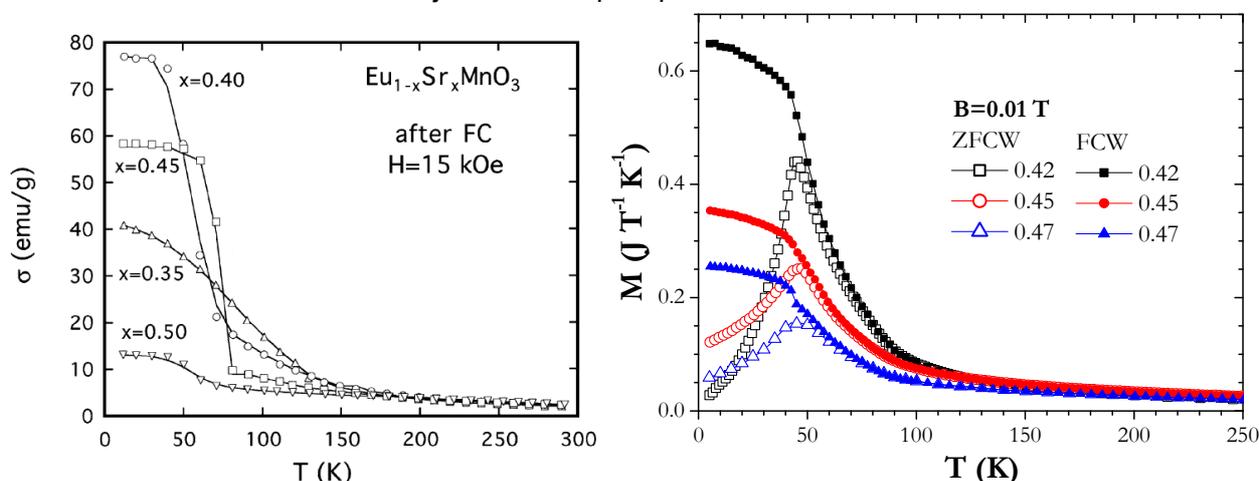


Fig.5.5-3 : A gauche :  $M_B(T)$  de [NAK99]. A droite :  $M_B(T)$  sur notre série de composés  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Sur nos courbes  $M_B(T)$  dans le domaine  $0.4 < x < 0.5$  (Fig.5.5-3), on peut remarquer que le  $x=0.42$  cumule une aimantation importante et un état de base toujours vitreux comme en témoigne l'ouverture ZFCW/FCW. L' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  sera donc étudié. Etant cependant très proche en comportement des composés  $x=0.45$ , nous nous permettrons des comparaisons entre ces deux taux de substitution.

## 5.5.2 Caractérisation du $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$

### Aimantation

L'état de base de ce composé est de type Spin Glass (SG) en dessous de  $T_G \approx 45$  K et présente une « clusterisation » marquée dans l'état paramagnétique (Fig. 5.5-4 A). Cet état de base sera discuté dans le chapitre suivant (§6.1).

Une propriété remarquable de ce composé est la disparition de cet état SG dès la première application d'un champ magnétique suffisamment élevé. Ceci se voit clairement sur les  $M_B(T)$  sous 1T (Fig.5.5-4B), avec un basculement SG  $\rightarrow$  FM vers 25K, conduisant ensuite à des courbes caractéristiques d'une transition FM hystérétique (TPO).

Ce comportement s'observe aussi sur les  $M_T(B)$  pour  $T \leq 40\text{K}$  (Fig.5.5-5) où les courbes Do et Upbis sont superposées et montrent un comportement typique d'un ferromagnétique (FM) simple.

Cette transformation SG→FM se produisant à basses températures dès  $B > 2.5\text{T}$  (Fig.5.5-5), les séries de courbes  $M_B(T)$  sous champs forts (Fig.5.5-4 : C et D pour 5T et 9T) montrent directement le comportement typique d'une transition ferro-paramagnétique TPO, avec un hystérésis diminuant lorsque B augmente. Les courbes  $M_T(B)$  à haute température (Fig. 5.5-5) sont elles aussi caractéristiques d'une transition FM-PM, avec un champ de transition métamagnétique augmentant avec T.

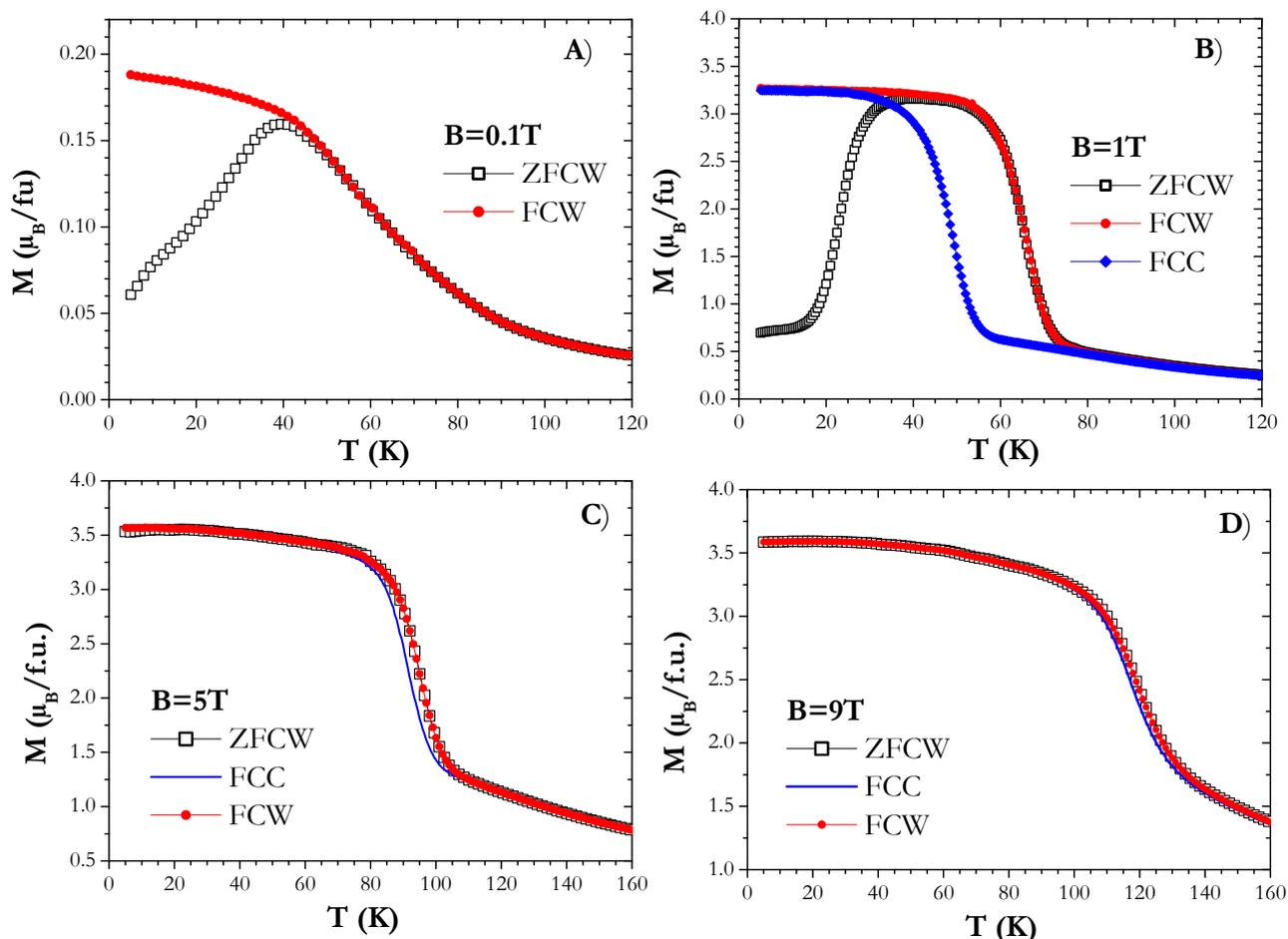


Fig.5.5-4 : Courbes  $M_B(T)$  de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  mesurées suivant 3 procédures

Dans le comportement magnétique très « *history-dependent* » de ce genre de composé, différents types de « non-réversibilité » peuvent être distingués (Annexe 2) : (i) aux basses températures, (i.e.  $T < 40\text{K}$ ) il s'agit d'une irréversibilité totale, (ii) à haute température ( $T > 70\text{K}$ ), la non-réversibilité est juste l'hystérésis provenant de la nature TPO de la  $T_C$  ; (iii) aux températures intermédiaires ( $\sim 45\text{-}65\text{K}$ ), la situation est plus complexe, comme le montre le positionnement des courbes Up, Do et Upbis sur (Fig.5.5-5), et on doit plutôt ici parler d'irréversibilité partielle. En fait, ce comportement est directement l'image du phénomène de séparation de phases : partant de l'état de base (Ground State, noté GS), l'application du champ installe l'état FM, mais celui-ci ne rebascule que partiellement vers GS lorsque le champ est ramené vers zéro. Ainsi l'état champ nul est devenu un état mixte (i.e. avec PS) possédant une fraction volumique ( $x_0$ ) du composé dans l'état ferromagnétique et l'autre ( $1-x_0$ ) dans l'état GS.

Pour l'évaluation d'un EMC « utile » en réfrigération magnétique, il ne faut pas tenir compte des comportements totalement irréversibles (Ann.2), et donc *a priori* rejeter les résultats associés aux séries  $M_T(B)$  Up et  $M_B(T)$  ZFCW.

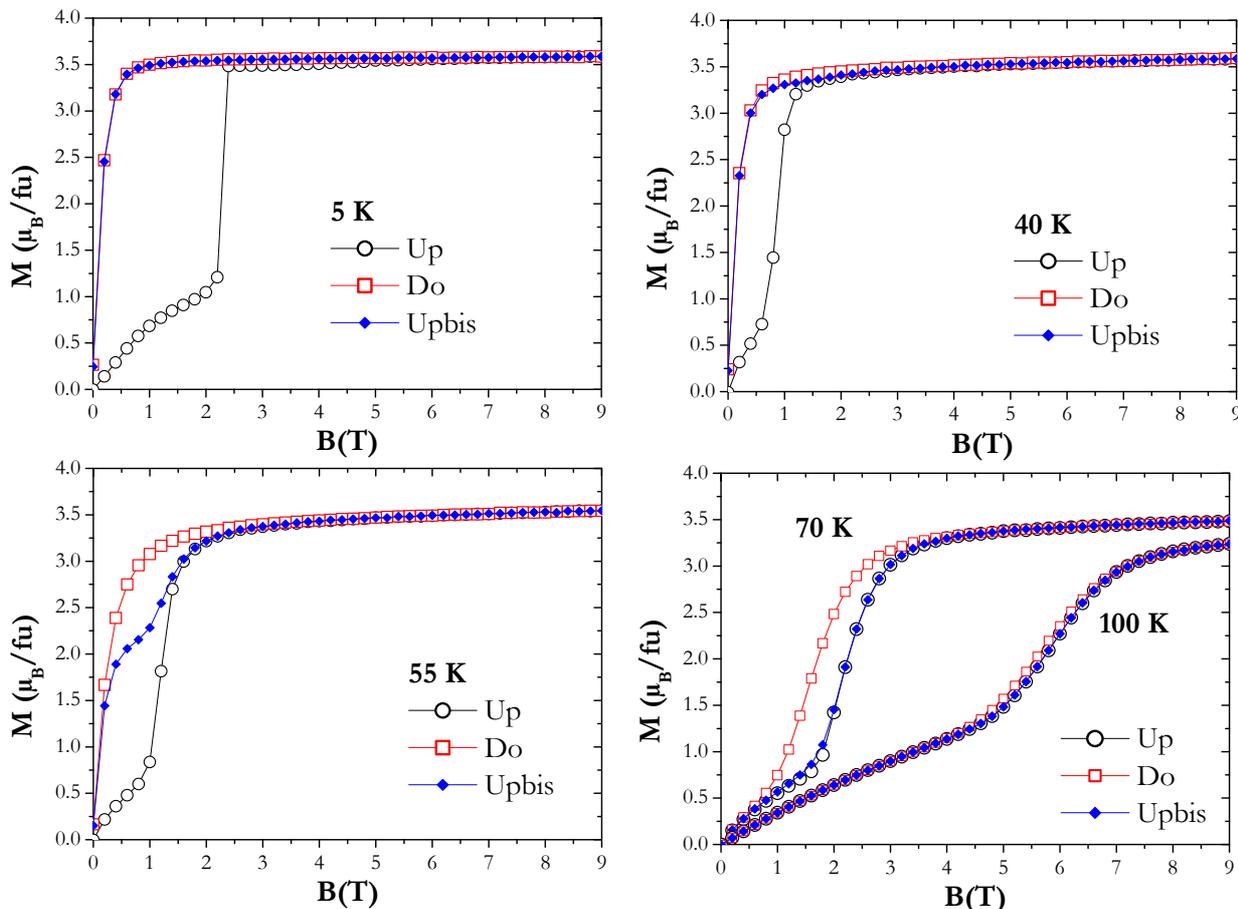


Fig.5.5-5 : Courbes  $M_T(B)$  de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  mesurées suivant 3 procédures  $B_{\text{max}}=9\text{T}$

### Capacité calorifique

Les courbes  $C_B(T)$  (Fig.5.5-6) montrent aussi que l'application du champ magnétique modifie considérablement l'état de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . En champ nul, dans l'état vierge (GS), la courbe  $C(T)$  ne présente aucun pic, et montre juste une bosse aux basses températures qui est attribuable à l'état vitreux (analyse §6.1).

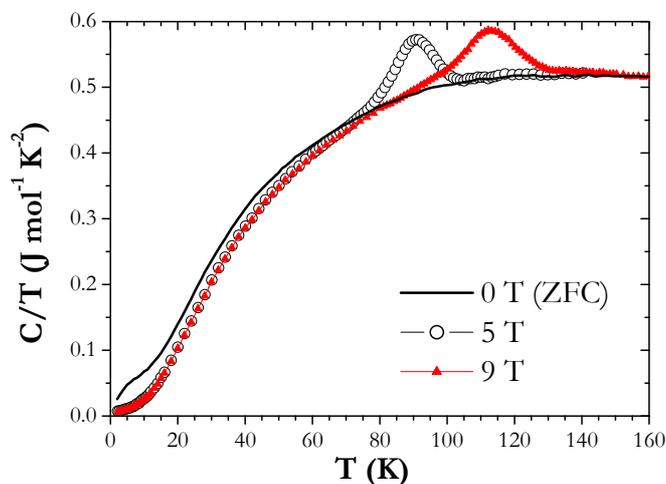


Fig.5.5-6 :  $C(T)$  de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  méthode QD

Par contre, sous des champs suffisamment forts (ici 5T et 9T), on voit apparaître un pic de capacité calorifique (symétrique comme attendu en présence de chaleur latente) correspondant à transition Ferro-Paramagnétique.

Il peut être noté que la position de ces pics est en remarquable accord avec la position des  $T_C$  sur les  $M_B(T)$  (Fig.5.5-4)

### 5.5.3 EMC : Cas des fort champs

L'étude de l'EMC de ce composé sera divisée en deux grandes parties. Dans un premier temps, on considèrera le cas des champs forts ( $B \geq 5T$ ), pour lequel les  $M_B(T)$  montrent un comportement proche de celui d'une « simple » transition ferro-paramagnétique. Le cas des champs faibles ( $B \approx 1T$ ), plus complexe, sera traité dans un second temps.

#### 5.5.3.a Méthodes usuelles

La Fig.5.5-7 montre l'emploi des méthodes « standard » de détermination de  $\Delta S$  sur les séries suivantes :  $M_T(B)$  Upbis ;  $M_T(B)$  Do ;  $M_B(T)$  FCW et  $C_B(T)$ .

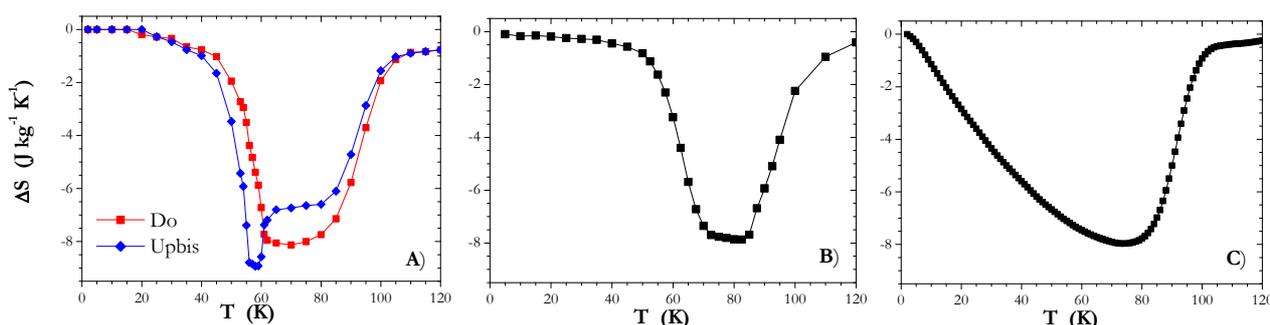


Fig.5.5-7 :  $\Delta S(T)$  de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  pour  $\Delta B=5T$ , obtenues par application des méthodes standards. En (A), utilisation de « Maxwell » sur les séries  $M_T(B)$ . En (B),  $M_B(T)$  FCW par Maxwell. En (c),  $\Delta S$  à partir de mesures de  $C_B(T)$ .

L'élément le plus frappant est l'existence d'une grande disparité. En particulier, on peut noter la présence du fameux effet de « spike » sur Upbis (vers 55K) tandis que, pour la méthode calorimétrique,  $\Delta S(T)$  prend une forme de bosse large ne s'annulant que très progressivement du coté des basses températures, un comportement très différent de l'ensemble des résultats issus des mesures d'aimantation.

Il s'avère que ces deux caractéristiques sont en fait liées à la séparation de phase présente dans ce composé et peuvent être corrigées en suivant les méthodes présentées dans l'Annexe 3.

#### 5.5.3.b Correction du « spike » sur la méthode magnétique

L'existence de ce spike lors de l'analyse des courbes Upbis provient du fait que l'analyse de Maxwell mélange les effets de la transformation de phase (GS vers FM) et ceux de la variation en température de la fraction ferromagnétique en champ nul  $x_0(T)$ .

► Ainsi, la première étape vers l'emploi des corrections (Ann.3) consiste à évaluer ce  $x_0(T)$ . Cette évaluation peut se faire à T donnée sur des mesures magnétiques (Fig.5.5-8) en considérant que l'aimantation au niveau du palier (vers  $B_0 \approx 0.8T$ ) sur les  $M_T(B)$  Upbis est la somme  $M_{Upbis}(B_0) = x_0 M_{FM}(B_0) + (1 - x_0) M_{GS}(B_0)$  des aimantations de chacune des phases, pondérées de leur fraction.

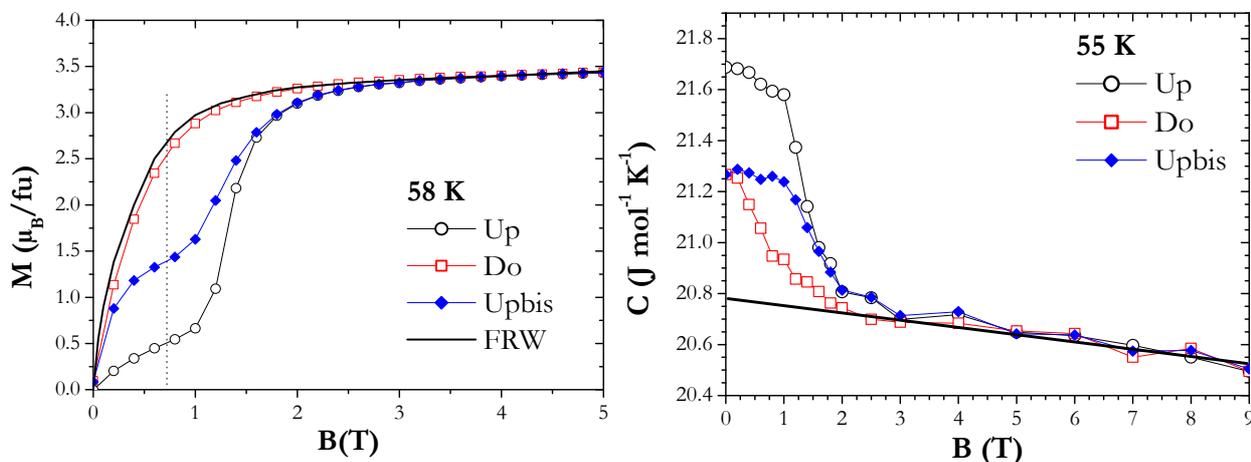


Fig.5.5-8 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . A gauche :  $M_T(B)$  et critères. A droite :  $C_T(B)$  et critères.

La détermination de  $M_{GS}$  peut être réalisée à l'aide des courbes  $M_T(B)$  Up qui ne sont pas entachées de la présence de  $x_0$ . La difficulté principale concerne l'obtention des valeurs d'aimantation  $M_{FM}$ , reflétant une phase « entièrement à l'état ferromagnétique ».

Toutefois, comme on l'a déjà noté, l'installation d'un fort champ aux très basses températures permet d'induire *irréversiblement* l'état ferromagnétique. Ainsi, après une application de  $B=5T$  à 2 K, il est possible d'enregistrer des  $M_B(T)$  en réchauffant sous différents B, qui reflèteront  $M_{FM}(T,B)$ . En procédant ainsi, sous champ faible  $B=0.1T$ , on constate que la courbe consécutive à une telle préparation (notée FRW) possède une aimantation beaucoup plus élevée que les autres  $M_B(T)$  (Fig.5.5-9 en comparaison de Fig.5.5-4). Mais surtout l'allure de cette FRW est effectivement caractéristique de la présence d'une  $T_C$  TPO ( $\approx 55$  K), ce qui montre qu'on accède bien ainsi la phase ferromagnétique sous-jacente.

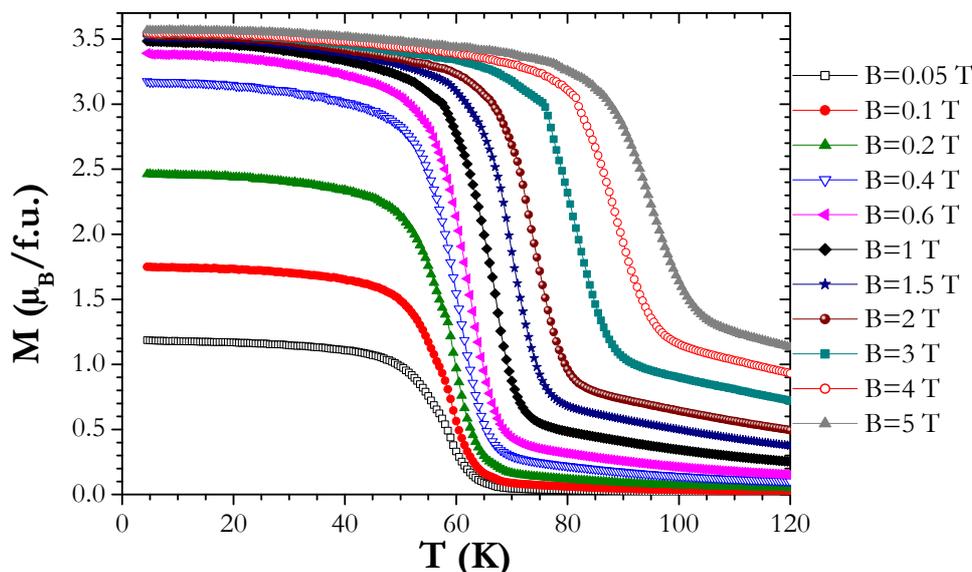


Fig.5.5-9 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$   $M_B(T)$  FRW (en chauffant après 5T aux basses températures)

Cette détermination de  $x_0$  peut aussi être réalisée sur la base de données calorimétriques, toujours en considérant que l'état mixte Upbis en champ nul correspond à la superposition des contributions de chacune des deux phases (Fig.5.5-8) :

$$C_{Upbis}(0) = x_0 C_{FM}(0) + (1 - x_0) C_{GS}(0).$$

On peut alors considérer  $C_{GS}(0) = C_{Up}(0)$  et prendre comme estimation de  $C_{FM}(0)$  l'extrapolation en champ nul du comportement observé en champs forts, i.e. dans l'état "pur" FM. Malgré la faible praticité de ces mesures  $C_T(B)$ , elles permettent une vérification de la méthode aimantation comme en témoigne l'accord entre les déterminations de  $x_0$  (Fig.5.5-10).

Trois zones de température doivent être distinguées : (i) à  $T < 40$  K se situe la zone totalement irréversible avec  $x_0 = 1$ , (ii) à  $T > 70$  K, on a un domaine de température qui ne sera plus sujet à la séparation de phase ( $x_0 = 0$ ) et (iii) entre les deux, la zone d'évolution de  $x_0$  autour de la  $T_c$  intrinsèque ( $\approx 55$  K) de cette phase ferromagnétique (Fig.5.5-9).

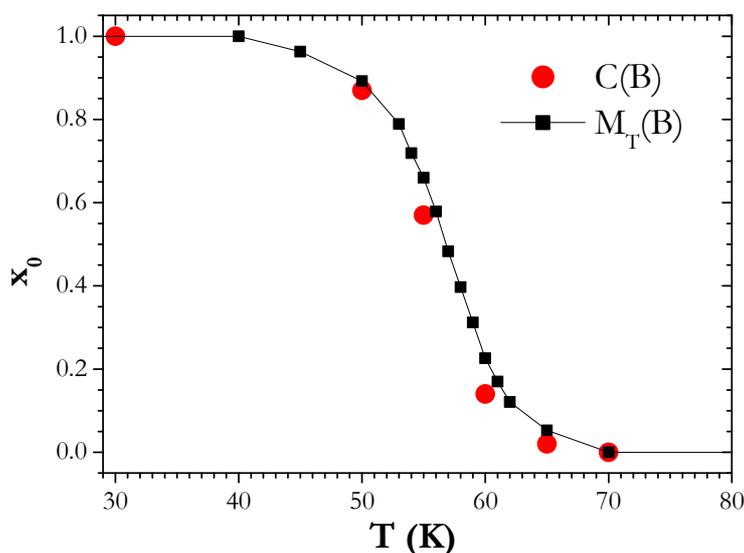


Fig.5.5-10  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $x_0(T)$ .

► Afin d'appliquer la première correction préconisée dans l'annexe 3,

$$\Delta S^+(T) = \Delta S_{Upbis}(T) - \left\{ \frac{\partial x_0(T)}{\partial T} \times \int_0^{B_{c2}(T)} [M_{FM}(T, B) - M_{Up}(T, B)] dB \right\} \quad (\text{Eq. A3-2})$$

des  $M_T(B)$  « pur FM » sont nécessaires. Celles-ci ont été reconstruites à partir des  $M_B(T)$  (FRW). La courbe de  $\Delta S^+$  (0→5T) calculée avec cette correction est reportée sur la Fig. 5.5-11, avec le résultat « brut »  $\Delta S$  Upbis. **On constate que dans la zone 40-70K le spike disparaît et qu'en dehors de cette zone, les  $\Delta S^+$  et  $\Delta S$  Upbis sont bien sûr superposés.**

L'allure globale de la courbe  $\Delta S^+(T)$  est finalement très similaire aux résultats obtenus avec les autres méthodes de correction de la littérature (voir les méthodes « Casanova » et « Liu » sur la Fig.5.5-11). On peut juste noter qu'avec notre formule, les jonctions avec les régimes « basse » et « haute » température (i.e. sans problème de PS) semblent être un peu plus régulières. Cependant, notre méthode souffre de deux problèmes majeurs : (i) elle ne prend pas en compte l'écart d'intensité existant entre  $\Delta S^+$  et la courbe  $\Delta S$  Do à haute température (visible par exemple à 80K sur Fig.5.5.7) et qui est lié à l'hystérésis ; (ii) par ailleurs, cette méthode « analytique » est très fortement exposée à plusieurs incertitudes expérimentales, ce qui peut générer des anomalies sur la courbe « corrigée » ! (Voir problème pour  $\Delta B = 9\text{T}$  en Annexe 3).

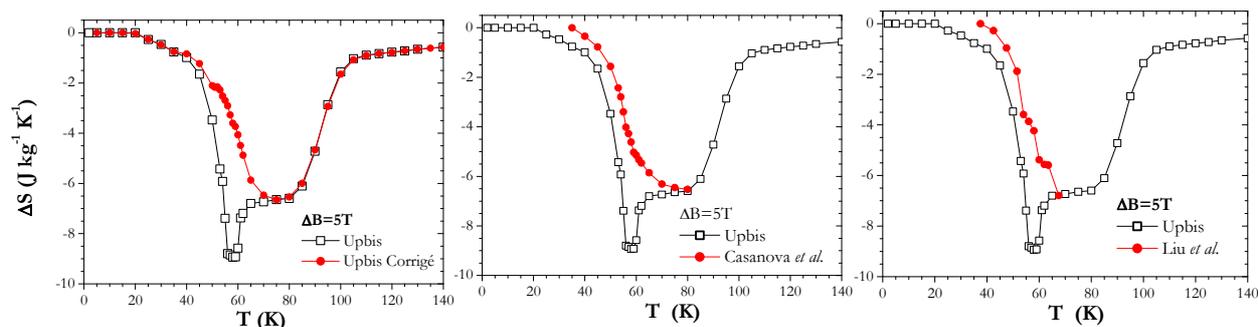


Fig.5.5-11 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$   $\Delta S(T)$  pour  $\Delta B=5T$ , de gauche à droite : correction de l'annexe 4, de [CAS02] et de [LIU07]

► Considérons donc la seconde méthode proposée dans l'Annexe 3, qui a aussi l'avantage d'être est plus « pratique ». Comme détaillé dans Ann.3, la démarche débute encore avec l'écriture du « vrai » EMC considérant la nature des états « champ nul » et « sous champ ».

$$\Delta S_{Cor} = x_0 \Delta S_{FM} + (1 - x_0) \Delta S_t \quad , \quad (\text{Eq.A3-1})$$

où  $\Delta S_{FM}$  est la variation d'entropie correspondant à un échantillon 100% FM, et  $\Delta S_t$  est la variation d'entropie associée à la transition d'un état 100% GS vers 100% FM.

Au prix de quelques approximations, on peut ensuite obtenir l'expression d'un  $\Delta S_{eff}$ , valide dans tout le domaine de température et moyennant les deux sens de variations du champ magnétique :

$$\Delta S_{Eff} = (1/2)[(1 - x_0) \Delta S_{Up} + (1 + x_0) \Delta S_{Do}] \quad (\text{Eq.A3-3})$$

En utilisant cette formule, on voit sur la (Fig.5.5-12) qu'on obtient une forme de cloche assez symétrique comme généralement observée autour d'une  $T_C$  (Fig.5.5-11). Ce  $\Delta S_{eff}$ , qui combine des  $\Delta S$  en champ croissant et décroissant apparaît comme une manière simple et rapide d'obtenir un  $\Delta S$  « correct ». Des résultats de qualité équivalente sont obtenus pour  $\Delta B=9T$ .

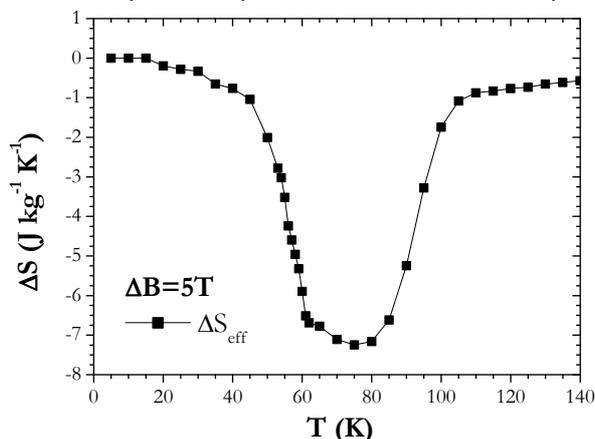


Fig 5.5-12 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$   $\Delta S(T)$  « effectif » pour  $\Delta B=5T$ .

### 5.5.3.c Correction de la « bosse » sur la méthode calorimétrique

► Dans le cas de la calorimétrie, la correction préconisée dans l'annexe 3, nécessite ici aussi une étape préliminaire d'enregistrement de données spécifiques.

En effet, le  $\Delta S$  « correct » à considérer est le même que dans le cas précédent :

$$\Delta S_{cor}(T) = x_0(T) \Delta S_{FM}(T, B) + [1 - x_0(T)] \Delta S_t(T, B) \quad (\text{Eq.A3-1})$$

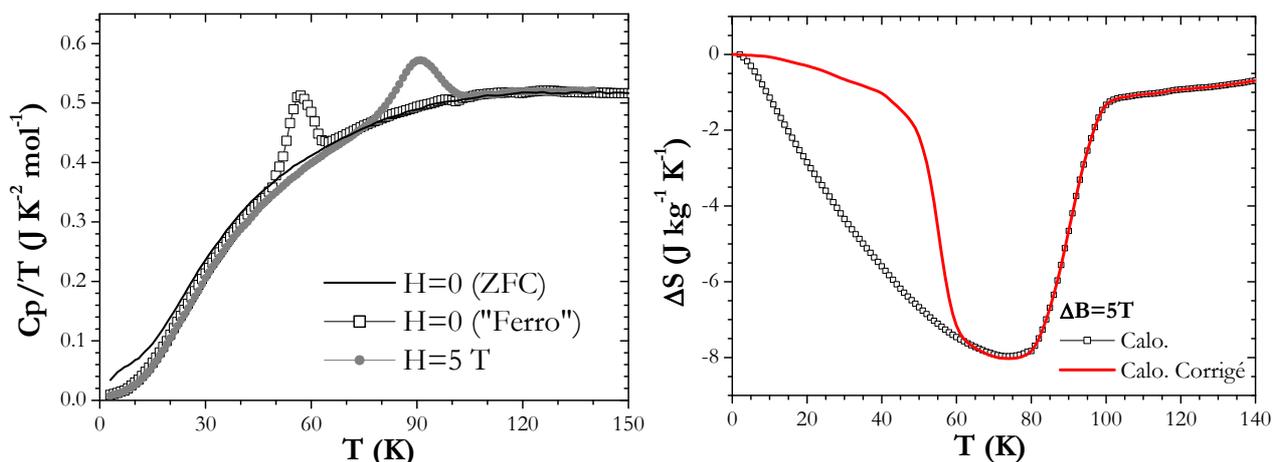


Fig.5.5-13 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  A gauche  $C_p/T(T)$   $H=0$ . « Ferro » courbe enregistrée après  $B=5$  T à 2K. A droite :  $\Delta S(T)$ .

Cette formule nécessite donc la connaissance de (1) la variation d'entropie totale de la transition  $\Delta S_t$  de GS vers FM, et (2) la variation d'entropie de la phase « pure FM »  $\Delta S_{FM}$ . Il s'avère que la première grandeur  $\Delta S_t$  peut être déterminée par mesures calorimétriques à l'aide de la courbe  $C_B(T)$  sous champ et celle de  $C(T)$  champ nul (préparation ZFC) ; tandis que la seconde  $\Delta S_{FM}(T, B) = S_{FM}(T, B) - S_{FM}(T, 0)$  nécessite l'enregistrement supplémentaire d'une courbe  $C_{FM}(T, 0)$ , où le ferromagnétisme a été préalablement installé (basses températures, fort champ). On voit sur la (Fig.5.5-13) que cette courbe  $C(T, 0)$  « FM » se démarque nettement de la  $C(T, 0)$  « GS » aux basses températures, ainsi que vers 55 K où elle présente un pic marquant la  $T_C$  de cette phase ferromagnétique.

Au final, on observe que la correction par l'Eq.A3-1 (Fig.5.5-13) conduit à **une courbe où l'effet de « bosse » aux basses températures n'est plus présent.**

### Effets de la clusterisation

► Alors que cette courbe calorimétrique prend maintenant une allure habituelle pour un manganite autour de sa  $T_C$ , on peut être surpris par le fait qu'elle ne semble pas tendre rapidement vers zéro pour  $T \gg T_C$ . Comme on le voit bien sur la courbe  $\Delta S(T)$   $\Delta B=5\text{T}$  (Fig.5.5-13), il existe une sorte de « talon » sur lequel semble venir se positionner la courbe du côté « haute température ».

Si on regarde des manganites proches impliquant une  $T_C$  TPO (avec PS) sur la même gamme de température, par exemple  $\text{Sm}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  [SAR08] ou  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  [SAK09], les  $\Delta S$  juste après la « cloche de  $\Delta S$  » sont quasiment à 0 (en tout cas très nettement en dessous de  $0.5 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Ainsi, on pourrait craindre que cet effet soit dû à la méthode que nous avons employée pour corriger les problèmes (Chap.3) liés aux incertitudes sur la détermination des chaleurs latentes. D'un autre côté, sur une courbe où ces  $\Delta S$  résiduels sont encore plus proéminents, par exemple pour  $\Delta B=9\text{T}$  (Fig.5.5-14), on peut constater que ces « grandes » valeurs de  $\Delta S$  se retrouvent aussi en aimantation, dans un régime où l'emploi de la méthode Maxwell est parfaitement légitime. Par exemple à 160 K (nettement au-delà du pic de  $C$  sous  $B=9\text{T}$ ), on observe un  $\Delta S$  encore égal à environ  $-1.5 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

Ces valeurs élevées de  $\Delta S$  dans la phase paramagnétique seraient donc intrinsèques à l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . Or, il a été noté que la phase paramagnétique de ces composés présente une tendance à la clusterisation, et on sait que c'est un phénomène qui peut affecter l'EMC [JIA06].

► Pour voir si les  $\Delta S$  importants observés dans la phase PM peuvent être attribués à cet effet, nous proposons d'en faire une estimation par une approche indépendante. Considérons d'abord l'expression classique de l'entropie d'un paramagnétique en champ nul :  $\frac{S(0)}{(Nk)} = \text{Log}(2J+1)$ , et

sous champ magnétique [COU92] :

$$\frac{S(H)}{(Nk)} = \text{Log} \left[ \text{sh} \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) \right] - \text{Log} \left[ \text{sh} \left( \frac{x}{2J} \right) \right] - xB(x).$$

Dans ces expressions, N est le « nombre » de centres magnétiques, J la valeur moyenne de leur moment cinétique (en fait le spin dans notre cas) et B(x) la fonction de Brillouin avec  $x = \frac{J \cdot g \cdot \mu_B \cdot \mu_0 \cdot H}{k \cdot T}$ , où g est le facteur de Landé. Dans notre composé, on peut considérer J=1.79

en tenant compte de la valence mixte du Mn (=2\*0.58+3/2\*0.42) et g=2. Envisageons maintenant la possibilité d'avoir affaire à des clusters constitués de m spins élémentaires. Il faut dans ce cas considérer une densité (N/m) avec un spin (mJ). Ainsi, l'expression générale de la variation d'entropie isotherme peut s'écrire :

$$\Delta S = S(H) - S(0) = \left( \frac{N * k}{m} \right) \left[ \ln \frac{\sinh \left( \frac{2mJ+1}{2mJ} x \right)}{\sinh \left( \frac{x}{2mJ} \right)} - \ln(2mJ+1) - xB(x) \right] \quad (\text{Eq.5.5-1})$$

avec  $x = \frac{m \cdot J \cdot g \cdot \mu_B \cdot \mu_0 \cdot H}{k \cdot T}$ .

Il s'avère qu'on peut avoir une estimation indépendante de la valeur de (m) à partir des courbes d'aimantation. Nous avons déterminé, à quelques températures, des valeurs de (m) par ajustement des  $M_T(B)$  expérimentales à l'expression théorique  $M = N \cdot J \cdot g \cdot \mu_B \cdot B(x)$  (illustration Fig.5.5-14).

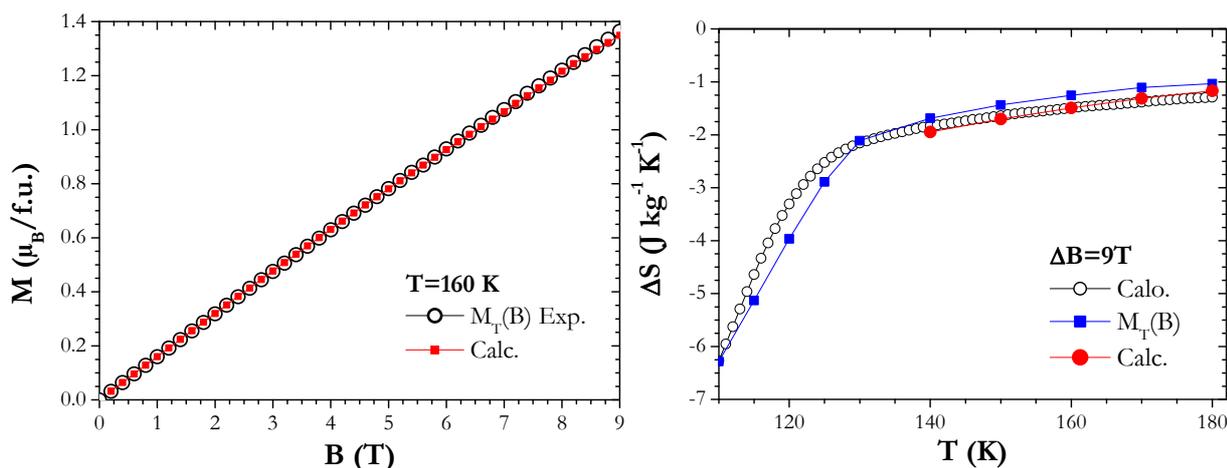


Fig.5.5-14 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . A gauche Illustration ajustement  $M_T(B)$  pour détermination de m. A droite  $\Delta S(T)$ .

En procédant ainsi, on obtient une taille moyenne de cluster (m) autour de 8-9, qui varie assez peu sur la gamme de T explorée (Tabl.5.5-1). Il peut être noté que nous obtenons des valeurs de (m) concordantes avec des travaux sur l'  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  [LIU07c] [JIA06] bien que notre approche soit différente.

Nous avons ensuite introduit nos valeurs de  $m$  dans l'équation (Eq.5.5-1) pour obtenir une estimation des  $\Delta S$  attendus. Comme montré sur la figure Fig.5.5-14, il s'avère que les  $\Delta S$  ainsi calculés (Tabl.5.5-1) sont en remarquable accord avec les  $\Delta S$  expérimentaux dans cette zone de température.

T	140	150	160	170	180
m	8.9	8.65	8.4	8.21	8.05
$\Delta S$ calculés ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	-2.05	-1.79	-1.57	-1.39	-1.23

Tabl.5.5-1 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : taille des clusters ( $m$ ) estimée sur  $M_T(B)$  et  $\Delta S$  calculés à partir (Eq.5.5-1).

► Ces résultats confirment donc bien l'existence d'un  $\Delta S$  important dans la phase paramagnétique, liée à l'existence d'ordre à courte distance. Ils montrent aussi que notre méthode de correction des effets de « talon » dans la méthode calorimétrique conduit à des résultats très raisonnables.

### 5.5.3.d Méthode Clausius-Clapeyron

En présence d'une TPO, une méthode d'évaluation EMC bien adaptée est *a priori* celle de Clausius-Clapeyron. Celle-ci est généralement écrite sous la forme  $\Delta S = -\Delta M / \left(\frac{dT_c}{dB}\right)$ , ce qui nécessite donc la détermination de la ligne  $T_c(B)$ . Pour ce faire, nous avons considéré les points d'inflexion sur les courbes d'aimantation, que ce soit en  $M_B(T)$  ou  $M_T(B)$ . Pour les  $\Delta M$ , nous avons utilisé les critères habituels comme discutés au Chapitre 3.

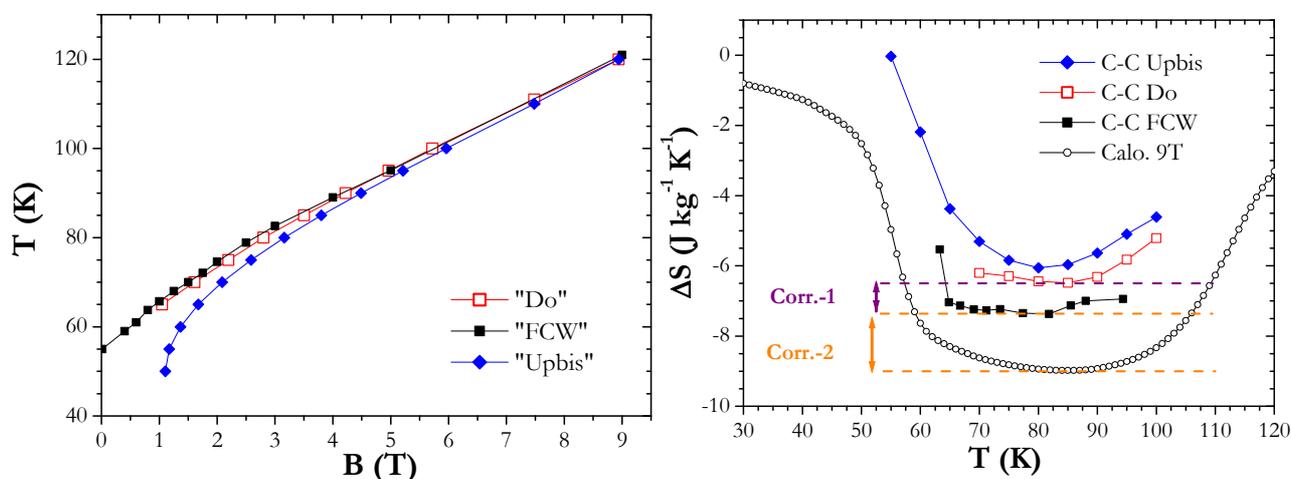


Fig.5.5-15  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . A gauche : Plan B-T. A droite :  $\Delta S(T) \Delta B=9T$  (Corr.-1 : Travail mag.) (Corr.-2 : «  $\Delta V$  »)

Du fait de l'hystérésis inhérent à cette transition, deux lignes sont obtenues (Fig.5.5-15). On note au passage une bonne correspondance entre les localisations en  $M_T(B)$  Do et  $M_B(T)$  FCW, comme attendu pour une  $T_c$  TPO (cf. les « plans hystérétiques » Fig.5.7-8).

L'application de la relation de C-C sur les séries « Upbis », « Do » et « FCW » conduit à trois courbes  $\Delta S(T)$  représentées sur la (Fig.5.5-15). On observe : (i) que cet emploi de C.-C. ne couvre qu'un domaine de température limité; (ii) l'absence de spike sur Upbis, comme attendu ; (iii) des décalages notables entre ces trois courbes.

En fait, comme il est détaillé au Chapitre 3, l'usage de C-C est assez délicat. En particulier, plusieurs types de corrections peuvent être à considérer.

► Premièrement, on observe sur la Fig.5.5-15 un décalage entre la courbe basée sur les  $M_B(T)$  et celles basées sur les  $M_T(B)$ . Une telle distinction peut être liée à la prise en compte du travail magnétique fourni le long de la transformation (Chap.3). Dans notre cas, le décalage entre les valeurs issues de mesures suivant T et suivant B, est compatible avec l'analyse de [MAN04]

puisque pour les températures autour de 80K, on obtient  $\frac{1}{T} \int_{B_{c1}(T)}^{B_{c2}(T)} M_T(B) dB \approx 1 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ , c'est-à-

dire une valeur proche de l'écart observé. Cette correction notée Corr.-1 est indiquée sur la (Fig. 5.5-15).

► Deuxièmement, on constate un écart significatif entre les  $\Delta S$  obtenus par C.C. [même issus de  $M_B(T)$ ] et ceux par calorimétrie (écart de  $\Delta S \approx 2.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vers 80 K, Fig.5.5-15). Dans le cas présent, notons que la séparation en température entre les transitions « sous champ » et « sans champ » est clairement plus grande que leur largeur, de telle sorte que les «  $\Delta S$  transition » et «  $\Delta S$  EMC » peuvent a priori être comparés (cf §3.5). En fait, l'origine du problème ici pourrait provenir de la forme même de l'équation de C-C à employer, comme discuté au Chap. 3. En effet, pour une transition magnétostructurale, nous avons vu que l'expression de la variation totale d'entropie à considérer –combinant une contribution magnétique et une contribution de réseau– pourrait être :

$$\Delta S = \Delta S_{mag} + \Delta S_{lat} = -\Delta M / \left( \frac{dT_c}{dB} \right) + \Delta V / \left( \frac{dT_c}{dP} \right)$$

Ainsi, au  $\Delta S_{mag}$  C-C représentés (Fig.5.5-14), il faudrait ajouter le terme  $\Delta S_{lat}$ . Dans la littérature sur des compositions proches de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ , il a été rapporté que  $dV/V = -4.4 \cdot 10^{-4}$  et  $dT_c/dP = +26 \text{ K/GPa}$  [ETO01, ABR04, YAM11]. Avec un volume molaire calculé à  $34 \text{ cm}^3$ , on obtient  $\Delta S_{lat} \approx -2.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Cette valeur notée Corr.-2 est représentée sur la Fig.5.5-14. Avec cette contribution, on obtient des maxima de  $\Delta S$  qui se rapprochent de ceux issus de la méthode calorimétrique (qui, par définition, englobe tous les degrés de liberté). Ce bon accord peut être vu comme une indication en faveur de la forme « additive » de l'équation de CC proposée ci-dessus.

► Enfin, on observe qu'il existe un petit écart entre les  $\Delta S$  calculés par C-C sur les séries Upbis et Do. Comme les valeurs de  $\Delta M$  employées dans les deux cas sont les mêmes, cette différence reflète directement le décalage des lignes  $T_c(B)$  qui est visible sur Fig.5.5-15. Or, il a été récemment souligné par K.A. Gschneidner Jr. *et al.* [GSC05] que le  $(dT_T/dB)$  à utiliser dans la relation de CC devait être une quantité à l'« équilibre ». Celle-ci peut être raisonnablement approximée par la ligne moyenne située entre celles représentées sur la Fig.5.5-15. Ainsi, on obtiendrait en fait une seule courbe  $\Delta S(T)$  représentative à la fois de Upbis et Do (et située entre celles données sur Fig.5.5-15). Quant à l'effet de dissipation lié à la présence d'un hystérésis, il devrait être pris en compte indépendamment comme on le verra.

En conclusion, **l'analyse CC des mesures d'aimantation après corrections conduit à un bon accord quantitatif avec les mesures calorimétriques, mais cette méthode est loin d'être la panacée.** D'une part, le domaine de température analysable est limité et ne permet pas de construire la forme de  $\Delta S(T)$ . D'autre part, cette méthode est sujette à de nombreuses corrections.

### 5.5.3.d Mesures directes : $\Delta T_{ad}$

Notre analyse a montré que la séparation de phase induit des effets majeurs sur les courbes de  $\Delta S(T)$ , qui affectent non seulement l'intensité mais aussi la forme globale de la courbe. Pour tester la pertinence des diverses corrections proposées, la réalisation de mesures directes de  $\Delta T_{ad}$  est particulièrement souhaitable. Notons que même s'il peut toujours exister un écart de *intensité* avec les mesures indirectes, le *profil* des courbes  $\Delta T_{ad}(T)$  doit être retrouvé.

Nous avons considéré pour cette étude le cas d'une variation adiabatique du champ entre 0 et 5 T.

► Dans l'approche **indirecte**,  $\Delta T_{ad}$  est déduit des mesures calorimétriques en utilisant l'équation :  $\Delta T_{ad}(T, B) = T(S, B) - T(S, 0)$ . En pratique, dans un diagramme S versus T, les  $\Delta T_{ad}$  sont donnés par l'écart horizontal (i.e. à S constant) entre les courbes  $S_B(T)$  et  $S_0(T)$ . La courbe  $\Delta T_{ad}(T)$  est ainsi construite en attribuant à chaque valeur de  $\Delta T_{ad}(S)$  la température T de la courbe d'entropie en champ nul,  $S(T, 0)$ . Dans le cas d'un champ fort, nous avons vu qu'on peut considérer que  $S(T, B) = S_{FM}(T, B)$  est directement donné par la courbe de  $C(T, B)$ . Par contre, reprenant l'analyse précédemment développée avec  $\Delta S$ , il faut pour  $S(T, 0)$  faire une distinction entre : (i) l'approche standard pour laquelle on utilise simplement la courbe de  $C(T, 0)$  mesurée après ZFC, et qui conduit à  $S(T, 0) = S_{GS}(T, 0)$ ; et (ii) notre correction pour laquelle nous pensons qu'il faut considérer  $S(T, 0) = x_0(T)S_{FM}(T, 0) + [(1 - x_0(T))S_{GS}(T, 0)]$ .

Les courbes  $\Delta T_{ad}(T, 5T)$  calculées dans ces deux approches sont représentées sur la (Fig.5.5-16 gauche). On observe une importante différence dans le domaine « basse température » qui correspond évidemment à l'écart de comportement déjà discuté dans le cas des  $\Delta S$  (Fig 5.5.13). Notons d'ailleurs que ces courbes  $\Delta S(T)$  conduisent à des valeurs de  $\Delta T_{ad}(T)$  extrêmement proches de ceux montrés sur la (Fig.5.5.16) lorsqu'on utilise l'approximation

$$\Delta T_{ad}(T) = -\frac{T}{C(T, 0)} \Delta S(T).$$

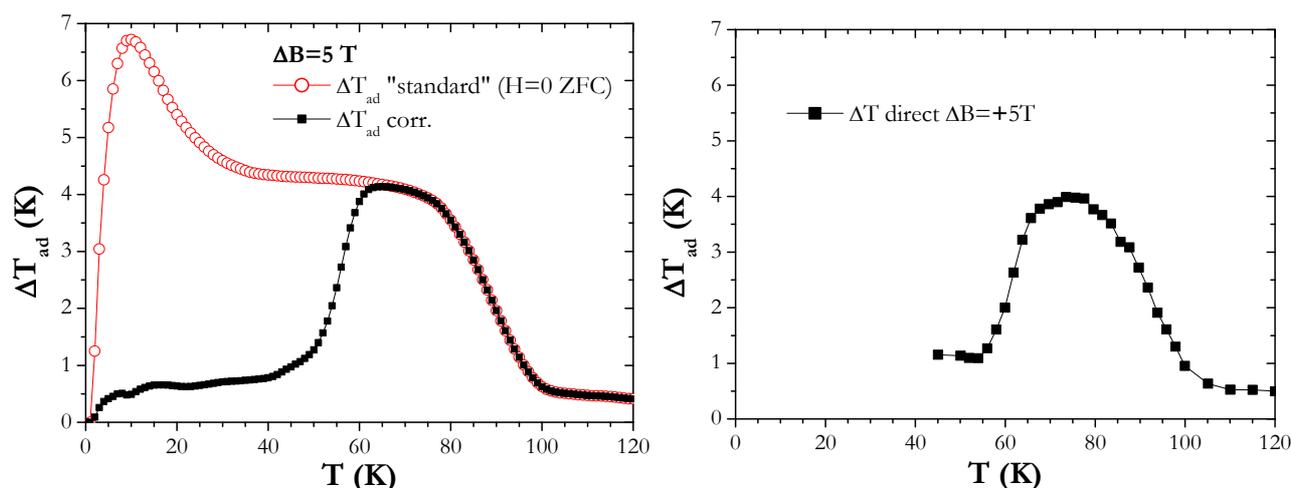


Fig.5.5-16 : Gauche :  $\Delta T_{ad}(T)$  par une méthode indirecte, « brut » et « corrigée ». A droite: mesures directes de  $\Delta T_{ad}(T)$  (Institut Néel, Grenoble).

► En ce qui concerne la méthode **directe** de  $\Delta T_{ad}$ , les mesures ont été réalisées à l'Institut Néel sur un dispositif spécialement mis au point à cet effet par B. Zawilski et D. Fruchart.

Dans la procédure utilisée, quatre mesures sont effectuées à chaque point : après la stabilisation en température, il y a une 1<sup>ère</sup> série de mesures en champ croissant ( $0 \rightarrow 5T$ ) puis décroissant ( $5T \rightarrow 0$ ), et ensuite une 2<sup>nd</sup> série de mesures, elle aussi en champ croissant et décroissant. La première mesure  $0 \rightarrow 5T$  peut conduire à un  $\Delta T_{ad}$  particulier, qui, à basse température, correspond au saut (irréversible) d'aimantation visible sur les  $M_T(B)$  Up. Recherchant toujours à prendre en compte un EMC représentatif de « cyclages en champ », nous ne considérerons pas ces valeurs mais plutôt celles de la seconde série de mesures. Celles-ci sont bien reproductibles et montrent un bon accord en valeur absolue. Sur la Fig.5.5-16 est représentée l'évolution en température des  $\Delta T_{ad}(0 \rightarrow 5T)$  de cette seconde série de mesures.

Deux éléments majeurs ressortent de la comparaison entre les résultats des mesures indirectes et ceux des mesures directes, ces derniers étant par définition les plus fiables.

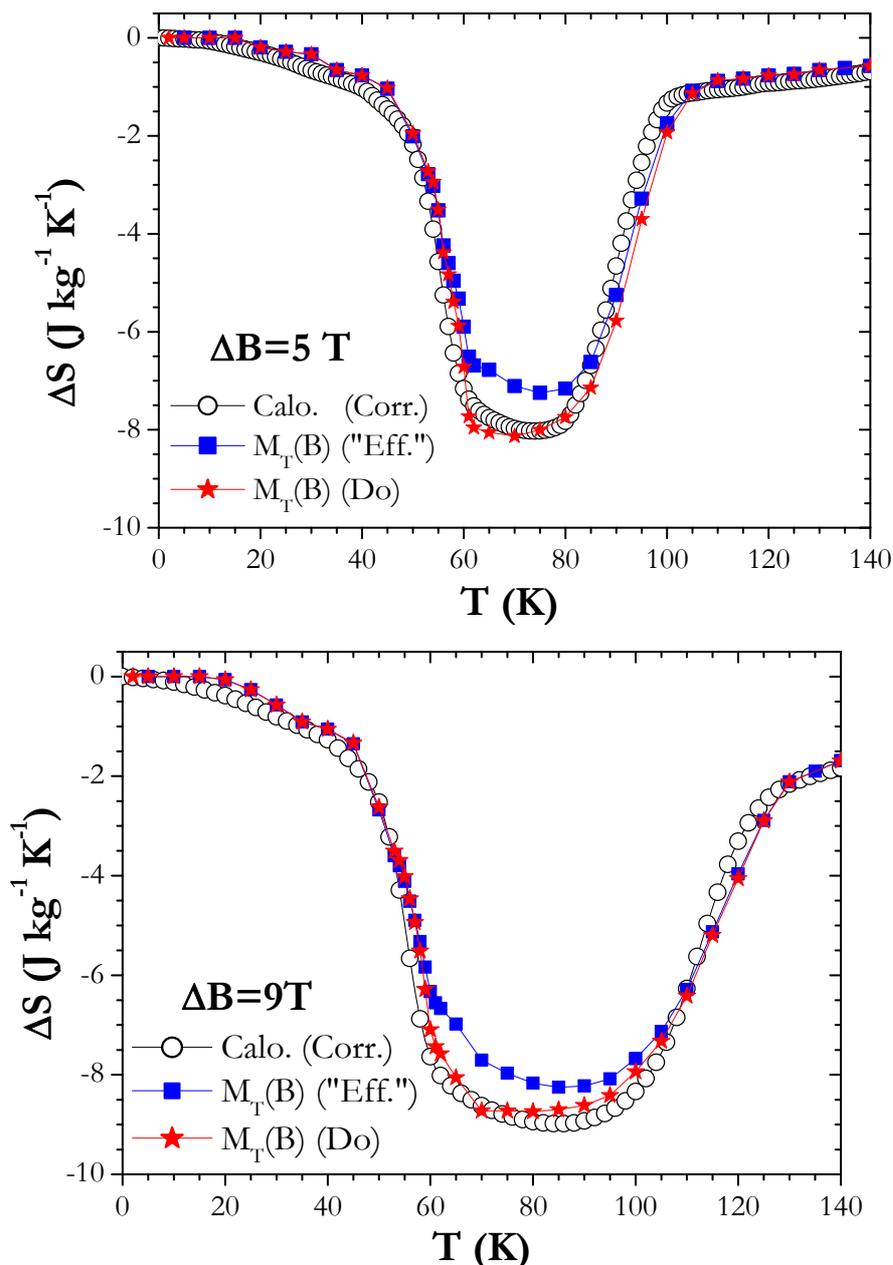
1/ Les mesures directes montrent un profil de variation en température totalement différent de celui de la méthode indirecte « brut ». A nos yeux, ce résultat illustre clairement le fait que les  $\Delta S$  issus de la méthode calorimétrique peuvent aussi conduire à des résultats erronés dans certaines situations, et qu'ils doivent donc parfois être « corrigés » au même titre que ceux déduits de mesures magnétiques.

2/ Tant sur la forme que sur la hauteur de la courbe  $\Delta T_{ad}(T)$ , il y a **un très bon accord entre les mesures directes et les valeurs obtenues en utilisant notre correction des mesures indirectes**. Notons qu'il ne s'agit là que de résultats préliminaires, obtenus très récemment. Du travail reste à faire en particulier pour étendre les courbes  $\Delta T_{ad}$  directes vers les basses températures, en prenant en compte les perturbations causées par le développement de courants de Foucault dus aux variations rapides de champ (environ 5T/s).

### 5.5.3.f Conclusion EMC champs forts

La figure (Fig. 5.5-17) montre les résultats finaux de  $\Delta S(T)$  corrigés des effets de PS dans le cas des mesures d'aimantation et de capacité calorifique. Il mérite d'être noté qu'une prise en compte des effets de PS permet d'obtenir des résultats cohérents entre les deux approches (un fait qui, en soi, rend ces résultats plus crédibles que ceux issus des méthodes standard). Sur ce point, il faut aussi souligner que notre approche est très différente de celle proposée par Liu *et al.* [LIU06] qui, dans un composé proche du nôtre, ont proposé une correction des mesures magnétiques pour retrouver la courbe  $\Delta S(T)$  large et dissymétrique déduite des mesures de la méthode calorimétrique « brut » (c'est-à-dire juste l'opposé de notre démarche).

En outre, on remarque que le  $\Delta S$  directement calculé par la méthode Maxwell sur des  $M_T(B)$  Do semble être une bonne approximation de ces résultats finaux. Il est clair qu'il s'agit effectivement d'une approche intéressante permettant d'estimer les  $\Delta S(T)$  « quelle que soit la nature de la transition », et avec un très bon rapport « qualité / temps ». Cependant, soulignons que la superposition presque parfaite qu'on voit sur (Fig. 5.5-17) avec les résultats de calorimétrie est probablement un peu chanceuse, car il n'y a pas de raison fondamentale pour qu'on puisse s'attendre à un tel comportement en général.


 Fig.5.5-17 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $\Delta S(T)$  finales. En haut :  $\Delta B=5\text{T}$ . En bas :  $\Delta B=9\text{T}$ .

Du point de vue performance, ces résultats (par exemple un maximum de  $\Delta S \approx -8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $\Delta B=5\text{T}$ ) sont similaires à ce qui se fait de mieux en manganite avec  $T_C$  TPO (Chap.4).

Finalement, notons qu'il faudrait en principe tenir compte des pertes liées au caractère hystérétique de la transition. Néanmoins, si l'on aborde cet effet sous la forme d'un terme

$\Delta S_{irr}(T) = \frac{1}{2T} \oint M dB$ , qui viendrait se soustraire au  $\Delta S$  précédent, cette correction est mineure. En

effet, autour de  $T=80 \text{ K}$ , on calcule  $\Delta S_{irr}^{\max}(T) \approx 0.5 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  ce qui n'est que de l'ordre de 5 % du  $\Delta S_{\max}$ . On arrive à la même conclusion en employant la méthode plus usuelle basée sur la comparaison du RC et des pertes cycliques [BOU10]. En effet, le RC pour  $\Delta B=5\text{T}$  est ici de  $260 \text{ J kg}^{-1}$ , tandis que les pertes lors de cycles d'aimantation (Do/Upbis) (estimées de manière similaire au §5.2.2) sont en moyenne sur cette gamme de température de 5 % du RC ( $15 \text{ J kg}^{-1}$ ).

## 5.5.4 EMC : Cas des champs faibles

### 5.5.4.a Evolution complexe de la séparation de phases

Le cas des champs faibles ou intermédiaires (nous considérerons ici  $B=1T$ ) est plus complexe.

► La (Fig. 5.5-18) montre une série de  $M_T(B)$  avec  $B_{max}=1T$ , qui appelle plusieurs remarques :

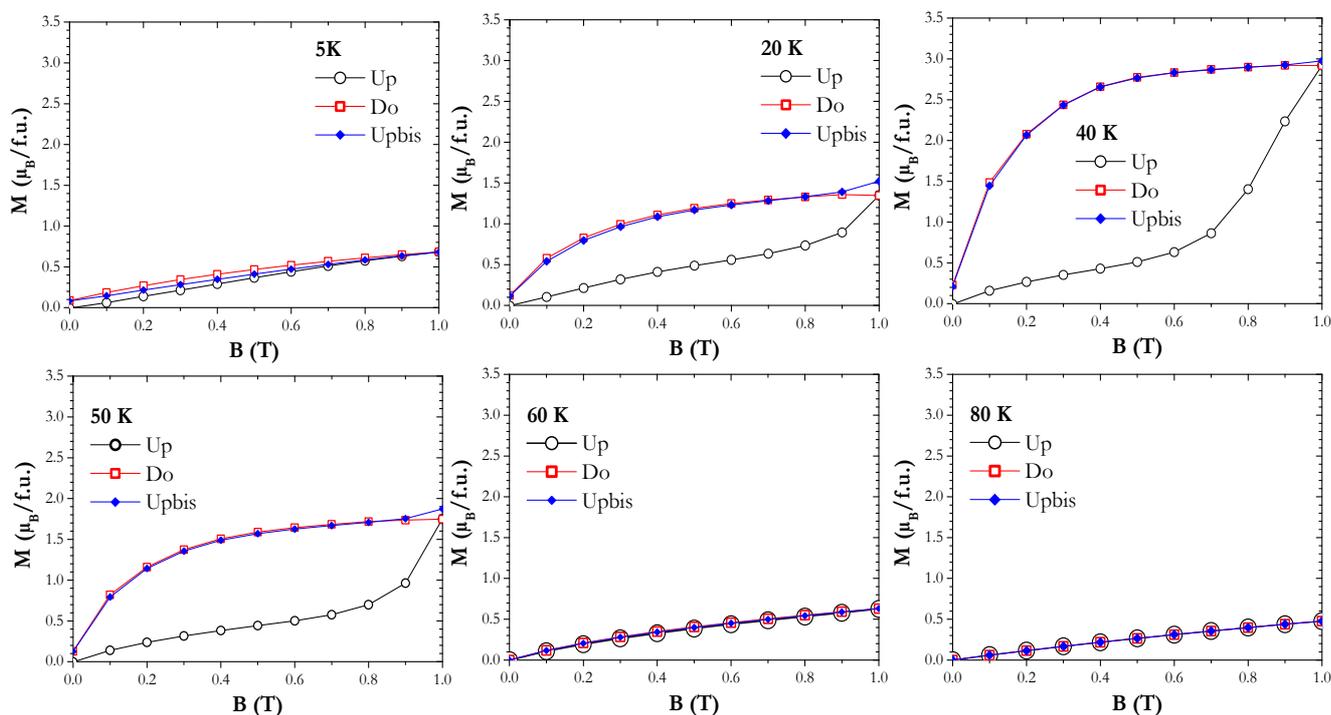


Fig.5.5-18 :  $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$   $M_T(B)$  avec  $B_{max}=1T$ .

(i) un champ de 1 T est insuffisant pour induire la phase ferromagnétique aux basses températures (ex : 5 K). On observe juste un léger hystérésis qui est compatible avec le comportement standard d'un état vitreux.

(ii) en accord avec la  $M_B(T)$   $B=1T$  (Fig.5.5-4 B), on voit sur ces  $M_T(B)$  que l'installation de la phase FM se déroule dans la zone de température 20-40 K, avec une forte dépendance en température. On peut noter que cette installation n'est que partielle (Fig.5.5-18  $T=40K$ ), car la valeur d'aimantation à saturation pour la phase « tout FM » est environ de  $3.6 \mu_B/f.u.$  (cf. Fig.5.5-5). En outre, la superposition des courbes  $Upbis$  et  $Do$  indique que cette fraction FM (notée  $x_0$ ) est installée de façon *irréversible*.

(iii) à haute température ( $>60K$ ), le composé reste dans l'état paramagnétique.

En suivant la procédure précédemment décrite (§5.5.3.b), on peut estimer l'évolution en température de  $x_0$  (Fig.5.5-19).

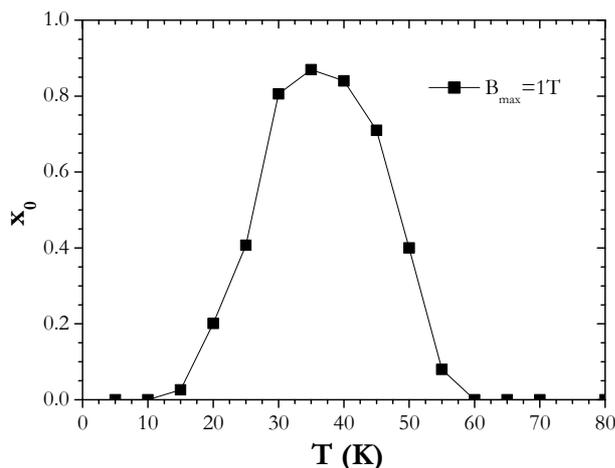


Fig.5.5.19  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $x_0$  détermination à partir de  $M_T(B)$  avec  $B_{\max}=1\text{T}$

► La (Fig.5.5-20) montre les courbes de capacité calorifique qui ont été enregistrées sous ce champ de  $B=1\text{T}$  en température croissante. Comme dans le cas de la  $M_B(T)$  (Fig.5.5-20), on est amené à distinguer les modes de mesure ZFCW et FCW. Si ces deux courbes présentent des similitudes à « haute température », par exemple un pic de  $C/T$  situé dans les deux cas vers 65 K, i.e. à la  $T_C(1\text{T})$  (Fig.5.5-4 B), une nette différence apparaît aux « basses températures ». Ainsi, on observe que, pour  $T < 20\text{K}$ , la  $C/T(T, 1\text{T})$  ZFCW commence par être superposée à la courbe en champ nul « GS » (ZFCW,  $B=0$ ), indiquant un état magnétique vitreux. Puis, sur la gamme 20-30K, cette courbe transite progressivement vers la  $C/T(T, 1\text{T})$  FCW, qui elle reflète essentiellement un état ferromagnétique. A plus haute température, les courbes ZFCW et FCW restent très proches sauf à  $T_C(1\text{T})$  où on observe une différence dans la hauteur du pic. Globalement, il y a un remarquable accord entre ce jeu de courbes de  $C_B(T)$  et celles correspondant en  $M_B(T)$  (Fig.5.5-20).

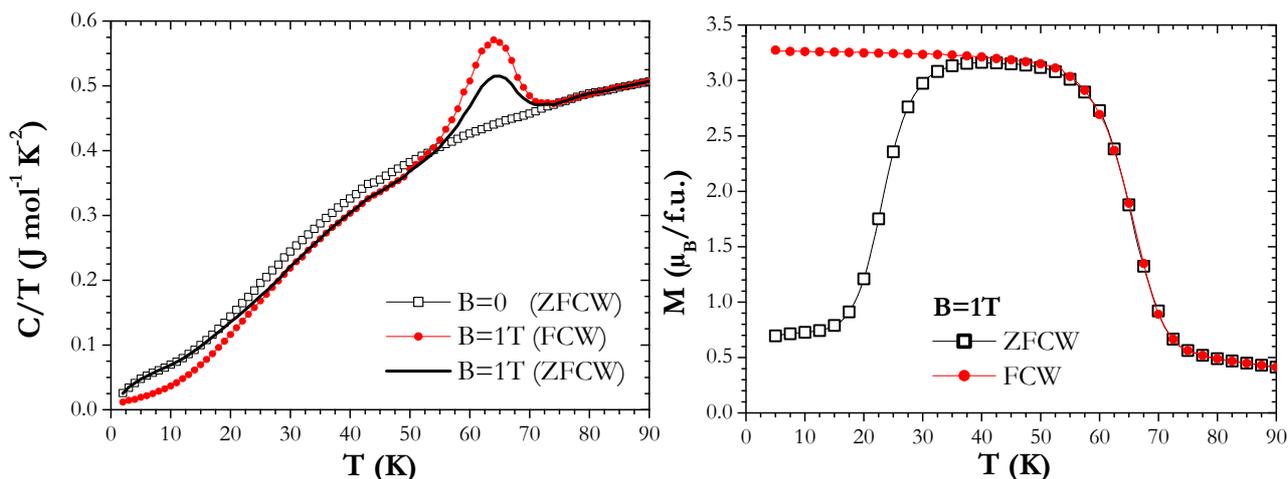


Fig.5.5-20 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . A gauche :  $C/T(T)$ . A droite :  $M_T(B)$ .

Toujours dans l'esprit de la séparation de phases, on peut schématiquement représenter l'évolution en température de la fraction FM de ZFCW et FCW comme indiqué sur la (Fig.5.5-21). Noter que ces valeurs de  $x$  n'atteignent jamais 1, le maximum d'aimantation vers  $3.2 \mu_B/\text{f.u.}$  (Fig.5.5-18) correspondant environ à  $x^* \approx 0.9$ .

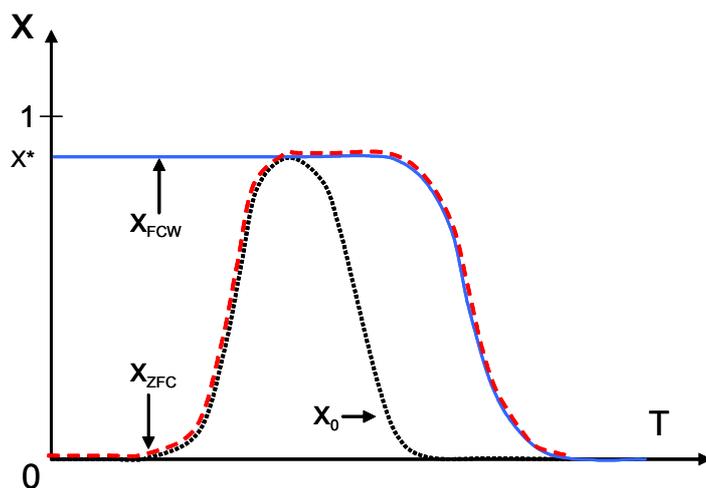


Fig.5.5-21 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . Représentation schématique des fractions ferromagnétiques ( $x_0$  en champ nul) et ( $x_{ZFCW}$  et  $x_{FCW}$  pour 1T).

### 5.5.4.b EMC « apparent » par méthodes standard

#### Résultats

► Pour l'EMC représentatif d'un fonctionnement en réfrigération magnétique, il faut considérer les courbes  $U_{pbis}$  et  $Do$ . Comme on le voit sur la (Fig.5.5-18), celles-ci sont bien superposées sur toute la gamme de température, indiquant un comportement réversible. A ce titre, on pourrait penser être dans un cas où la méthode de Maxwell est utilisable sans problèmes. La Fig.5.5-22 montre donc les courbes  $\Delta S(T)$  obtenues par la méthode de Maxwell appliquée aux séries de  $M_T(B)$ . On observe un pic positif à basse température et un négatif à haute température. Evidemment, les courbes  $Do$  et  $U_{pbis}$  sont ici parfaitement superposées.

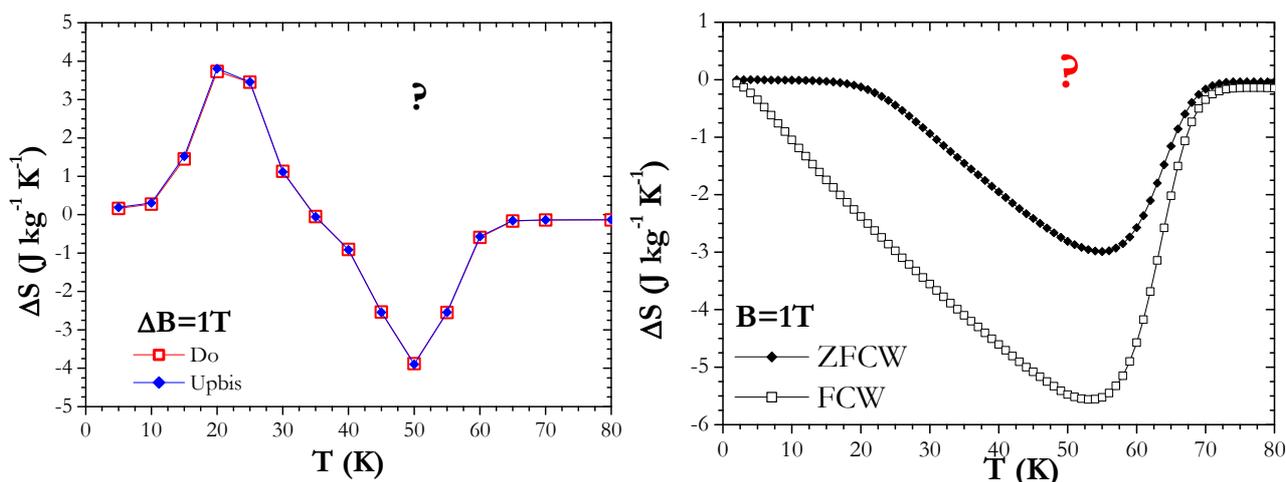


Fig 5.5-22  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$   $\Delta S(T)$   $\Delta B=1\text{T}$  : A gauche : par Maxwell sur  $M_T(B)$   $B_{\max}=1\text{T}$ . A droite : calorimétrie.

► A partir des courbes  $C(T,1\text{T})$  (ZFCW ou FCW) et  $C(T,0)$  ZFC, nous avons aussi calculé des courbes de  $\Delta S(T)$  en suivant la procédure habituelle. Rappelons que celle-ci consiste d'abord à construire les courbes  $S(T)$  « sous champ » et « sans champ » par intégration de  $C/T$ , puis à en faire la différence. Les résultats reportés sur la (Fig.5.5-22) montrent cette fois la présence d'un seul pic négatif, mais sa largeur et sa hauteur n'est pas la même pour ZFCW et FCW.

### Problèmes

Au final, on observe encore qu'on peut obtenir des courbes  $\Delta S(T)$  très différentes lorsqu'on utilise les méthodes standard. Le problème est même plus marqué que dans le cas des forts champs, en ce sens que la méthode calorimétrique conduit à deux résultats différents.

Face à cette situation, regardons de plus près ce que mesurent véritablement ces méthodes standard.

► Si l'on compare la série de  $M_T(B)$   $B_{\max}=1T$  (Fig.5.5-18) avec celle de la section précédente pour  $B_{\max}=9T$  par ex (Fig.5.5-5), on voit bien que les courbes Upbis et Do pour  $B_{\max}=1T$  reflètent principalement l'effet de polarisation du champ sur la partie FM du composé. Le problème est que la méthode de Maxwell va –quant à elle– mesurer pour l'essentiel la dépendance en température de cette fraction FM, i.e.  $x_0(T)$ , ce qui comme on l'a déjà discuté n'est pas de l'EMC. En fait, le pic positif sur  $\Delta S(T)$  autour de 25 K correspond à la croissance du FM dans un état de PS, et celui vers 50 K à la disparition de ce FM autour de sa  $T_c$ .

► En ce qui concerne les résultats de la méthode calorimétrique, il faut « écrire » la nature du  $\Delta S(T) = S(T,1T) - S(T,0)$  qui a été calculé pour ZFCW et FCW. Dans les deux cas, partant de la courbe  $C_{ZFC}(T,0)$ , on utilise en fait  $S(T,0) = S_{GS}(T,0)$ . Par contre, les courbes  $C(T,1T)$  utilisées correspondent à des états mixtes très différents, qui se caractérisent par les fonctions  $x_{ZFC}$  et  $x_{FCW}$  représentées sur la Fig.5.5-21. Ainsi, on peut écrire :

$$\Delta S_{calo}^{ZFCW} = [x_{ZFCW}(T) \cdot S_{FM}(T,1T) + (1 - x_{ZFCW}(T)) \cdot S_{GS}(T,1T)] - S_{GS}(T,0T)$$

$$\Delta S_{calo}^{FCW} = [x_{FCW}(T) \cdot S_{FM}(T,1T) + (1 - x_{FCW}(T)) \cdot S_{GS}(T,1T)] - S_{GS}(T,0T)$$

On voit très bien que ces deux quantités sont effectivement différentes (par exemple,  $x_{ZFCW} \approx 0$  aux basses températures alors que  $x_{FCW} \approx x^*$ ), et il est donc *normal* d'obtenir des courbes  $\Delta S(T)$  distinctes. Plus important, on peut aussi noter que l'état champ nul impliqué dans ces deux formes n'est pas l'état mixte avec le  $x_0(T)$  qu'il faudrait considérer. Ainsi, on peut déjà conclure qu'aucune de ces deux courbes n'est en fait censée donner le « vrai » EMC !

#### 5.5.4.c Quel serait le « vrai » EMC ?

Pour estimer ce « vrai » EMC, il faut d'abord commencer par écrire les états « champ nul » et « champ 1T » qui doivent être considérés. Juste en « lisant » les  $M_T(B)$  Upbis et Do de la (Fig.5.5-18), on peut dire que les états impliqués lors de variations entre 0 et 1T sont :

$$\{x_0 \text{ FM}(0) + (1-x_0) \text{ GS}(0)\} \longleftrightarrow \{x_0 \text{ FM}(B) + (1-x_0) \text{ GS}(B)\}$$

Soulignons qu'il y a une différence majeure avec le cas forts champs pour lequel nous avons dans l'état « sous champ » le terme FM(B) au lieu de GS(B).

Le « vrai »  $\Delta S_{cor}$  dans le cas  $B_{\max}=1T$  devrait alors être :

$$\boxed{\Delta S_{corr} = x_0 \Delta S_{FM} + (1 - x_0) \Delta S_{GS}} \quad (\text{Eq. 5.5-2})$$

Malgré les apparences, cette expression est très différente de celle du cas forts champs pour lequel on avait  $\Delta S_{Cor} = x_0 \Delta S_{FM} + (1 - x_0) \Delta S_t$  (Eq.A3-1).

Dans le cas des champs faibles, la fraction  $(1-x_0)$  non ferromagnétique ne réalise plus la transition de l'état de base vers FM auquel un  $\Delta S_t$  était associé (Eq.A3-1), mais en fait reste dans l'état de base GS.

Ce dernier point est problématique car  $\Delta S_{GS}$ , c'est-à-dire la variation d'entropie liée à l'application de  $B=1T$  sur une phase vitreuse pure (à  $T < T_G$ ) ou une phase paramagnétique pure ( $T > T_G$ ), ne nous est pas accessible expérimentalement. Cependant, de manière très générale, l'application d'un champ sur une phase vitreuse semble mener à des EMC très faibles (ex : 0.3 mK pour  $\Delta B=0.5T$  dans CuMn [BER82]). De même, l'application du champ dans un paramagnétique clustérisé pour  $\Delta B=1T$ , avec une taille de cluster  $m \approx 10$  et une température de 50 K, mène à un  $\Delta S$  d'environ  $-0.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  (cf. discussion concernant le  $\Delta S$  de la zone paramagnétique pour  $B=9T$  §5.5.3c). Ainsi, de manière très générale, cette contribution  $\Delta S_{GS}$  pourra être négligée en première approximation.

Pour utiliser l'approximation  $\Delta S_{cor}(T) \approx x_0(T) \Delta S_{FM}(T)$ , il nous faut combiner au  $x_0(T)$  montré en Fig.5.5-19 une estimation de  $\Delta S_{FM}(T)$  pour  $B=1T$ . Celle-ci a été calculée à partir du même réseau de courbes  $M_B(T)$  FRW que pour 5T (cf §5.5.3b), simplement en se limitant à  $B_{max}=1T$ . Le résultat  $\Delta S_{FM}$  reporté sur la Fig.5.5-23 montre un comportement classique pour le  $\Delta S$  d'une TPO sous champ faible, avec un maximum relativement élevé ( $-4.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) situé vers 60 K, c'est-à-dire juste un peu au-dessus de la  $T_C$  intrinsèque ( $\approx 55 \text{ K}$ ) de cette phase FM. On peut alors calculer l'approximation  $\Delta S_{cor}(T) \approx x_0(T) \Delta S_{FM}(T)$ , qui est aussi représentée sur (Fig.5.5-23).

On obtient ainsi un résultat très différent de ceux de la (Fig.5.5-22), tant au niveau de la forme de  $\Delta S(T)$  que de son intensité, qui est ici extrêmement faible. En effet, le maximum de  $\Delta S$  situé vers 52 K est environ égal à  $-0.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Même en ajoutant un terme de la forme  $(1-x_0)\Delta S_{GS}$  comme dans l'expression (Eq.5.5-2), les ordres de grandeur montrent que ce maximum resterait quoi qu'il en soit inférieur à  $-0.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

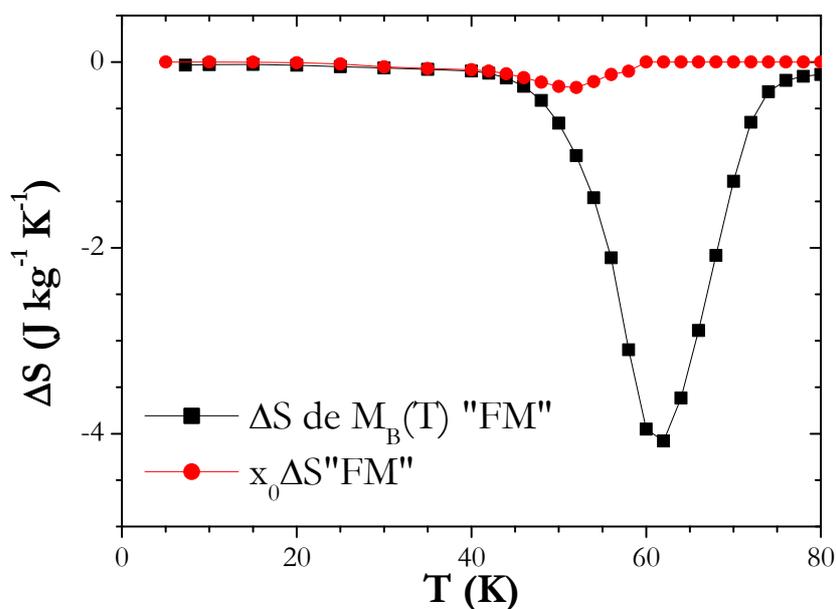


Fig.5.5-23 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ , Cas  $B_{max}=1T$  :  $\Delta S(T)$  « FM » à l'aide de  $M_B(T)$  FRW et  $x_0 \Delta S_{FM}$  premier terme du  $\Delta S_{cor}$ .

### 5.5.4.d Mesures directes et remarques

#### $\Delta T_{ad}$ direct

Pour tester la validité de notre approche, nous avons comme dans le cas des champs forts effectué des mesures directes de  $\Delta T_{ad}$ .

Dans l'approximation  $\Delta T_{ad} \approx -\Delta S/C$ , un  $\Delta S$  de  $-0.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  est censé conduire à un  $\Delta T_{ad} \approx 0.1 \text{ K}$ , alors que des valeurs proches de 3 K pourraient être atteintes avec des  $\Delta S$  tels que ceux de la courbe FCW.

Des mesures directes effectuées dans la zone de maximum conduisent aux résultats reportés sur la (Fig.5.5-24). **Aucun  $\Delta T_{ad}$  significatif n'est décelé.** On peut considérer que ce comportement reste compatible avec notre approche en raison du bruit expérimental. Par contre, il est clair que des  $\Delta S$  entre 3 et 6  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  comme ceux de la (Fig.5.5-22) auraient été visibles s'ils existaient vraiment.

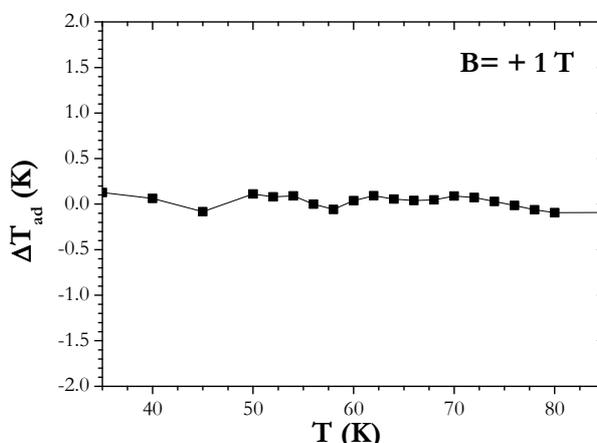


Fig.5.5-24 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  Cas  $B_{\max} = 1\text{T}$ ,  $\Delta T$  direct Grenoble.

Au final, il semble donc bien qu'il n'y ait quasiment aucun EMC significatif dans  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  pour des champs intermédiaires tel que 1T

#### Remarques

On peut maintenant revenir sur l'origine de l'inadéquation des méthodes standard dans ce cas du  $B_{\max} = 1\text{T}$ .

► Concernant la méthode de Maxwell, le piège était de croire que son emploi était légitime en raison de la réversibilité des courbes d'aimantation. Mais en fait, cette étude montre bien qu'il ne faut pas oublier la deuxième grande condition de validité de cette équation qui est d'avoir affaire à un matériau homogène. Or, on est ici précisément dans un cas où le matériau est très inhomogène puisque constitué d'un mélange de deux phases.

► Concernant, la méthode calorimétrique, on a vu que le problème majeur en termes de  $\Delta S$  était simplement qu'on ne mesurait pas la bonne variation d'entropie. Cependant, on peut quand même se demander pourquoi les  $\Delta S$  de ZFCW et FCW restent séparées même au-delà de 40 K, c'est-à-dire dans un régime où les états « 1T » sont censés être les mêmes.

Il est possible que ce résultat révèle certaines limites du traitement employé. Dans la méthode calorimétrique, la 1<sup>ère</sup> étape consiste à construire les courbes  $S(T)$  en écrivant  $dS = dQ/T = (C/T)dT$ . Or, cette équation n'est en réalité exacte que pour une variation réversible, ce qui sous champ forts était plutôt bien vérifié (i.e. en dehors de l'hystérésis à la transition même).

Mais dans le cas présent, le chemin ZFCW par exemple subit de la PS, et il est clair qu'il est non-réversible. On peut donc se poser la question de savoir si l'on peut toujours écrire dans ce cas  $dS=(C/T)dT$ . On peut même aussi se demander si, l'évolution en température de la PS ne viendrait pas fondamentalement modifier l'écriture de  $\Delta S$ , en incluant des termes de potentiel chimique associés à chacune des deux phases.

## 5.5.5 Conclusion

Cette étude sur  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  s'est confrontée à la plupart des controverses (présentées dans le Chap.3 et très discutées dans la littérature ces 2-3 dernières années) sur la détermination de l'EMC autour de TPO.

En particulier, la présence de séparation de phase –phénomène fréquent dans les matériaux à EMC impliquant une TPO- conduit à différents « pièges » aux manifestations variées : (i) présence d'un « spike » lors de l'utilisation de  $M_T(B)$  traitées par Maxwell, (ii) cloche  $\Delta S(T)$  élargie en direction des basses températures lors de l'emploi des données calorimétriques, (iii) une réversibilité des  $M_T(B)$  (cas  $B= 1T$ ) qui semblerait valider l'usage de la méthode de Maxwell alors que le système n'est pas homogène, (iv) toujours dans le cas 1T, des  $\Delta S$  calorimétriques qui ne reflètent pas du tout le  $\Delta S$  réel.

Pour le premier point, l'emploi des corrections de l'Annexe 3 a permis d'éliminer le « spike ». La méthode C-C est aussi envisageable pour le traitement des données d'aimantation, cependant elle est peu pratique et nécessite plusieurs réajustements.

Concernant la seconde difficulté, la correction de la PS mène à la suppression de l'élargissement des courbes calorimétriques, qui serait en fait un autre type d'artefact. Il faut cependant noter que ce résultat est en désaccord avec la littérature sur un composé très proche, pour lequel la méthode calorimétrique directe était considérée comme exacte [LIU06].

Dans le cas des champs « forts », on constate que les diverses corrections que nous avons employées permettent **une très bonne cohésion des résultats entre les méthodes magnétiques, calorimétriques et les mesures directes.**

Concernant les deux derniers « pièges » rencontrés dans le cas des champs « faibles » (*i.e.* des champs qui comme ici 1T se situent en dessous du champ de transition métamagnétique à basse températures), ils illustrent bien **l'importance de « décomposer » le  $\Delta S$  réel au sens EMC, en « écrivant » les entropies des états « sous champ » et « sans champ ».**

## 5.6 Transition d'état de spin : (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

### 5.6.1 Introduction

Parmi les objectifs présentés dans le chapitre 4, une démarche originale a été proposée : obtenir un EMC sans faire intervenir d'ordre magnétique à longue distance, aux « hautes » températures ( $T > 20\text{K}$ ). Notons tout de suite que cette étude a plus pour but de chercher à valider cette idée, que de découvrir de nouveaux matériaux pour des applications RM. Dans cet objectif, les oxydes qui présentent une transition d'état de spin (SST), conduisant à une variation d'aimantation  $\Delta M$  à l'intérieur d'une zone paramagnétique, sont donc des candidats intéressants.

En 2002, ont été rapportés des résultats sur le  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  tout à fait en phase avec ce que nous recherchons [TSU02]. Dans ce composé semi substitué, *i.e.* avec moitié de  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  une variation d'aimantation (un  $\Delta M$  de  $0.3 \mu_B/\text{f.u.}$  sous 5 T) a été détectée à 90 K (Fig.5.6-1 A). A cette même température, a été observée une anomalie sur la courbe de capacité calorifique (Fig.5.6-1 B), prenant la forme d'un pic symétrique caractéristique d'une TPO. Enfin, toujours à cette température de 90 K, une transition métal-isolant a lieu (Fig.5.6-1 C), simultanément avec une forte variation des paramètres de maille (Fig.5.6-1 D).

Ce type de SST se développant sur un intervalle de température étroit est peu fréquent, et doit être distingué des transitions de spin liées au peuplement progressif induit par la température, de plus hauts états de spin (comme par exemple dans le fameux  $\text{LaCoO}_3$ ).

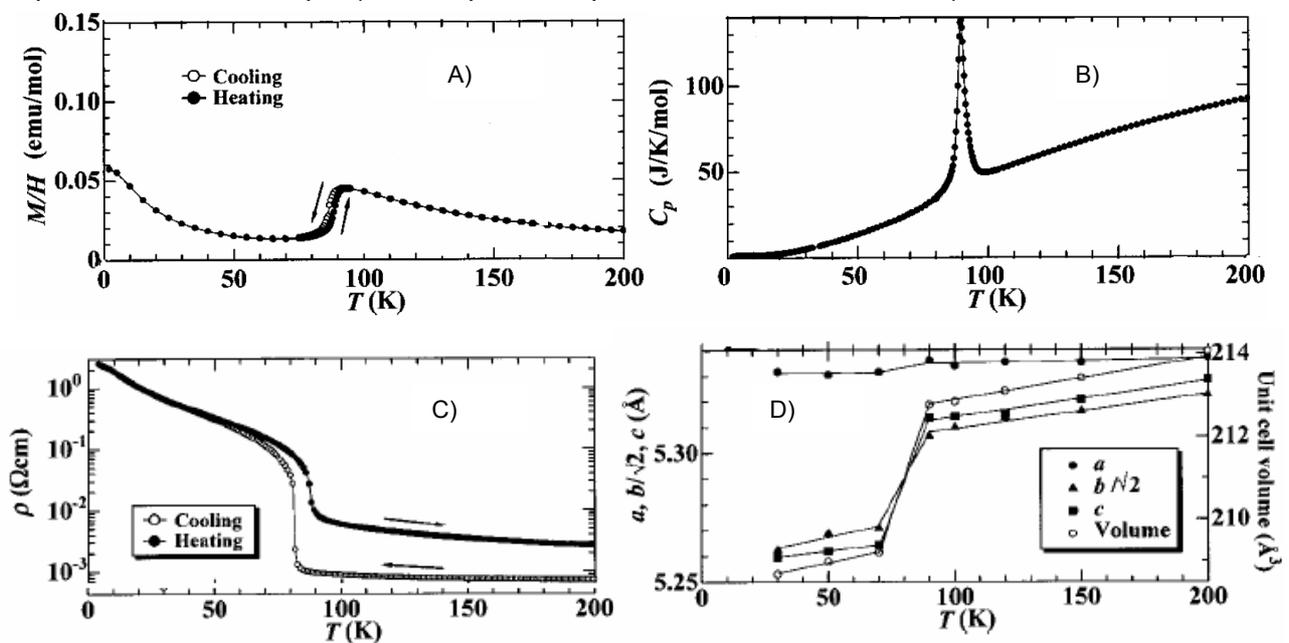


Fig.5.6-1 : A) Susceptibilité du  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  sous 5T ; B) capacité calorifique en champ nul ; C) Résistivité  $B=0$  ; D) paramètres de mailles et volume [TSU02].

Tsubouchi *et al.* [TSU02] attribua cette anomalie à 90 K à une « spin state transition » à l'intérieur d'un régime paramagnétique : une phase « basse température » [ $\text{Co}^{3+}$  « Low Spin » (L. S.) et  $\text{Co}^{4+}$  L.S.] transitant vers une phase « haute température » où les  $\text{Co}^{3+}$  ont des états de spin intermédiaires (I.S.) (les  $\text{Co}^{4+}$  n'étant pas modifiés).

Ce composé remplit donc nos critères pour l'étude d'un EMC sans ordre magnétique, d'autant mieux que cette TPO possède un grand  $\Delta S_{tr}$ , d'environ 23 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Pour générer de l'EMC, il fallait en outre espérer que cette température de transition puisse être décalée par l'application d'un champ magnétique. Un tel phénomène paraissait cependant très plausible, puisque le terme d'énergie Zeeman lié à l'existence d'un changement d'aimantation doit permettre au champ magnétique d'« activer » cette TPO.

Nous avons été ainsi amenés à étudier le Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, avant de nous concentrer sur un composé proche : Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>.

## 5.6.2 SST et conditions de synthèse

Une première controverse est apparue en 2007 au sujet du composé Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>. En effet, contrairement aux résultats de [TSU02], Chichev *et al.* rapportèrent un comportement plutôt ferromagnétique avec une T<sub>C</sub> à 75 K [CHI07]. En fait, l'obtention de deux comportements si différents peut s'expliquer à l'aide de travaux sur la stoechiométrie en oxygène [LUO06]. Un déficit en oxygène  $\delta$  modifierait le rapport Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> (écart à la semi substitution) ainsi que la géométrie de la maille, le rayon ionique du Co<sup>4+</sup> étant plus faible que celui du Co<sup>3+</sup>. Puisque la SST a aussi été observée dans des composés avec des rapports Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> s'éloignant de 1 [FUJ05], il est probable que les facteurs géométriques soient des paramètres déterminants pour favoriser l'obtention de la SST, comme montré dans [NAI10].

Dans cet article [LUO06] (Fig.5.6-2), on peut remarquer que : (i) les échantillons bruts de synthèse montrent un comportement plutôt typique de ferromagnétisme ; (ii) uniquement les échantillons recuits sous une forte pression d'oxygène présentent l'indice d'une SST, sous la forme d'un changement du signe de la pente de M<sub>B</sub>(T) (vers 60 K pour 280 atm).

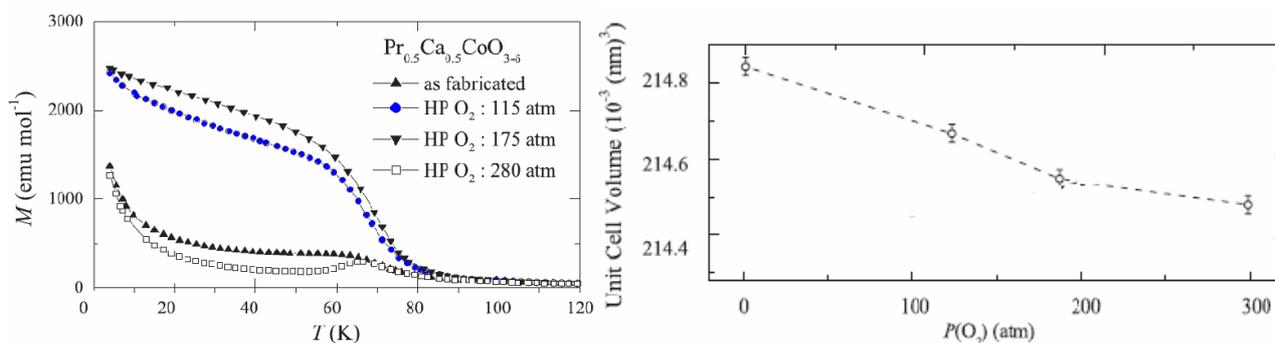


Fig.5.6-2 : A gauche M<sub>B</sub>(T) FCC, B=0.1 T de Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>. A droite volume de maille de ces composés de [LUO06]

Nous avons synthétisé Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> par une méthode classique (Chap.2). Notre limitation de pression en oxygène pour les recuits étant de 130 bars, il n'a pas été possible d'obtenir de SST dans ce composé semi-substitué. Cependant, dans le but de caractériser un comportement FM-PM « standard » dans une cobaltite, l'EMC du O<sub>3-δ</sub> (non recuit sous pression) a été enregistré et sera l'objet de la section suivante.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la composition substituée (Pr<sub>1-y</sub>Sm<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> qui était en 2009 (date du début de notre étude) l'une des rares compositions en dehors du Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> à montrer aussi une SST pour des x autour de 0.3 [FUJ04], [FUJ05].

L'intérêt de travailler en décalage par rapport au composé historique se perçoit qualitativement en considérant le mélange de précurseurs utilisés. En effet, diminuer la quantité de calcium (CaO) dans le composé permet de diminuer le déficit en oxygène du mélange réactionnel avant même la synthèse. Ce décalage de  $x$  doit cependant être compensé par une autre modification sur le site A, par exemple sur la nature de la terre rare. Nous avons choisi le composé  $(Pr_{1-y}Sm_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$  avec  $x=0.3$  et  $y= 0.3$  sur la base des travaux de [FUJ05] de manière à avoir une « belle SST » vers 90K comparable à celle du  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ .

### 5.6.3 Etude du $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_{3-\delta}$ : EMC typique des cobaltites, associé à une Tc-TSO

Ce composé déficitaire en oxygène provient de la tentative de synthèse du  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$  de [TSU02]. On peut constater (Fig.5.6-3) que, partant d'un échantillon brut de synthèse qui présente un comportement FM similaire à [CHI07], l'utilisation de recuits sous pressions d' $O_2$  plus élevées permet de s'approcher du comportement SST de [TSU02]. Cependant avec notre pression maximum (de 130 bars d' $O_2$ ) nous restons éloignés de celui-ci. On observe que : (i) le volume de maille obtenu par R-X de  $\approx 214.75 \text{ \AA}^3$ , qui est compatible avec les valeurs de [CHI07] (Fig.5.6-2), reste trop élevé ; (ii) en aimantation (Fig.5.6-3), l'importante diminution d'aimantation du composé recuit par rapport au composé brut traduit l'affaiblissement du FM, cependant le  $\Delta M$  de la SST n'est toujours pas visible.

Pour le composé « FM » non recuit (Fig.5.6-3), les mesures d'aimantations  $M_B(T)$  montrent un comportement en créneau pour la courbe ZFCW sous 0.1T. Ce comportement autour de 20 K est lié à l'évolution du champ coercitif [CHI07]. La  $T_C$  à 70 K sous 0.1 T, semble de deuxième ordre comme en témoigne l'absence d'hystérésis entre les courbes FCC et FCW, ce qui autorisera l'utilisation de l'équation de Maxwell sur cette série de courbes.

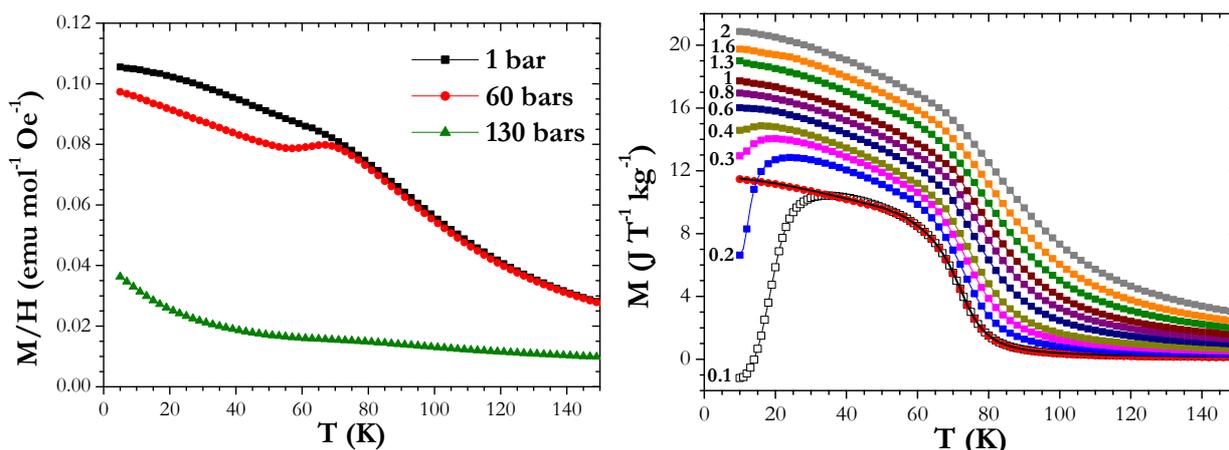


Fig.5.6-3 : A gauche :  $M_B(T)$  FCW sous 5 T du  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_{3-\delta}$  pour différents recuits. A droite : série de  $M_B(T)$  ZFCW sous divers champs : carrés [uniquement pour  $B=0.1$  T : (FCC ligne noire) et (FCW ●)]

La détermination de l'EMC (Fig.5.6-4) à partir des  $M_B(T)$  de la (Fig.5.6-3), mène à deux courbes  $\Delta S(T)$  différentes suivant l'histoire ZFCW ou FCW. On ne considérera que la courbe  $\Delta S$  à partir de  $M_B(T)$  FCW qui reflète le vrai EMC sans artefact lié au champ coercitif. Cet EMC normal est d'intensité limitée, avec  $\Delta S_{max} = -0.7 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $\Delta B = 2T$ .

## 5.6 Transition d'état de spin : (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

Ces faibles  $\Delta S$  sont dans la moyenne de ceux des autres cobaltites [CHA99], [LUO02], [KOU08], [SZY08] qui sont toujours modestes en raison des faibles aimantations impliquées dans ces composés. La courbe (Fig.5.6-4) ci-dessous peut être regardée comme un exemple typique de l'EMC d'une cobaltite en absence de SST.

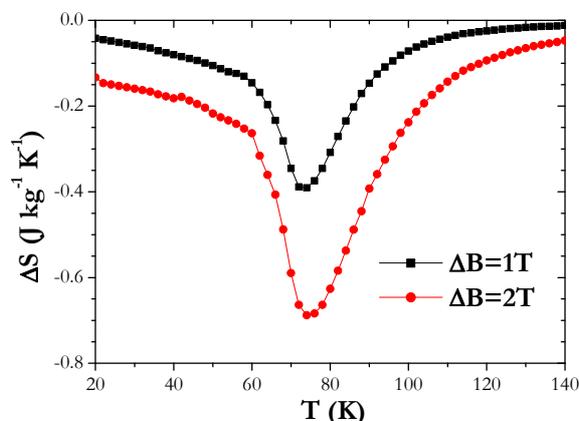


Fig.5.6-4 :  $\Delta S$  du  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  à partir de  $M_B(T)$  FCW.

### 5.6.4 Caractérisations physiques du $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$

Pour revenir à l'étude de la SST, nous allons commencer par reprendre les différentes signatures de cette transition en comparant nos résultats à ceux de la littérature [FUJ05].

► La première indication caractéristique de la SST est le saut d'aimantation autour de 90 K. Cette variation de susceptibilité se retrouve de manière identique dans notre échantillon et dans celui de 2005 (Fig.5.6-5) (la petite bosse vers 60 K est liée à la présence inopinée de O<sub>2</sub> dans la chambre du PPMS le jour de cette mesure)

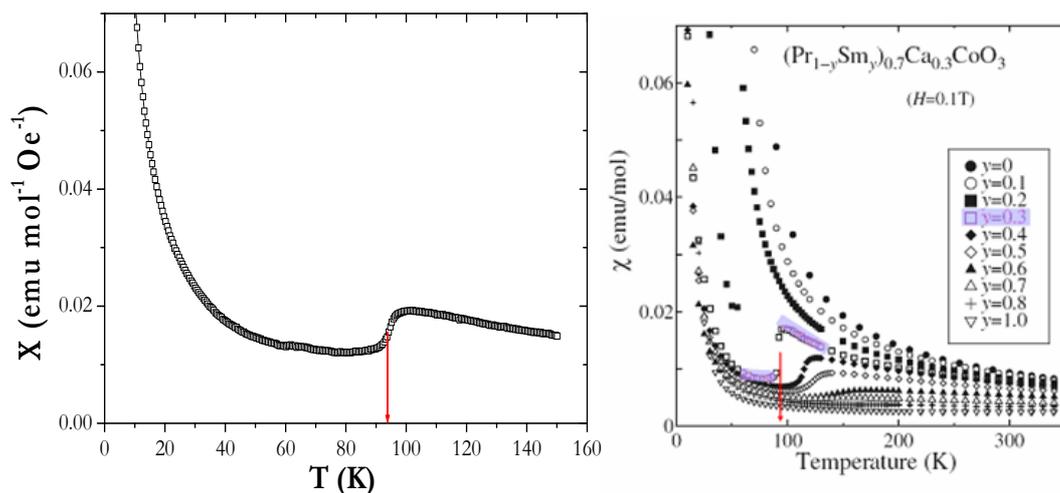


Fig.5.6-5 : A gauche,  $M_B(T)$  ZFCW  $B=0.1$  T du  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ . A droite courbe de [FUJ05], ↓ marque la SST

Cette augmentation de l'aimantation, lorsque T augmente, est directement liée au scénario de la SST : les  $\text{Co}^{3+}$  non magnétiques (L.S.) de la phase basse température disparaissant au profit de  $\text{Co}^{3+}$  magnétiques (I.S.) à la SST.

► Une autre signature typique de la SST est la transition métal -isolant ayant lieu lorsque la température décroît (Fig.5.6-6). Elle est souvent interprétée comme le changement des  $\text{Co}^{3+}$  avec un état spin intermédiaire qui fournissent des électrons itinérants ( $e_g$ ) vers des  $\text{Co}^{3+}$  (L.S.) avec des électrons fortement localisés. L'amplitude du changement de résistivité, deux ordres de grandeur, est comparable à celui de la littérature pour la même composition.

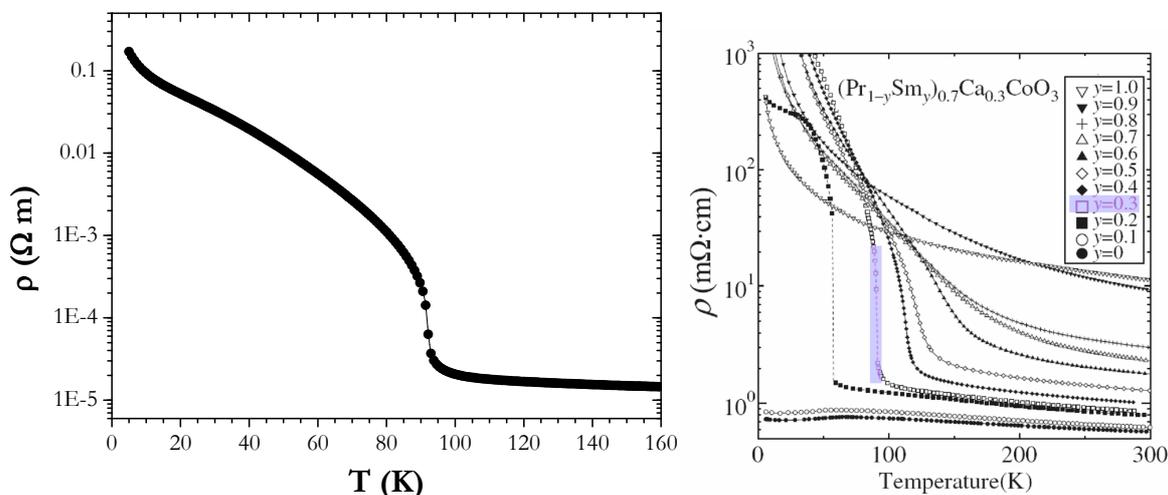


Fig.5.6-6  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  : A gauche  $R_B(T)$  T décroissante, B=0. A droite : résistivité de [FUJ05]

► La dernière indication distinguant la SST est le pic haut, étroit et symétrique observé lors des mesures de capacité calorifique (C) (Fig 5.6-7).

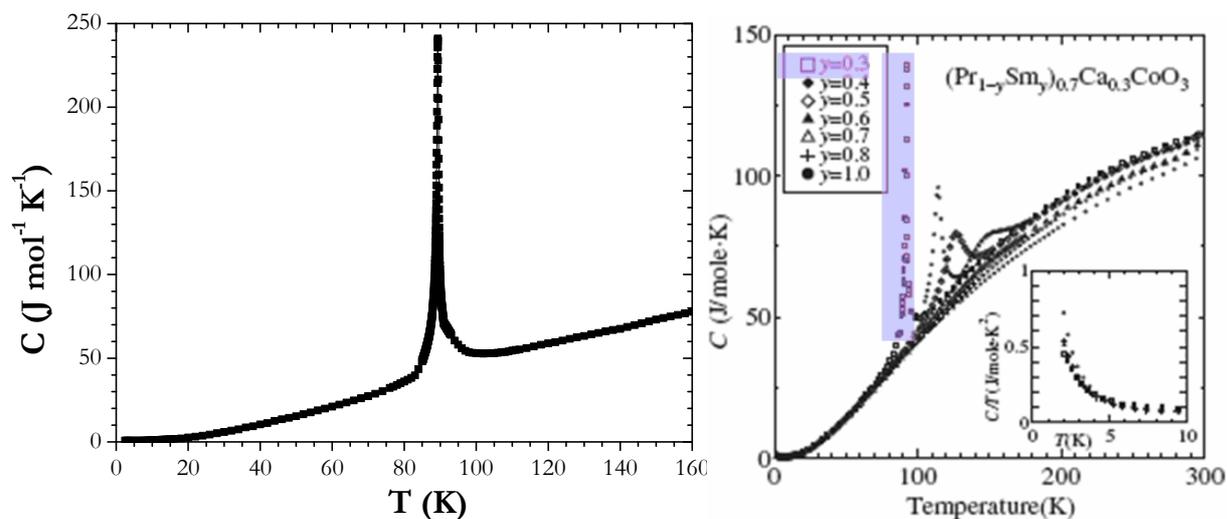


Fig.5.6-7 : A gauche  $C(T)$  B=0T (combinaison Q.D + SPM. autour de la SST). A droite :  $C(T)$  de [FUJ05].

Nous n'allons considérer ici que les courbes finales de C qui combinent des mesures QD en dehors de la SST et la SPM (branche cooling) au niveau de cette transition. Il peut être noté que cette combinaison a tendance à déformer un peu les pieds du pic, à la jonction SPM/QD. Contrairement au résultat de [FUJ05] dans notre cas, le pic de C atteint  $250 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , une différence qui est probablement liée à notre méthode spécifique d'enregistrement de la capacité calorifique (SPM voir Chap. 2).

Par intégration du pic de C après soustraction d'une ligne de base linéaire, on obtient une chaleur latente (L) proche de  $550 \text{ J mol}^{-1}$ . En termes de variation d'entropie, le saut à la transition, estimé suivant les critères habituels, conduit à  $\Delta S_{tr} \approx 28 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

## 5.6 Transition d'état de spin : (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

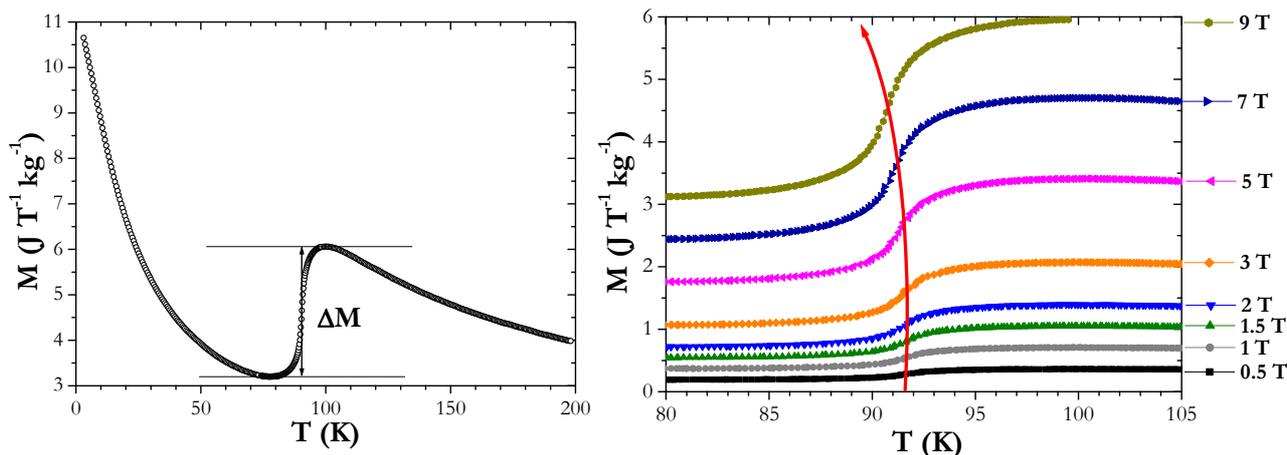


Fig.5.6-8 : Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : A gauche M<sub>B</sub>(T) ZFCW sous 9 T. A droite M<sub>B</sub>(T) ZFCW sous champs ; ↑ : SST

L'existence d'une évolution en champ de cette SST, n'est pas présentée dans les premières études, ni dans [TSU02], ni dans [FUJ05] ; elle n'a été rapportée que récemment dans le composé semi-substitué avec un  $\partial T_{SST} / \partial B \approx -0.5$  K/T [GON10]. Pour notre composé, il peut tout d'abord être noté que le champ ne modifie pas l'allure globale des courbes M<sub>B</sub>(T) [comparaison entre (Fig.5.6-5) et (Fig.5.6-8 gauche)]. En particulier, la transition ne s'élargit pas sous champ.

Par contre, lorsque B augmente il y a une évolution quasi linéaire du ΔM (constatable Fig.5.6-8, et représenté Fig.5.6-9 pour plusieurs séries de données). La sensibilité au champ de la température de transition est limitée. Par exemple, (Fig.5.6-9) entre 0.5 et 9 T, le décalage lié au champ est d'environ -1.1 K, à première vue plus faible que dans un x=0.5. Ces mesures magnétiques révèlent aussi un hystérésis thermique d'environ 1.5 K attribuable au caractère TPO de la SST comme il l'a été remarquée par [TSU02] dans le composé x= 0.5. L'application de la relation de Clausius-Clapeyron  $\Delta S_{tr} = -\Delta M / (dT_{tr} / dB)$  conduit à une estimation comprise entre 20 et 28 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (incertitude associée à la pente dT<sub>tr</sub>/dB).

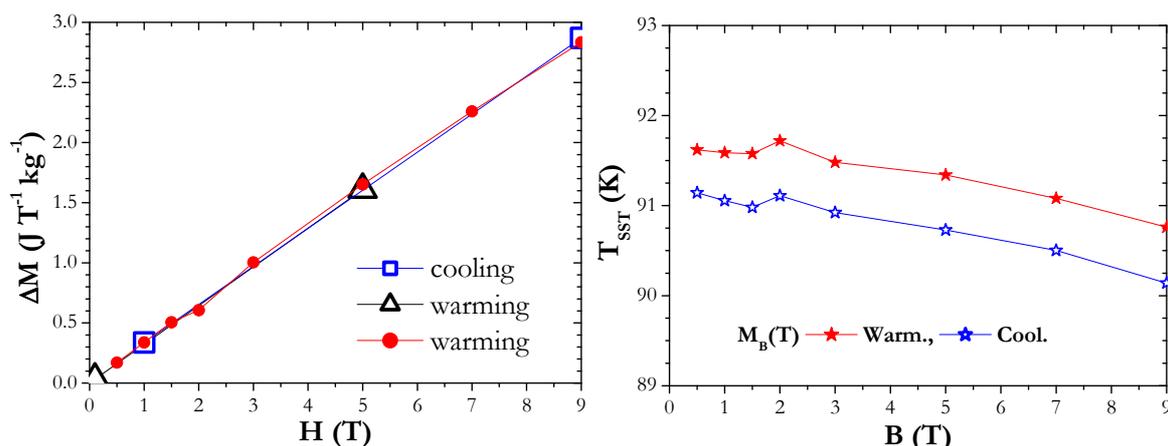


Fig.5.6-9 Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : A gauche, ΔM(H) pour plusieurs séries de données M<sub>B</sub>(T). A droite, plan B(T)

L'effet du champ magnétique et la présence d'hystérésis se manifeste sur d'autres mesures physiques, comme la résistivité. Sur ces R(T) (Fig.5.6-10) le décalage de la TPO par le champ (≈1K) et l'hystérésis (≈1.5K) sont en très bon accord avec les mesures d'aimantation (Fig.5.6-9). Cependant, la position de la SST semble varier entre les deux techniques. Un léger décalage existe aussi avec les mesures calorimétriques.

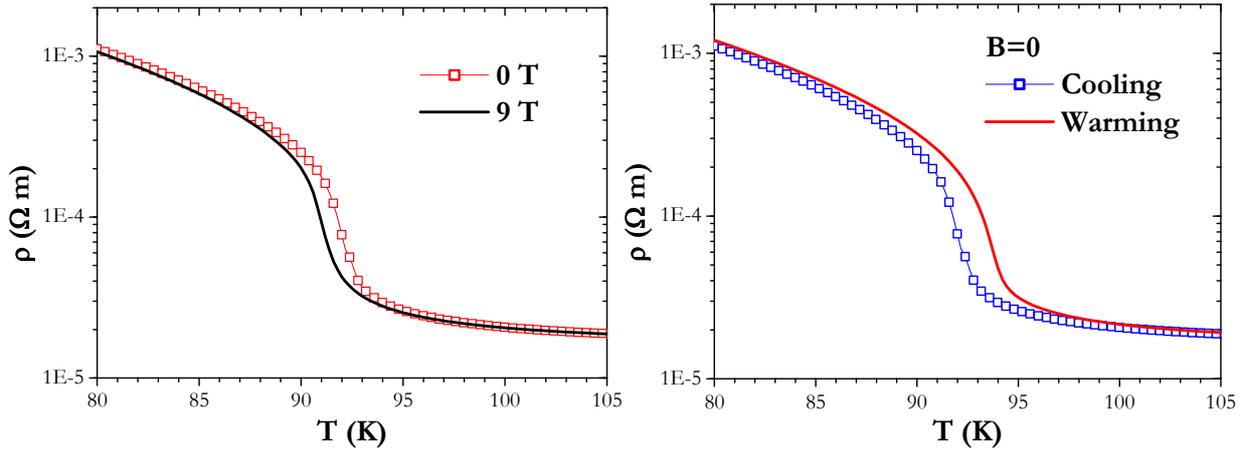


Fig.5.6-10  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ : A gauche  $R(T)$  (FCC) sous champ. A droite  $R(T)$  ( $B=0$ ) en fonction de l'histoire

Sur la Fig.5.6-11 (droite), nous avons reporté les lignes  $T_{\text{SST}}(B)$  issues des trois grandeurs physiques mesurées, et en tenant compte du sens de variation en température. Ces décalages pourraient être imputables à : (i) des différences dans la thermométrie des différentes options PPMS utilisées, (ii) des différences de critères pour juger de  $T_{\text{SST}}$ . Par exemple en  $C(T)$ , le  $T_{\text{SST}}$  est associé au maximum du pic, tandis qu'en  $R(T)$  ou  $M(T)$ , c'est le changement de pente de la courbe, (iii) des différences dans la vitesse de variation en température. L'importance de ce paramètre est illustrée sur la Fig.5.6-11 (gauche) dans le cas des mesures magnétiques. Cette dépendance temporelle fait alors penser à un hystérésis dynamique.

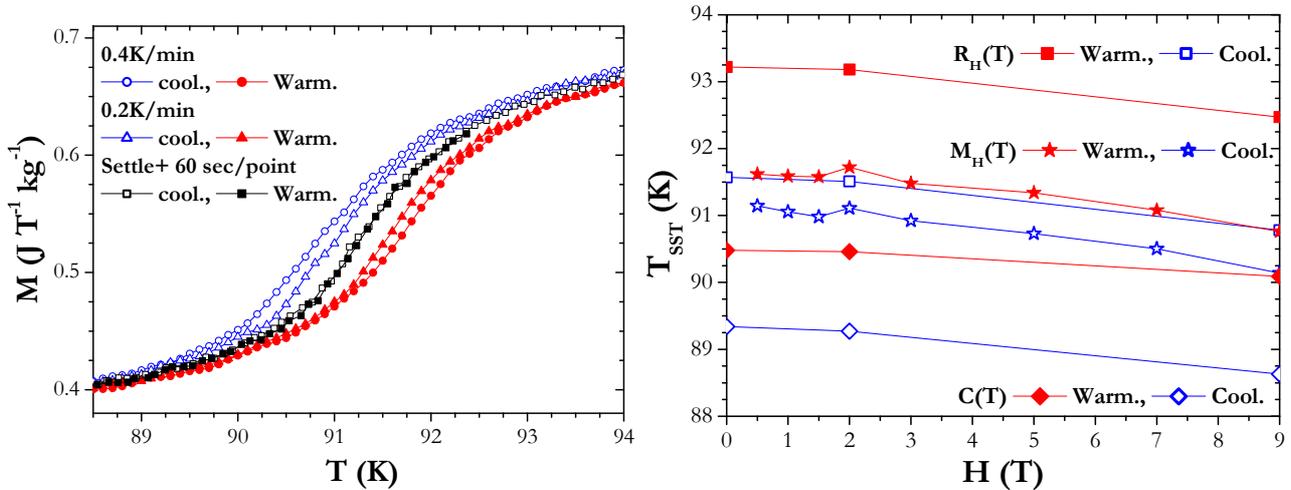


Fig.5.6-11  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  : A gauche,  $M_B(T)$   $H=1\text{T}$  pour divers paramètres. A droite, Plan  $T_{\text{SST}}$  vs.  $H$  par aimantation (0.5K/min), résistivité (0.5K/min) et  $C$  (SPM $\approx 2$  K/min)

**Au final, ces mesures préliminaires s'accordent sur la nature TPO de la SST, et son évolution en champ.** Malgré des petits décalages en température suivant les grandeurs physiques mesurées, on peut considérer avoir en moyenne :

- une SST positionnée vers 91 K
- un hystérésis d'environ 1.5 K (en moyenne)
- une largeur de transition d'environ 5K, indépendante du champ
- un  $\Delta S_{\text{tr}}$  par calorimétrie de  $28 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- un  $\Delta S_{\text{tr}}$  par Clausius-Clapeyron de  $20\text{-}28 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- un  $\partial T_{\text{SST}} / \partial B \approx -0.13 \text{ K / T}$  identique en warming/cooling, à l'origine d'un EMC inverse

### 5.6.5 Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : EMC par aimantation

Pour estimer l'EMC autour de la SST, nous avons débuté par la méthode la plus couramment employée : l'application de l'équation de Maxwell à une série de courbes d'aimantations isothermes. Ces  $M_T(B)$  sont regroupées sous forme de trois séries distinctes (Fig.5.6-12), chacune couvrant un domaine de température où pourra être observé un EMC spécifique.

La (Fig. 5.6-12 A) présente la série de  $M_T(B)$  relative à la diminution d'aimantation entre 5 et 80 K constatée sur la  $M_B(T)$  (Fig.5.6-5). La courbe "Up" à 5 K possède une forme arrondie, ne présentant pas de saturation. Elle est similaire à celles rencontrées pour un ferromagnétique juste au-dessus de sa  $T_C$ . De plus, une légère aimantation rémanente peut être observée sur la courbe "Do". Ces deux indices feraient penser à un état de base FM, comme déjà signalé pour le composé semi-substitué [TSU02].

Aux hautes températures,  $T > T_{SST}$ , (Fig.5.6-12 B), les  $M_T(B)$  reflètent le comportement classique d'un paramagnétique, la susceptibilité diminuant avec l'augmentation de la température.

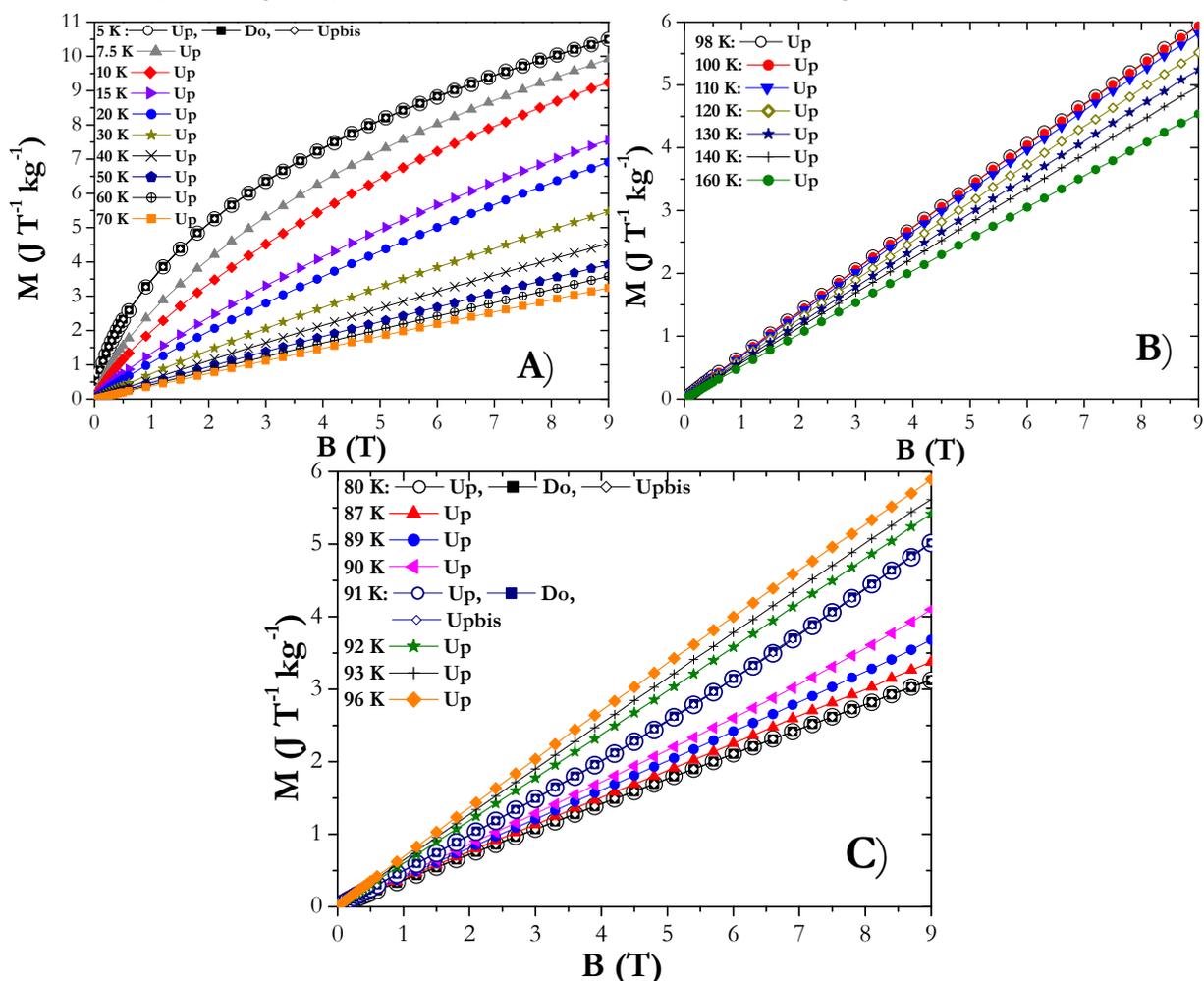


Fig.5.6-12 :  $M_T(B)$  du  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  pour différentes gammes de températures.

Dans la gamme de température de la SST (Fig.5.6-12 C), une toute autre évolution en température des  $M_T(B)$  est rencontrée. A 80 K la courbe, linéaire et parfaitement reproductible par cyclage en champ, est celle d'un paramagnétique.

Mais avec l'augmentation de la température, les pentes des  $M_T(B)$  augmentent et perdent à quelques températures (autour de  $T_{SST}$ ) ce caractère linéaire. L'évolution la plus franche de l'aire entre deux  $M_T(B)$  (qui est une grandeur associée à l'EMC) se situe entre les courbes à 90 et 91K, et sera donc la gamme de température où se situera un intense EMC inverse.

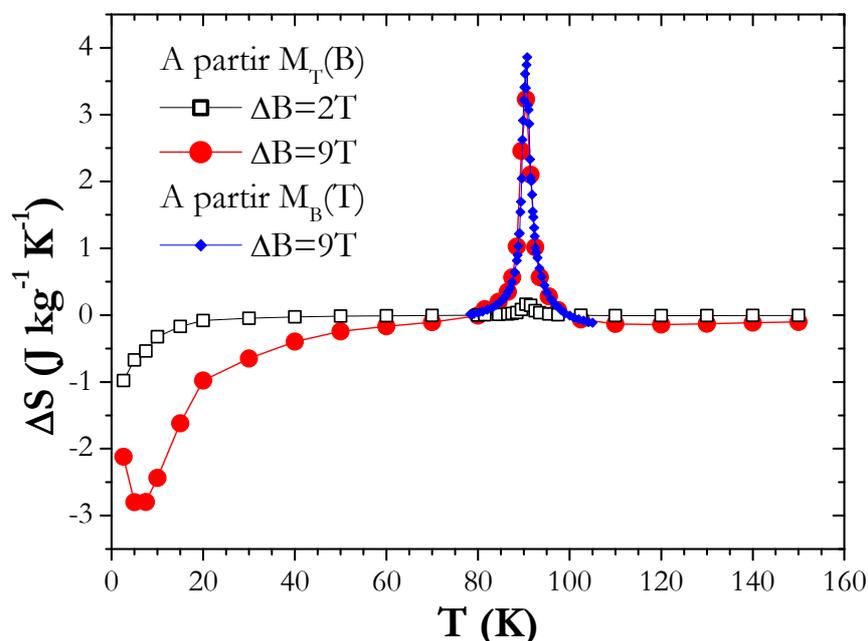


Fig.5.6-13 : Variation d'entropie du  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  par aimantation

En l'absence d'hystérésis magnétique aux températures supérieures à 5 K (à 5 K une toute petite ouverture est constatée aux bas champs), les courbes "Up" peuvent être traitées par l'équation de Maxwell. La variation d'entropie au sens magnétocalorique  $\Delta S$  est donc déterminée de cette manière (Fig.5.6-13). Le calcul de  $\Delta S$  par Maxwell a aussi été réalisé sur les  $M_B(T)$  (FCW) (de la Fig.5.6-8).

La courbe  $\Delta S$  ( $\Delta B= 9\text{T}$ ) reflète les évolutions spécifiques à chacun des 3 panels (Fig. 5.6-12) :

- (i) un EMC normal aux basses températures, d'intensité limité, qui disparaît doucement avec T. Cet EMC normal  $\Delta S < 0$ , serait compatible avec l'existence d'une  $T_c$  aux très basses températures comme proposé par [TSU02]. Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant.
- (ii) un **EMC inverse associée à la SST, qui démarre vers 80 K, montre ensuite un pic étroit ayant son sommet à 90.5 K et mène à un  $\Delta S(\Delta B= 9\text{T}) = + 3.3 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$** . L'obtention d'un tel  $\Delta S$ , plutôt modeste, est cohérente avec la faible signature de la SST en  $M_T(B)$  dans cette gamme de température. En particulier, le changement de courbure sur  $M_T(B)$  (5.6-12 C) se déroule sur une large gamme de champ et ne semble pas avoir fini son évolution à 9 T. En conséquence, même ce champ de 9 T n'a pas un "effet levier" suffisant pour déplacer l'intégralité de la transition vers une autre gamme de température que celle couverte en champ nul. Ainsi, même pour  $\Delta B=9 \text{ T}$ , le  $\Delta S$  (au sens EMC) est clairement plus faible que le  $\Delta S_{tr}$  ( $\approx 28 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).
- (iii) un EMC redevenant normal à  $T > T_{SST}$ , négatif et faible comme attendu dans un paramagnétique standard, qui tend vers 0 en direction des hautes températures.

### 5.6.6 Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : EMC par calorimétrie

L'EMC de ce composé peut aussi être déterminé par méthode calorimétrique. Ces  $\Delta S$  (et  $\Delta T_{ad}$ ) par calorimétrie, sont calculés à partir des courbes  $C(T)$  sous champ (combinaison de  $C(T)$  QD et de SPM « Cooling »). Le critère de comparaison pour obtenir les  $\Delta S$  de notre plus basse température  $T_{min}=2.5$  K (pour corriger l'absence de  $C(T)$  jusqu'à  $T \approx 0$ ) a été la procédure de normalisation vers un  $\Delta S(80K) = 0$  (§3.4). Cette zone présente en effet des  $M_B(T)$  de pente nulle (Fig.5.6-8) et donc un EMC par définition lui aussi nul.

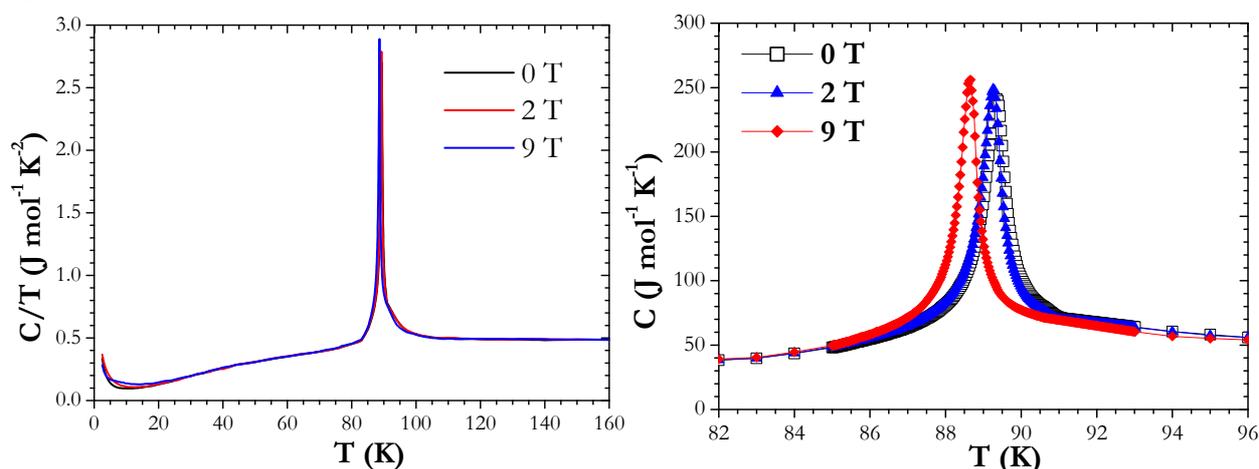


Fig.5.6-14 Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : A gauche,  $C/T(T)$  (QD+SPM). A droite, agrandissement en  $C(T)$  autour de la SST.

La Fig.5.6-14 montre le déplacement de la TPO en  $C(T)$  sous champ magnétique. Qualitativement, les courbes  $\Delta S(T)$  dérivées des mesures calorimétriques (Fig.5.6-15) et magnétiques (Fig.5.6-13) montrent le même comportement.

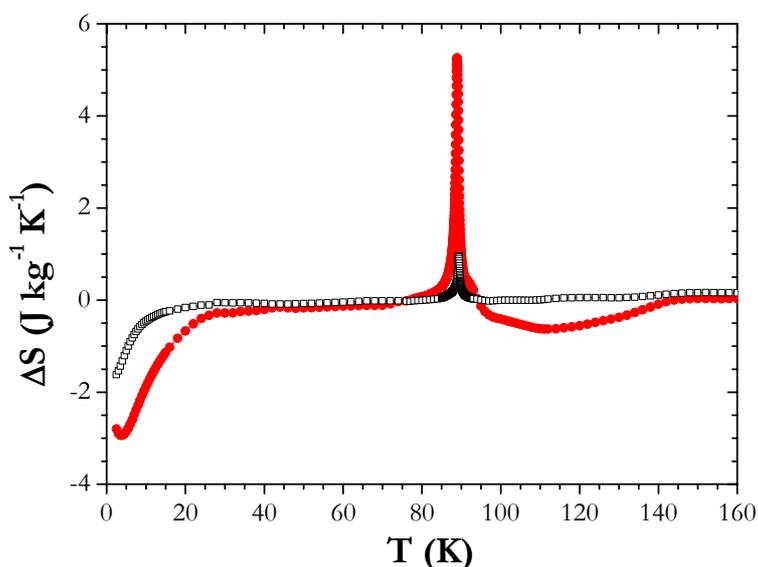


Fig.5.6-15 : Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> EMC par calorimétrie ( $\Delta H$  : 2 T  $\square$ ) et (9 T :  $\bullet$ )

La principale nouveauté apportée par ces mesures calorimétriques concerne l'intensité des pics d'EMC inverse qui atteignent maintenant + 1.0 et + 5.3  $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour 2 et 9 T. Sur les courbes par méthode calorimétrique, on observe que les largeurs des pics à mi-hauteur sont très faibles, seulement de 0.75 K et 1.1 K pour 2 et 9 T. Une importante résolution en température des  $\Delta S(T, \Delta B)$  est donc nécessaire pour pouvoir rendre compte de cet EMC se déroulant sur une gamme de température limitée.

Cet effet de la résolution en température a déjà été rapporté dans le composé  $Mn_3O_4$  (§5.4). Il apparaîtrait que les  $\Delta S$  par aimantation ne reflètent qu'une valeur moyenne sur une gamme de température correspondant à deux incréments de température entre les  $M_T(B)$ . Ainsi, autour du maximum de  $\Delta S$  sous 9 T, la variation d'entropie moyenne sur une incrémentation en température comparable avec les mesures d'aimantations :

$$\Delta S_{\text{moy.}}(90\text{K}, 9\text{T}) = \left( \int_{89}^{91} \Delta S(T, 9\text{T}) \text{from } C \right) / 2\delta T = +3.1 \text{Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

est alors tout à fait comparable avec les valeurs issues d'aimantation.

## 5.6.7 Comparaison de l'EMC entre les méthodes expérimentales

La détermination de l'EMC du  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$ , impliquant une TPO, s'accorde relativement bien entre les trois méthodes expérimentales, comme on peut le voir sur la Fig.5.6-16. Il existe cependant un petit décalage en température entre les  $\Delta S$  calculés à partir de  $M_T(B)$  (Fig.5.6-12), ou bien de  $M_B(T)$  (Fig.5.6-8), et ceux issus de mesure calorimétrique  $C(T)$  (Fig.5.6-15). Ce léger écart entre les positions du pic de  $\Delta S > 0$  peut être en partie lié aux remarques expérimentales faites au sujet des lignes  $T_{SST}(B)$  (Fig.5.6-11). Concernant le décalage d'environ 2 K du pic  $\Delta S$  par calorimétrie, il est surtout lié à l'hystérésis de cette TPO : les  $\Delta S(T)$  calorimétriques sont construites sur des mesures « cooling » (au niveau de chaque SPM), tandis que les  $M_B(T)$  sont mesurées en « warming » et que les  $M_T(B)$  semblent indépendante des histoires thermique ou magnétique. Enfin, aux hautes températures, le  $\Delta S$  est certainement légèrement surévalué dans nos mesures calorimétriques (cuvette vers 110 K), probablement dû à un décalage des courbes  $S(T)$  lié aux difficultés de mesure de  $C(T)$  autour des TPO.

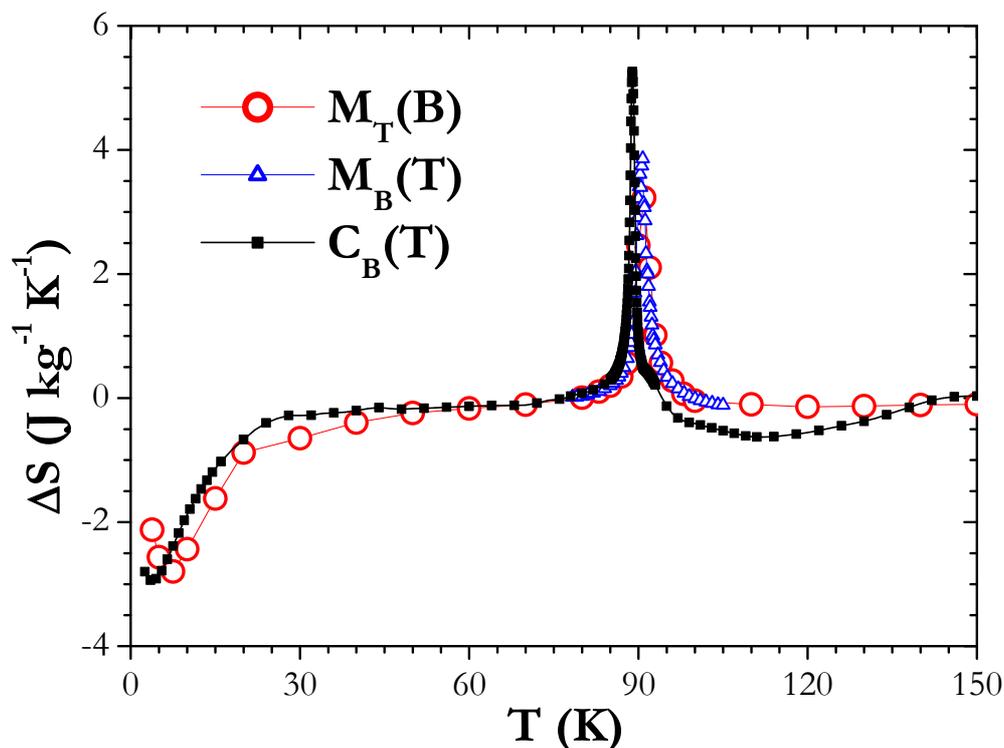


Fig.5.6-16 :  $\Delta S$  du  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$   $\Delta H=9T$

## 5.6.8 Conclusion

Le Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> subit une transition d'état de spin (SST) vers 90 K qui présente un comportement complexe puisque la largeur de la transition, l'hystérésis thermique et le décalage induit par le champ sont tous du même ordre de grandeur.

Ce composé présente trois EMC différents dans trois zones de température :

- aux  $T > T_{SST}$ , on observe le léger EMC normal attendu dans un paramagnétique
- un pic d'EMC inverse est visible autour de 90K. Cette **augmentation de l'entropie à la SST** peut être comprise ainsi : l'application du champ (qui est équivalente à traverser la transition en température croissante) permet aux Co<sup>3+</sup> d'atteindre des états de spins plus élevés donc d'augmenter leur entropie magnétique. Dans le même temps, il y a passage d'un comportement isolant vers métal qui augmente l'entropie électronique.
- **aux basses températures, un EMC normal est présent.** La nature de celui-ci, moins évidente, pourrait être attribuée à une T<sub>C</sub> « cachée » en dessous de 5 K comme proposé par [TSU02]. Cependant un scénario alternatif [HEJ10] proposé durant nos caractérisations, nous a poussé à revisiter cette interprétation, dans le chapitre suivant.

Du point de vue des performances, ce mécanisme basé sur une SST présente un EMC significatif en comparaison de celui basé sur une T<sub>C</sub>- TSO (Fig.5.6-4). Cependant, étant donné la faible sensibilité au champ de ce matériau, le  $\Delta S$  obtenu n'est finalement qu'une partie du  $\Delta S_{tr}$  et il requiert un champ élevé (9T) pour atteindre les performances du même ordre de grandeur que les meilleurs intermétalliques (autour de 90 K, par exemple :  $\Delta S(\text{HoCo}_2, \Delta B=2 \text{ T}) = -11.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [GSC05]). De plus, cet EMC autour d'une SST est très étroit, d'une largeur à mi-hauteur ne dépassant pas 2 K même pour  $\Delta B=9\text{T}$  ce qui conduit à des  $\Delta T_{ad}$  très faibles, de -0.6K pour 9T.

L'enseignement principal de cette étude est la **mise en évidence, pour la première fois, d'un EMC significatif dans un paramagnétique à haute température.** Cette étude fut aussi le point de départ d'une investigation sur la nature de la SST et de l'EMC basse température qui sera traitée dans le chapitre 6.

## 5.7 E.M.C. inverse dans un alliage d'Heusler : $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$

Une stratégie pour obtenir de forts  $\Delta S_{\max}$  est de s'intéresser à un composé présentant un EMC inverse autour d'une TPO. Dans ce cadre, en particulier autour de la température ambiante, les alliages Heusler peuvent être de bons candidats.

Entre 2008 et 2010, une série d'études sur des Ni-Co-Mn-X (X= In, Sb, Sn) a indiqué que les composés avec du cobalt et une proportion de manganèse supérieure à 25% peuvent présenter des performances encore plus intéressantes que les Ni-Mn-X (X= In, Sn, Ga, Sb) classiques. [HAN08], [LIU08], [KHO10], [KHO10b], [BOU10], [REC10]. Ces deux types d'Heusler possèdent généralement un EMC inverse autour de la transition martensitique, et un EMC normal à plus haute température, lié à la  $T_C$  de la phase austénitique.

Sur la base des premiers travaux de la série Ni-Co-Mn-X, ainsi que sur l'étude initiatrice [KAI06], on peut remarquer plusieurs particularités qui laissent espérer un EMC inverse amélioré dans les composés avec du Co :

- La réponse magnétique de la phase martensitique est très faible. Elle est généralement soit AF ou PM, ce qui dans une vision « Clausius Clapeyron » va permettre d'augmenter l'EMC grâce à l'accroissement du  $\Delta M$ , en comparaison des Ni-Mn-(Ga, Sn, In) habituels où les phases martensitique (M) et austénitique (A) sont toutes deux ferromagnétiques.
- les  $\Delta S_{tr}$  impliquées sont plus élevées. Dans les Ni-Co-Mn-In, ces  $\Delta S_{tr}$  semblent compris entre 23 et 69  $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  suivant la composition [ITO07], tandis que pour les Ni-Mn-Ga proches de la composition historique de [HU00], le  $\Delta S_{tr}$  est compris entre 2 et 6.6  $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  [KIM05]

Nous nous sommes donc intéressés à une composition rassemblant tous ces avantages, le  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ , dont plusieurs échantillons –des monocristaux- nous ont été fournis par D. Bourgault *et al.* de l'institut Néel de Grenoble [BOU10]. L'EMC de ce composé ayant déjà été rapporté sur la base de mesures d'aimantations par cette équipe, nous nous sommes concentrés sur les caractérisations calorimétriques.

### 5.7.1 Littérature : EMC par méthode magnétique

Commençons par rappeler quelques résultats de la littérature sur ce composé. Comme on le voit (Fig.5.7-1 gauche), en chauffant, la transformation austénitique débute à  $A_s = 368\text{K}$  et se termine à  $A_f = 383\text{K}$  (en refroidissement,  $M_s = 378\text{K}$  et  $M_f = 358\text{K}$ ) [BOU10]. Comme espéré pour ces composés, le  $\Delta M$  est très important. Pour 7T il, est (en moyenne Warm/Cool) de  $84\text{ J T}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ , ce qui mène à des estimations par Clausius-Clapeyron d'un  $\Delta S_{mag} = \Delta M / (\partial T_{tr} / \partial B)$  entre 41 (Warm) et 30 (Cool)  $\text{J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  [BOU10].

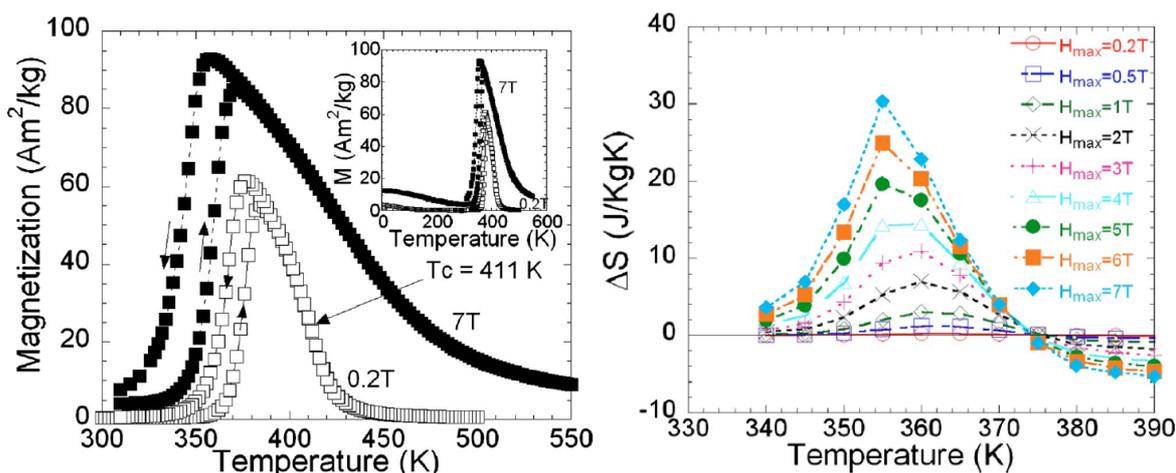


Fig. 5.7-1 Données de [BOU10] sur  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  : A gauche :  $M_B(T)$ . A droite :  $\Delta S(T)$  par Maxwell sur  $M_T(B)$  « Do »

A plus haute température, la  $T_C$  de la phase austénitique (A) se situe vers 411K. Cette  $T_C$  génératrice d'EMC normal est proche de la TPO. En conséquence, il y aura un changement de signe sur les courbes  $\Delta S(T)$  : l'EMC inverse de la TPO disparaît au profit d'un EMC normal vers 375 K (Fig.5.7-1 droite). L'EMC de la TPO est centré vers 357 K et présente des performances par « Maxwell » de 7, 22 et 30  $J kg^{-1} K^{-1}$  pour des  $\Delta B$  respectivement de 2 , 5 et 7 T.

Sur la Fig.5.7-1 (gauche), on note que les  $M_B(T)$  ont une pente tendant vers zéro en dessous de 300K, un comportement conduisant à des  $\Delta S$  nuls (ce qui est d'ailleurs en accord avec la tendance visible sur les courbes  $\Delta S(T)$  issues de  $M_T(B)$  qui sont montrées sur la Fig.5.7-1 droite). Ainsi, on pourra raisonnablement débiter les mesures de capacité calorifique à  $T_{min}=270$  K en faisant l'hypothèse que le  $\Delta S(270K)= 0$ .

## 5.7.2 Mesures préliminaires :

Comme signalé dans le chapitre 2 (§ 2.3.3) l'enregistrement de la capacité calorifique (C) de ce composé cumule trois difficultés : (i) travail à haute température (>300K), (ii) TPO large ( $\approx 20K$ ) et intense, (iii) échantillon qui s'arrache de la plateforme de calorimétrie sous champ.

L'enregistrement de C sur plusieurs échantillons avait montré des propriétés physiques différentes suivant les échantillons. En particulier, de nettes disparités apparaissent entre des mesures consécutives (effet de cyclage) ou bien suivant la masse des échantillons (différence entre « avant » et « après » amincissement). Il ne sera présenté ici que la caractérisation de C finale réalisée sur notre dernier échantillon (second échantillon  $m= 34.49$  mg, collé au VGE, avec des mesures analysées par la méthode l'«enveloppe » §2.3).

La première étape de notre étude a consisté à vérifier que cet échantillon pourra être comparé avec les travaux de D. Bourgault *et al.* (§5.7.1). Le critère de comparaison va être la courbe d'aimantation en fonction de la température (mode ZFCW) sous un champ de 0.2 T. Du point de vue de la reproductibilité, on peut remarquer que la première courbe  $M_B(T)$  (Fig.5.7-2) est nettement décalée ( $\approx 1K$ ) par rapport aux suivantes. Cet effet de vieillissement lors des premiers cycles thermiques autour des transitions martensitiques est dû à leur « caractère structural », c'est un effet relativement fréquent dans ces intermétalliques. Ce vieillissement a tendance à se stabiliser après quelques cycles, comme nous pouvons l'observer sur nos mesures qui ne présentent plus que des différences minimales lors des  $M_B(T)$  suivantes (Fig.5.7-2).

Un premier regard à l'insert (Fig. 5.7-2) montre bien que cet échantillon correspond au comportement attendu : une phase (M) basse température peu magnétique ( $M < 1 \text{ JT}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ) évoluant brusquement autour de 375 K vers la phase (A) possédant une forte aimantation [ $M_{\text{max}}(0.2\text{T}) = 53 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ] compatible avec les  $57 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  de [BOU10] (Fig. 5.7-1).

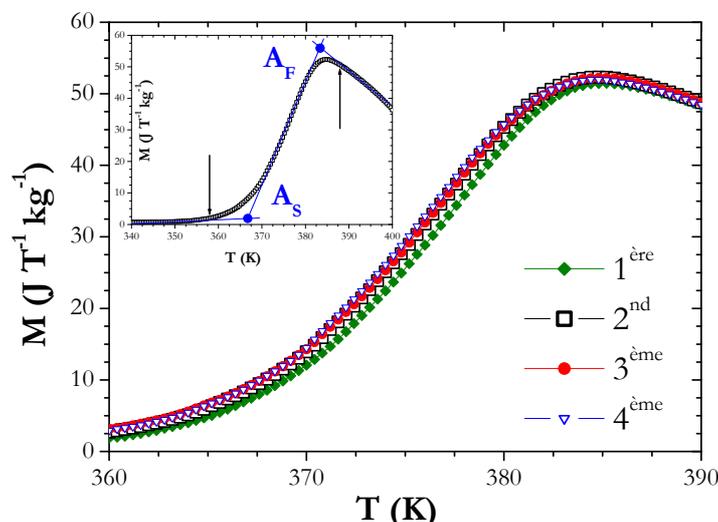


Fig. 5.7-2.  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  :  $M_B(T)$  (ZFCW)  $B=0.2 \text{ T}$  pour des mesures successives. L'insert représente la deuxième mesure sur une gamme de température plus large.

De même, les valeurs de  $A_S=367 \text{ K}$  et  $A_F=383 \text{ K}$  (définies par les constructions montrées dans l'insert et repérées par des cercles) sont en accord avec les résultats de la littérature et en particulier de [BOU10]. En conséquence, l'EMC par aimantation de [BOU10] pourra légitimement venir en comparaison de nos mesures calorimétriques.

### 5.7.3 Mesures calorimétriques :

Les mesures de capacité calorifique ( $C$ ) ont été réalisées (Warm.) entre 270K et 396 K, avec des échauffements en température suffisamment larges (3K) pour permettre l'emploi de la méthode de l' « enveloppe » (§2.3.3). Ces mesures ont été effectuées pour des champs de 0, 2, 5 et 7 T (Fig.5.7-3).

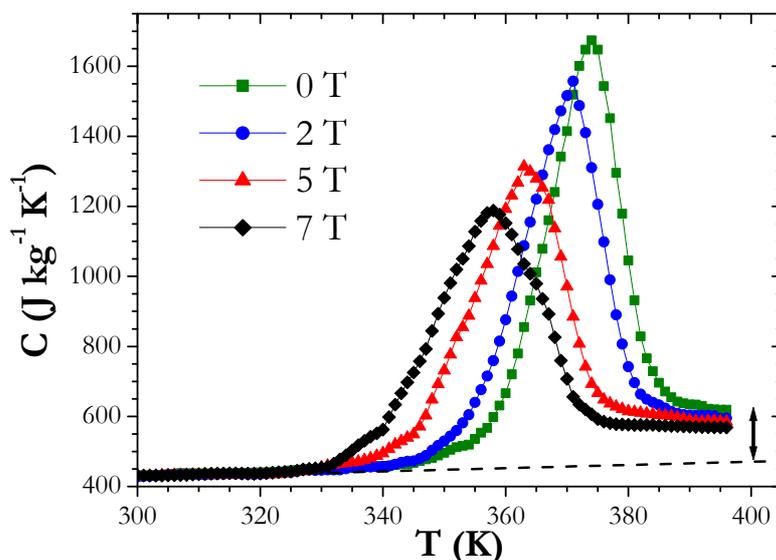


Fig. 5.7-3.  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  : Capacité calorifique vs. T. ; la flèche en bas à droite marque le décalage des C hors TPO

Premièrement, on peut noter une évolution quasi linéaire des  $C(T)$  et une superposition des différents champs entre 270 K et 330 K, deux indications rejoignant les mesures d'aimantation : il ne se passe rien d'intéressant pour l'EMC sur ce domaine de température.

Autour de la transition martensitique sous  $B=0T$ , on retrouve les divers attributs d'une TPO. Tout d'abord la forme est plutôt symétrique et l'intensité du pic de  $C$  ( $1670 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) est élevée. On peut noter que ce pic à une forme presque « triangulaire » avec une base relativement étendue en température (par exemple, entre 355 et 388 K pour  $B=0$ ) qui reflète la largeur importante de la transition.

La différence entre ces températures de début et de fin de transition, en champ nul, et celles ( $A_S$  et  $A_F$ ) commentées dans la partie précédente est uniquement due à une question de critères. En effet, sur l'insert de la Fig.5.7-2, en utilisant les critères de [KAI06], les températures  $A_S$  et  $A_F$  (les cercles) ne correspondent pas aux variations de pentes des  $M_B(T)$  (les flèches).

Si l'on compare cette courbe en champ nul avec celles de la littérature pour des compositions proches (réalisées aussi sur PPMS-modèle 2 tau), on remarque que notre valeur de  $C_{\max}$  est largement supérieure aux  $5400 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  observé dans un Ni-Co-Mn-Sb [NAY10] ou aux  $3500 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  d'un autre Ni-Co-Mn-In [VAS10]. Cet écart peut être attribué à notre méthode d'enregistrement de la  $C$  (§2.3) (et/ou à un effet de composition).

Un dernier fait notable de cette comparaison est la « marche » de  $C$  à la transition M/A (repérée par la flèche Fig.5.7-3). Ce décalage entre les portions quasi linéaires de  $C(T)$  (dans notre cas  $\approx 900 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) avant et après la TPO, se retrouve dans tous ces cas. Cette  $C$  plus élevée de la phase A est la résultante d'une modification des contributions structurale et électronique de l'entropie. En effet, la résistivité dans la phase A est généralement moitié plus faible que celle dans la phase M [HAN08]. En conséquence, on peut considérer, grossièrement, que le coefficient linéaire dans la capacité calorifique de la phase A est supérieur à celui de la phase M, ce qui augmente la contribution électronique ( $\gamma T$ ). D'autre part, le  $\Delta V/V$  positif [KAI06] à la transition structurale va provoquer une diminution de la température de Debye dans A et donc une élévation de la contribution de réseau.

L'évolution en champ de la transition M/A suit l'évolution « standard » d'une TPO. Considérons comme température caractéristique de la transition ( $T_{tr}$ ), l'abscisse du pic de  $C(T)$  [Cette  $T_{tr}$  est en pratique très proche de  $(A_S+A_F)/2$ ]. L'application du champ favorise la phase A à forte aimantation, déplaçant la transition de 374 K à 358 K entre 0 et 7 T, soit un  $\partial T_{tr} / \partial B \approx -2.35 \text{ K/T}$ . De plus, il y a un élargissement de la transition sous champ, ce qui se traduit par un pic de  $C$  plus large et moins intense.

## 5.7.4 Courbes $S(T)$ :

A partir des mesures de capacité calorifique précédentes, il est possible de reconstruire les courbes  $S(T)$  sans champ et sous différents champs. Celles-ci sont montrées sur la Fig.5.7-7 pour  $B= 0 / 2 / 5$  et 7 T. Une construction schématique illustrant la différence entre  $\Delta S_{tr}$  et  $\Delta S$  est aussi présentée sur cette figure (en considérant la valeur maximale de  $\Delta S$  sous le plus grand champ, 7T).

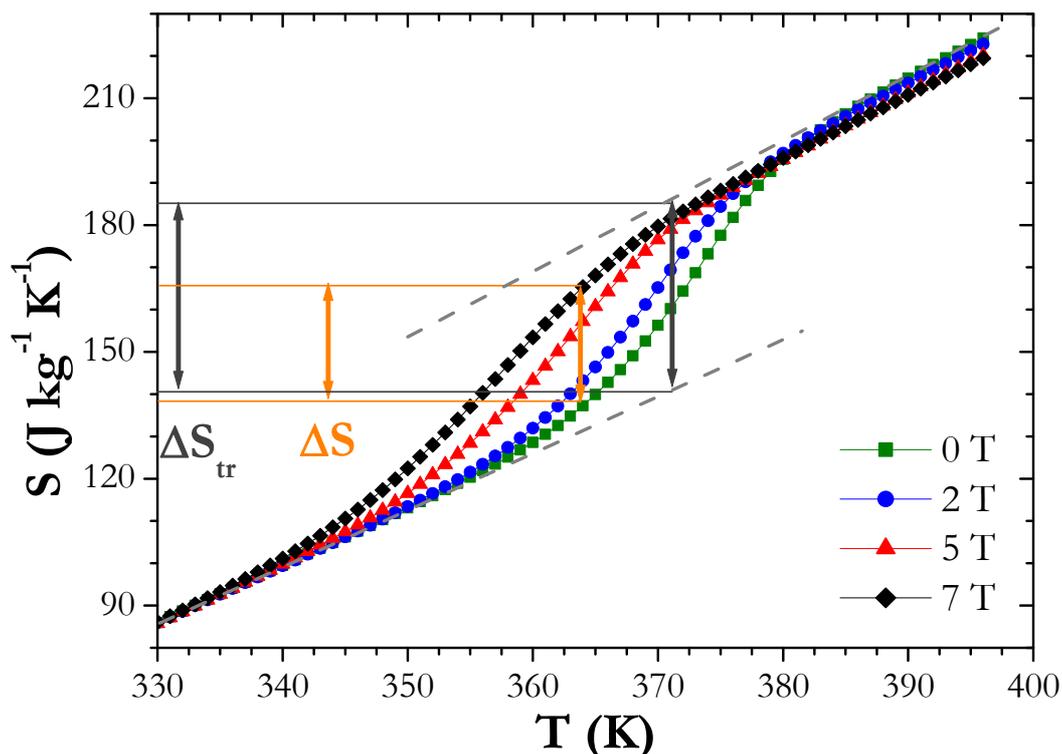


Fig.5.7-4.  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ : Entropie vs. T. (en considérant  $S(270\text{K})=0$ ). Les pointillés sont des extrapolations linéaires des régimes  $T \gg T_{tr}$  et  $T \ll T_{tr}$  pour  $B=0$  ; les flèches marquent les  $\Delta S_{max}$  (MCE) et  $\Delta S_{tr}$

### 5.7.4a $\Delta S_{tr}$ : comparaison au $\Delta S$ (MCE)

Tout d'abord, on peut noter (Fig.5.7-4) que  **$\Delta S$  (au sens MCE) est significativement plus faible que  $\Delta S_{tr}$**  même pour une variation de champ de 7 T. De façon générale, on a vu au Chap.3 que si le décalage en champ de la température de transition est plus faible que la largeur de cette transition, le  $\Delta S$  (EMC) est forcément plus petit que le  $\Delta S_{tr}$ .

Rappelons que notre construction du  $\Delta S_{tr}$  se base sur une extrapolation linéaire des  $S(T, B=0)$  avant et après la transition, et considère l'écartement entre les deux au milieu de la transition. Il faut noter que cette méthode ne prend pas en compte le décalage de  $C(T)$  avant et après la transition.

Dans l'étude des cobaltites avec SST -chapitre précédent-, on avait considéré que le  $\Delta S_{tr}$  était lié à l'intégrale entre la courbe  $C(T)$  au niveau de la TPO et une portion linéaire reliant les deux  $C$  « background » (une méthode déjà employée dans la littérature [TSU02]). En procédant de même on obtient ici une aire de  $L \approx 16\,700 \text{ J kg}^{-1}$ .

Schématiquement (Fig.5.7-5), on constate que la méthode employée ici (Fig.5.7-4), en prolongeant linéairement les  $S(T)$ , modifie peut être légèrement l'estimation du  $\Delta S_{tr}$  (zone marquée par le point d'interrogation Fig.5.7-5)

Cependant, cette différence engendrée par le choix des critères est extrêmement faible dans le cas présent. **Le  $\Delta S_{tr}$  obtenu -dans les deux cas- est d'environ  $45 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$**

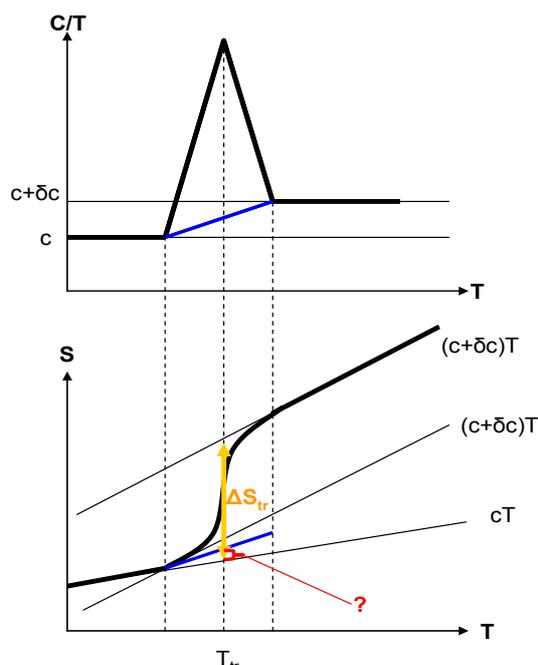


Fig.5.7-5 : Représentation schématique des courbes C/T et S versus T autour d'une TPO

### 5.7.4b $\Delta S_{tr}$ : comparaison à la littérature

La méthode de l'« enveloppe » utilisée pour mesurer les C(T) étant sujette à caution, nous avons voulu voir si le  $\Delta S_{tr}$  obtenu ( $\approx 45 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) était comparable avec les valeurs de la littérature. Pour les Heusler à l'indium, les  $\Delta S_{tr}$  (par DSC) varient de  $33 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour le  $Ni_{49.5}Mn_{35.5}In_{15}$  à  $8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour le  $Ni_{50}Mn_{36}In_{16}$  [MAN08]. Il y a donc une forte variation de  $\Delta S_{tr}$  suivant le taux d'In. Il y a aussi une rapide évolution du  $\Delta S_{tr}$  en fonction du taux de Co [LIU08b], de telle sorte qu'il peut être délicat de faire des comparaisons en considérant seulement la composition « nominale ».

Il s'avère que le  $\Delta S_{tr}$  d'une composition identique à la nôtre ( $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ ) a déjà été rapporté à  $58.7 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  (DSC) [ITO07]. Mais ce composé présentait une  $T_C$  à 367 K, alors que la  $T_C$  du nôtre se situe autour de 411 K. D'après cette étude (Fig.5.7-6 gauche), on constate que si In est plus élevé que 12.5 ou si le taux de Co est supérieur à 5, le  $\Delta S_{tr}$  diminue très rapidement. Ainsi, une très faible fluctuation de composition a de fortes conséquences sur le  $\Delta S_{tr}$ .

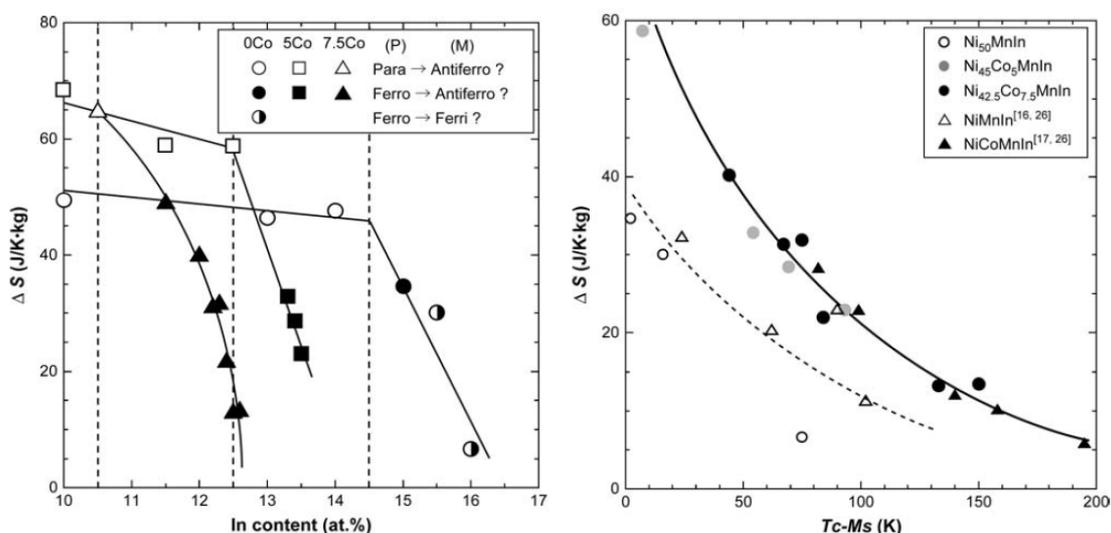


Fig.5.7-6 de [ITO07] : A gauche :  $\Delta S_{tr}$  suivant les compositions. A droite :  $\Delta S_{tr}$  en fonction de l'écart entre les températures de transition.

Par ailleurs, pour ces composés Ni-Co-Mn-In, il semble exister une relation générale entre le  $\Delta S_{tr}$  et l'écart entre la température de transition martensitique ( $M_S$ ) et la  $T_C$  de la phase A (Fig.5.7-6 droite). Dans la partie (§5.7.1), on a vu que notre composé est caractérisé par  $T_C=411$  K et  $M_S=378$  K, soit  $T_C-M_S=33$  K, ce qui correspondrait d'après (Fig.5.7-6 droite) à un  $\Delta S_{tr}$  autour de  $45 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . **Cet excellent accord avec notre mesure expérimentale de  $\Delta S_{tr}$  appuie la validité de la méthode calorimétrique utilisée.**

## 5.7.5 EMC :

A partir des  $S(T, B)$  (Fig.5.7-4), les deux grandeurs  $\Delta S$  et  $\Delta T_{ad}$  peuvent être aisément obtenues. Les courbes  $\Delta S(T)$  et  $\Delta T_{ad}(T)$  pour quelques valeurs de B sont montrées sur la Fig5.7-7.

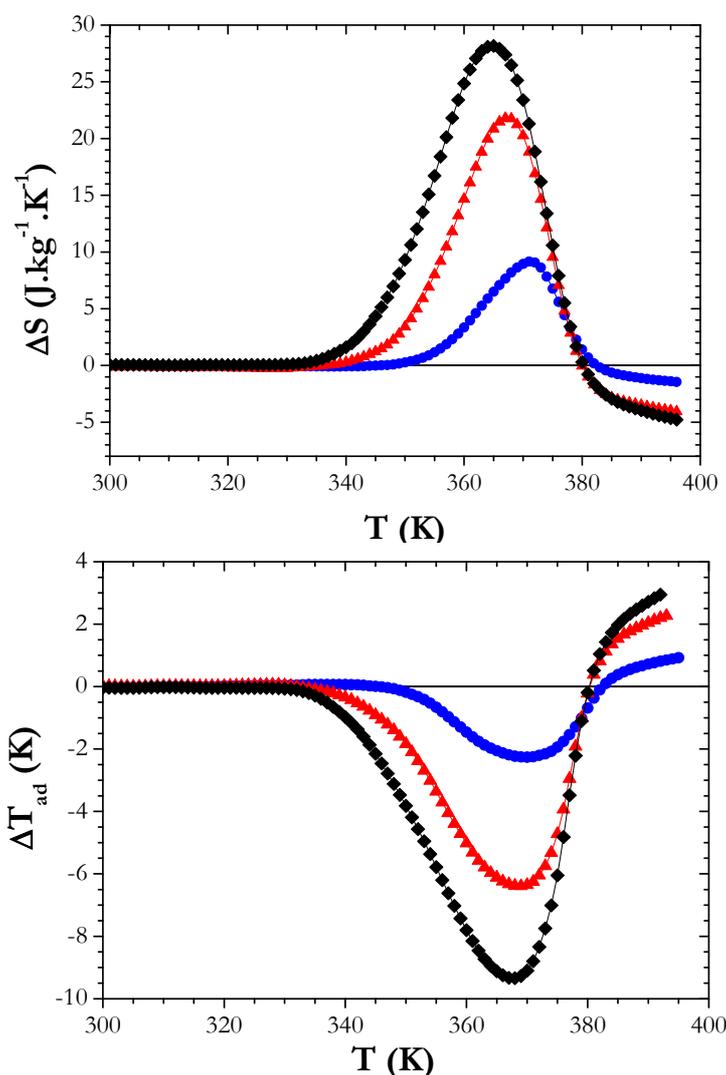


Fig.5.7-7.  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  : En haut  $\Delta S$  par C pour des  $\Delta B$  de (2T : ●) (5T : ▲) (7 T : ◆). En bas  $\Delta T_{ad}$ .

### 5.7.5a $\Delta S$ : comparaison aux résultats de [BOU10]

La comparaison des  $\Delta S$  que nous obtenons par calorimétrie avec ceux dérivés de mesures magnétiques par l'équation de Maxwell [BOU10] (Fig.5.7-1) fait apparaître deux points essentiels :

- il y a un bon accord entre les valeurs des maxima de  $\Delta S$
- il existe un décalage sur la localisation en température des  $\Delta S(T)$

Ce second point se remarque par exemple par des différences entre des températures « clefs » : (i) nos  $\Delta S_{max}$  se situent environ 10 K plus haut que ceux par « Maxwell » ; (ii) la température séparant l'EMC inverse de l'EMC normal est de 382 K dans notre cas au lieu de 374K par la méthode magnétique.

Ces écarts sont liés aux problématiques d' « histoire » magnéto-thermique autour des TPO. Schématiquement, il est possible de distinguer des équivalences hystériques entre les mesures suivant T et suivant B (Fig.5.7-8). Dans notre cas de « non-magnétique » (cas AF) vers FM, l'enregistrement de C suivant T en « warming » se compare avec un processus d'aimantation (Up). Or, les  $\Delta S$  de [BOU10] ont été calculées sur les branches désaimantation (Do) des cycles  $M_T(B)$  qui, du point de vue de l'hystérésis, se comparent avec du « cooling » lors de mesures en fonction de la température. Ce genre de décalage en température suivant le type de mesure (aimantation/calorimétrie) a déjà été rencontré pour des alliages Heusler [MOY07].

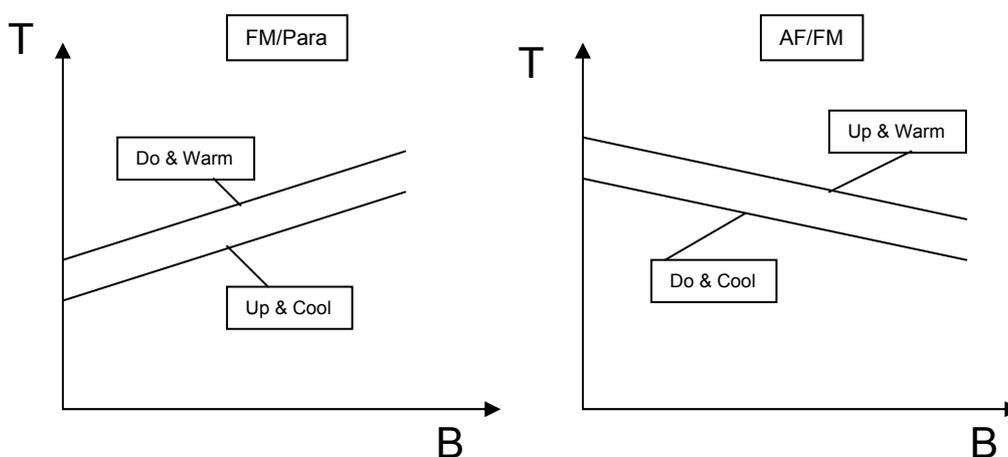


Fig.5.7-8. Représentation schématique du positionnement des lignes de transitions de premier ordre (TPO) suivant le type de mesure. A gauche, cas des TPO « ferro/paramagnétiques ». A droite, cas des TPO « AF/FM ».

### 5.7.5b $\Delta S_{tr}$ : comparaison à Clausius-Clapeyron

En principe, la relation de C-C doit permettre de calculer  $\Delta S_{tr}$  pour une TPO, et on devrait retrouver la valeur déterminée par mesure calorimétrique. Nous avons noté au Chap.3, qu'il existe cependant une ambiguïté sur la forme de l'équation de C-C. En écrivant  $\Delta S_{CC}^{mag} = -\Delta M / (dT_{tr} / dB)$  et  $\Delta S_{CC}^{lat} = +\Delta V / (dT_{tr} / dP)$ , le problème revient à poser la question : doit-on considérer pour  $\Delta S_{tr}$  l'expression  $\Delta S_{tr} = \Delta S_{CC}^{mag} = \Delta S_{CC}^{lat}$  ou  $\Delta S_{tr} = \Delta S_{CC}^{mag} + \Delta S_{CC}^{lat}$  ?

Pour la contribution magnétique, à l'aide d'une estimation moyenne Cool/Warm (7T) du  $\Delta M$  vers  $84 \text{ JT}^{-1}\text{kg}^{-1}$  et du  $\partial T_{tr} / \partial B \approx -2.35 \text{ K/T}$  observé sur les C(T), nous obtenons une valeur « moyenne »  $\Delta S_{CC}^{mag} = 36 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est sensiblement inférieure au  $\Delta S_{tr}$  calorimétrique ( $\approx 45 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), mais d'un autre côté, la valeur haute de [BOU10] déterminée à l'aide de  $\partial T_{tr} / \partial B$  magnétique atteint  $41 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , et peut donc être considérée compatible avec le  $\Delta S_{tr}$ .

L'estimation de la contribution structurale est délicate. Car, il ne semble exister que peu de données sur des mesures directes de  $\Delta V$  (ou  $\varepsilon = \Delta V / V$  avec V volume massique ou molaire) et  $dT_{tr} / dP$ .

Concernant le paramètre  $\varepsilon$ , quelques valeurs ont été rapportées dans des composés proches du nôtre : (i) Ni-Mn-Sn :  $\varepsilon = 0.37\%$  [YAS07] ; (ii) Ni-Mn-In :  $\Delta L/L = 0.14\%$  soit  $\varepsilon \approx 3\Delta L/L \approx 0.42\%$  [KRE07] ; (iii) Ni-Mn-In :  $\varepsilon = 0.75\%$  [LI09] ; (iv) Ni-Mn-In :  $\Delta L/L = 0.1\%$  soit  $\varepsilon \approx 0.3\%$  [AKS07]. Au final, il n'y a pas de données pour des composés substitués au Co, et on peut juste considérer que les valeurs de  $\Delta V/V$  dans les composés les plus proches sont comprises entre 0.3 et 0.75 %.

Pour le  $dT_{tr}/dP$ , il n'y a aussi que peu de données. Dans les composés Ni-Mn-In, il semble exister une forte influence du taux d'In :  $dT/dP (X-In_{15}) = +2 \text{ K/kbar}$  et  $dT/dP (X-In_{16}) = +4 \text{ K/kbar}$  [MAN08]. Dans des composés substitués au Co (Ni-Co-Mn-Sb), le taux de Co semble aussi avoir une influence importante sur les  $dT_{tr}/dP$ , entre  $+1.6 \text{ K/kbar}$  pour  $X-Co_4$  et  $+2.1 \text{ K/kbar}$  pour  $X-Co_5$  [NAY09]. Une fourchette de valeurs transférables à notre cas serait alors entre 2 et 4 K/kbar.

En combinant ces différentes valeurs de paramètres (et en considérant un volume massique d'environ  $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ), les  $\Delta S_{CC}^{lat}$  sont compris entre des valeurs extrêmes qui sont  $\Delta S_{CC}^{lat} = 0.003 / (8.10^3 \cdot 4 \cdot 10^{-8}) = 9 \text{ JK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  et  $\Delta S_{CC}^{lat} = 0.0075 / (8.10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-8}) = 47 \text{ JK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  ! Ainsi, comme  $\Delta S_{CC}^{mag} = 36 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $\Delta S_{tr} = 45 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , les incertitudes sur le  $\Delta S_{CC}^{lat}$  font que les deux schémas évoqués plus haut ( $\Delta S_{tr} = \Delta S_{CC}^{mag} = \Delta S_{CC}^{lat}$  ou  $\Delta S_{tr} = \Delta S_{CC}^{mag} + \Delta S_{CC}^{lat}$ ) resteraient possibles.

## 5.7.6 Comparaison des performances EMC :

► Au sujet des performances du  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ , il peut être noté que le  $\Delta S_{max}$  à 5T est comparable à une composition proche en indium [LIU08], mais est nettement supérieur aux compositions plus fortement substituées en In [REC10]. Cependant -comme il l'a déjà été noté par [BOU10]- plus que des maxima de  $\Delta S$  ou  $\Delta T_{ad}$  élevés, l'intérêt de  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  se situe au niveau de la grande « largeur » de son EMC inverse (sa distribution sur un intervalle de température important). Cette largeur d'EMC, qui était justement le grand défaut des alliages Heusler, est très importante pour les applications (Chap.1). Ainsi l'augmentation de la largeur de l'EMC permet à notre composé de combler les défauts du Ni-Mn-Ga historique [HU00] et de ces dérivés sur plusieurs paramètres d'évaluation. Spécialement, on peut constater un RCP plus de moitié plus élevé dans cet Heusler au cobalt, que dans des dérivés de  $Ni_2MnGa$  (par exemple supérieur au  $RCP(2T) = 60 \text{ Jkg}^{-1}$  d'un Ni-Mn-In [ZHA07]).

► Lorsque l'on compare ce  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  aux archétypes des autres grandes familles de matériaux EMC TPO (Tableau 5.7-1), on peut tout d'abord être déçu par les moins bonnes valeurs de  $\Delta S_{max}$ . Cependant il faut insister sur le fait que pour avoir une utilité dans des applications, en particulier pour les processus AMRR, l'EMC doit être distribué sur une gamme de température large. Par exemple, pour une application en réfrigération domestique autour de l'ambiante, il faut un matériau actif sur au moins 16 K (Chap.1). Dans cette approche, qui peut se traduire du point de vue des critères matériaux par la largeur à mi-hauteur des courbes  $\Delta S(T)$  ( $\delta T_{mi-hauteur}$ ), notre matériau est bien plus intéressant que les autres composés avec TPO, comme on peut le voir dans le tableau (Tabl.5.7-1) pour un  $\Delta B = 2T$ .

## 5.7 EMC inverse dans un alliage d'Heusler : $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$

	$\Delta S_{max}$ Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta T_{ad-max}$ K	$\delta T_{mi-hauteur}$ K	RCP Jkg <sup>-1</sup>	RC Jkg <sup>-1</sup>
$Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$	9.2	2.3	15.2	140	114
MnAs [WAD01]	<b>33</b>	4.8	6	198	<b>177</b>
La(Fe <sub>0.90</sub> Si <sub>0.10</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1.1</sub> [FUJ03]	28	<b>7.3</b>	7.3	205	<b>170</b>
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> [FUJ03]+[PEC97]	14.5	<b>7.5</b>	8	116	92
Gd [PEC97]	5	5.6	<b>44</b>	<b>220</b>	<b>165</b>

Tableau 5.7-1 : Principaux matériaux pour la RM vers l'ambiante ( $\Delta B=2T$ , RCP et RC sans correction de pertes hystérétiques).

Si maintenant on compare ce Ni-Co-Mn-In à la référence des matériaux TSO (le Gd), il possède effectivement des  $\Delta S$  plus élevées, mais sur un domaine de température plus étroit.

► Au final, on observe que  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  possède un « profil » EMC original : ses valeurs de  $\Delta S_{max}$  sont inférieures à celles des meilleurs TPO, mais supérieures aux TSO, tandis que son  $\delta T_{mi-hauteur}$  est supérieur à celui des TPO, tout en restant inférieur aux meilleurs TSO.

Même si ces caractéristiques de  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  conduisent à des performances modestes en termes de RCP ou RC (voir tableau), nous savons que ces grandeurs sont sujettes à caution. En réalité, il serait intéressant de tester directement en RM le comportement d'un composé comme  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  pour savoir si le genre de « compromis » qu'il incarne serait une voie prometteuse pour les applications.

### 5.7.8 Conclusion :

L'étude de  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  par mesures de capacité calorifique s'est heurtée à plusieurs difficultés techniques. Une méthode particulière (de l'« enveloppe » §2.3.3) a ainsi dû être utilisée pour évaluer les pics de  $C(T)$  à la transition martensitique.

**Les valeurs de  $\Delta S$  issues de cette méthode calorimétrique se sont révélées être en très bon accord avec celles issues de l'analyse Maxwell des  $M_T(B)$  en champ décroissant (Do) [BOU10].** Les  $\Delta S_{max}$  ainsi obtenus sont parmi les plus élevés de la famille Ni-Co-Mn-In. La méthode calorimétrique a aussi permis d'obtenir une des toutes premières déterminations des  $\Delta T_{ad}(T)$  dans cette famille de composés.

Cette étude a été l'occasion de souligner la différence fondamentale existant entre  $\Delta S$  au sens MCE et la variation d'entropie de la transition  $\Delta S_{tr}$ .

Notre estimation de  $\Delta S_{tr}$  par mesures calorimétriques ( $\approx 45 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a montré un bon accord avec la valeur attendue par le modèle de Itoh [ITO07].

Concernant l'analyse de l'équation de Clausius-Clapeyron pour évaluer  $\Delta S_{tr}$ , l'expression classique (purement magnétique) conduit à une valeur inférieure à celle mesurée par calorimétrie. Cependant, les incertitudes expérimentales sur plusieurs paramètres sont trop élevées pour savoir s'il serait légitime d'ajouter un terme lié à une contribution « structurale » dans l'équation de C-C.

**Au final, il s'avère que l'EMC de  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  montre des caractéristiques particulières, combinant des  $\Delta S_{max}$  supérieurs à ceux des meilleurs TSO avec des  $\delta T_{mi-hauteur}$  supérieurs à ceux des meilleurs TPO.**

# Chapitre 6

## Prolongements des études magnéto-caloriques

6.1 Etat de base de l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$

6.2 Séquence de transitions dans  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

6.3 Transition de valence et de spin dans  
(Pr-Sm, Ca) $\text{CoO}_3$

## 6.1 Etat de base de l'Eu<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.42</sub>MnO<sub>3</sub>

Dans l'étude de l'EMC de l'Eu<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.42</sub>MnO<sub>3</sub> (§5.5), il a été noté que nous avons affaire à un état de base (GS) de type « verre de spin ». (Nous considérons ici l'état de base « véritable » en champ nul et sans application préalable d'un champ fort.)

L'existence d'une telle phase vitreuse dans ce manganite n'est pas inattendue. En effet, une terre rare relativement petite engendre un  $\langle r_A \rangle$  faible et – combinée au Sr- un désordre ( $\sigma_A^2$ ) élevé, qui tous deux s'opposent à l'établissement du ferromagnétisme (Chap.4) [SAR08], [ABR02]. Il a même déjà été noté qu'un  $\sigma_A^2$  élevé peut permettre dans les manganites de faire apparaître un GS verre de spin (Spin Glass) [TOK06]. Les diagrammes de phase des R<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> montrent que les composés à l'euporium se situent juste à la limite entre les composés ferromagnétiques (coté Sm) et « spin glass » (coté Gd) [p824 TOK06] et [TOM04] (Fig.6.1-1).

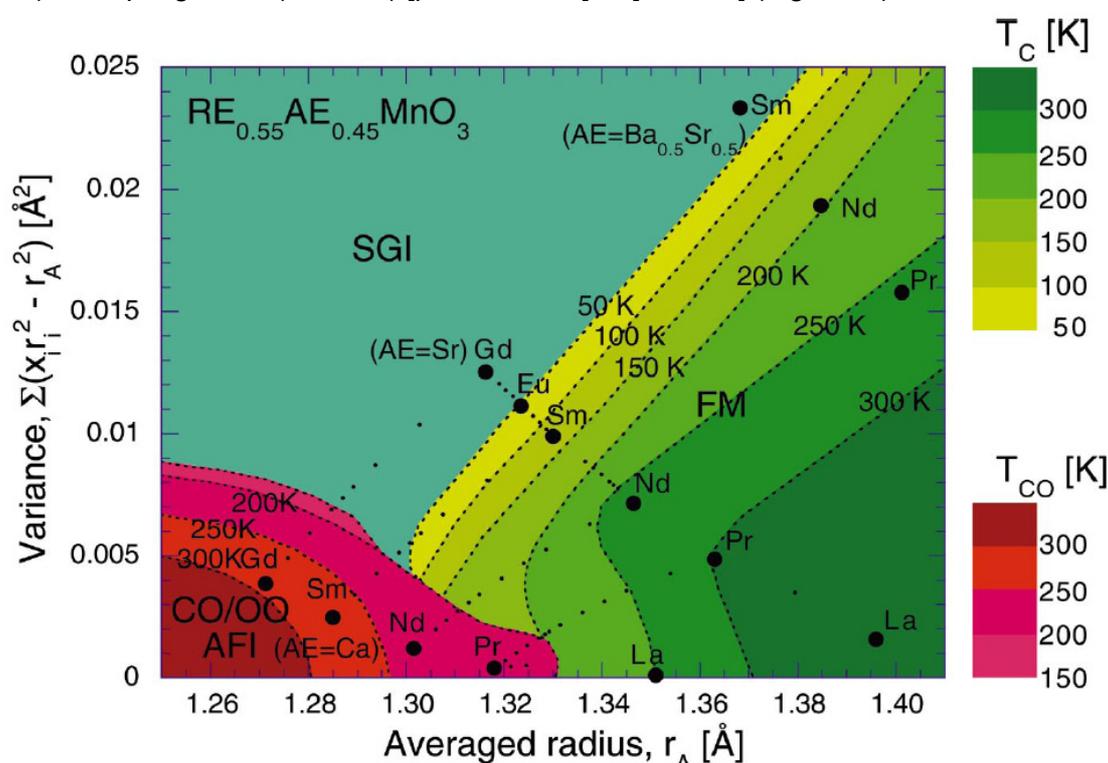


Fig.6.1-1 : Reproduction d'un diagramme de phase de manganites [TOM04], les Eu<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> se situent au centre.

Cette localisation dans une zone « critique » explique probablement la dispersion de la littérature sur la nature du GS dans les Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> avec x=0.45 ou 0.42 (on considérera que les deux taux de substitution entraînent globalement les mêmes phénomènes).

Trois diagrammes de phases de ces composés [SUN97], [JIA06], [WAN07] (introduction §5.5) mettent en jeu une grande variété d'états magnétiques (verres de spin, antiferro, ferro et paramagnétique) et d'effets associés (« canting », « clusterisation »...). Nous avons considéré jusqu'à présent –contrairement à la majorité de la littérature qui invoque un régime antiferromagnétique [ZHA07], [LIU05], [LIU06], [WAN07]- que l'état de base serait simplement « vitreux ». Notons déjà que nous n'avons observé aucune indication de  $T_N$ . En particulier, aucune anomalie caractéristique d'une  $T_N$  ne semble présente sur les courbes C(T). De plus, la forme des  $M_T(B)$  aux basses températures et bas champs (Fig.5.5-5) est plus « arrondie » que celle qui peut être rencontrée dans des composés antiferromagnétiques.

Cependant, il est clair qu'il ne s'agissait là que d'indications qualitatives. Dans ce chapitre, nous rapportons une série de résultats expérimentaux qui appuient la nature vitreuse de l'état de base de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . Nous discuterons aussi un certain nombre d'observations supposées permettre de préciser la nature d'un tel état vitreux. Enfin, les différentes lignes de transitions rencontrées seront reportées dans un diagramme de phase B-T.

## 6.1.1 Mesures magnétiques

### 6.1.1a Susceptibilité DC

Comme signalé dans (§5.5) une des indications typiques en aimantation DC d'un état de base vitreux est l'existence d'un maximum sur la courbe ZFCW à une température proche de la transition vitreuse  $T_G$ , ainsi qu'un fort écart entre les aimantations ZFCW/FCW en dessous de ce pic.

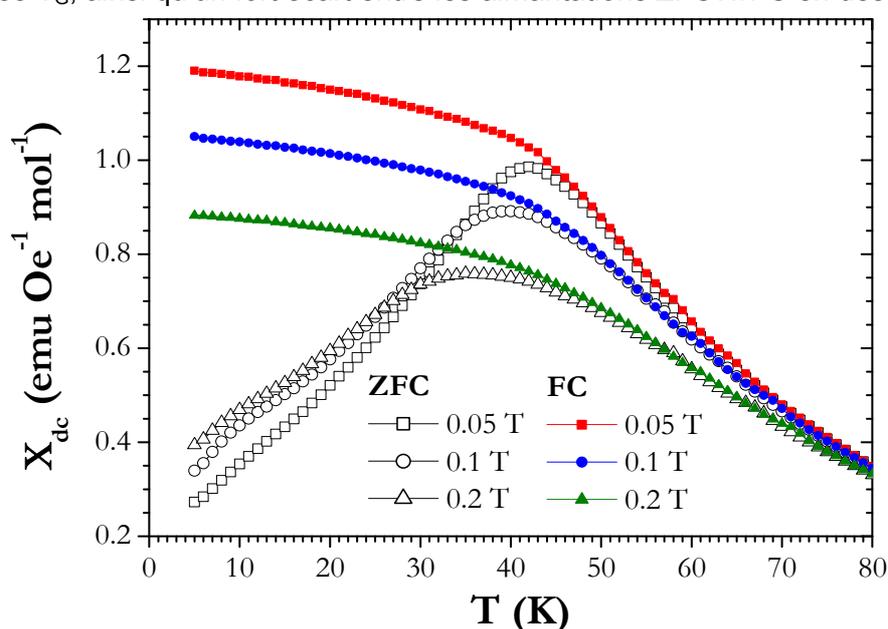


Fig.6.1-2  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $M_B(T)$  sous champs faibles, procédures ZFCW et FCW.

Dans le cas de l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  (Fig.6.1-2), on retrouve clairement ces deux caractéristiques, ce qui constitue donc **une première indication forte en faveur d'un état « verre de spins »**. De plus, on observe que : (i) le pic centré à  $T_G$  ( $\approx 43$  K sous  $B=0.05$ T) se décale vers les basses températures lorsque le champ augmente ; (ii) la courbe FCW en direction des basses températures continue de croître même en dessous de  $T_G$ , et (iii) la température  $T_{irr}$  marquant le début de l'irréversibilité est située un peu *au dessus* de  $T_G$ .

Cette première observation sur **l'effet du champ est conforme au comportement attendu pour un verre de spin**. Les deux dernières précisions quant à elles indiqueraient que le comportement vitreux observé serait du type « Cluster Glass » (CG) plutôt que « Spin Glass » (SG) [MYD93]. En effet, différents critères –souvent controversés– ont été proposés pour distinguer les SG des CG [MAR07]. Parmi ceux-ci, il semblerait que dans le cas des SG typiques le début de l'irréversibilité  $T_{irr}$  doit se situer –à proximité– mais juste *en dessous* de la  $T_G$ . Par ailleurs, la poursuite d'augmentation de l'aimantation en refroidissement sur la courbe FCW en dessous de  $T_G$  serait distinctive d'un comportement CG [MAR07].

### 6.1.1b Susceptibilité AC

Les mesures alternatives  $\chi_{ac}$  sont connues pour être particulièrement adaptées à l'étude de ces phases vitreuses. Deux séries de données ont été réalisées.

► La première série couvrant une large gamme de température (Fig.6.1-3), permet de situer le maximum de  $X'$  vers 46 K et d'observer – comme attendu en cas de comportement vitreux- son déplacement vers les hautes températures quand la fréquence augmente. Il est possible de réaliser une première estimation du paramètre  $p$  ( $p = \Delta T_f / (T_f \Delta \log f)$ ) Ici,  $T_f$  est la température de « freezing », dépendante de la fréquence ( $T_g = \lim_{f \rightarrow 0} T_f(f)$ ). Sur ces données,  **$p$  est d'environ 0.016, soit légèrement en dessous de la limite haute de la gamme des SG standards ( $0.004 < p < 0.018$ ) [MYD93].** Par ailleurs, on peut remarquer un comportement « non standard » du coté hautes températures de la courbe  $X'(T)$ , qui est encore plus marqué sur la courbe  $X''(T)$  (pied de courbe s'étendant jusque vers 90 K).

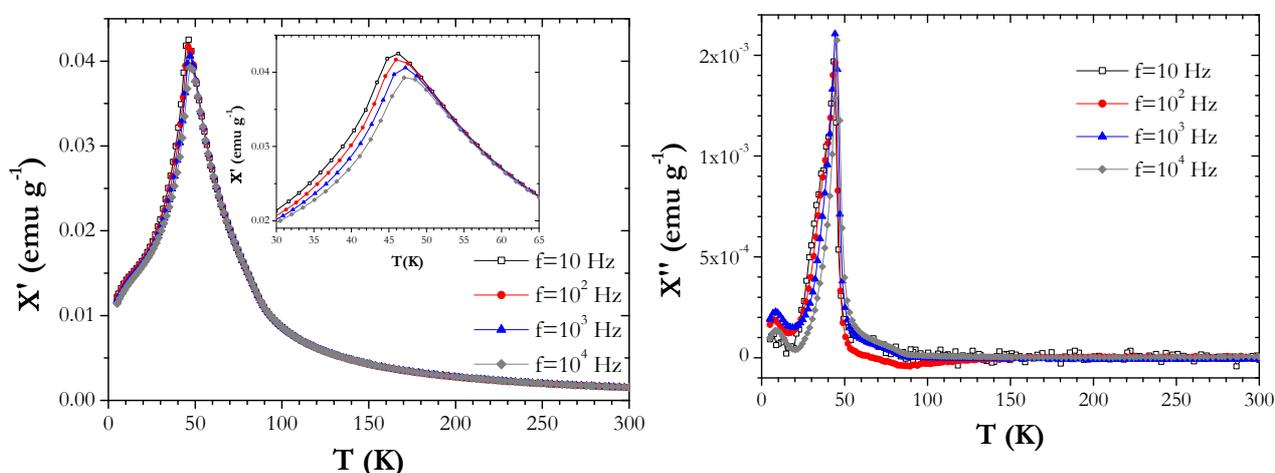


Fig.6.1-3  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $X_{AC}(T)$  sur une large gamme de température. ( $X'$  à gauche,  $X''$  à droite)

► La seconde série de données (Fig.6.1-4) a été enregistrée de manière plus fine entre 42 K et 54K, et avec un plus grand nombre de fréquences (20  $f$  entre 10 et  $10^4$  Hz). Remarquons qu'il y a **un bon accord entre la position des pics de  $X'$  et le point d'inflexion des  $X''(T)$ , comme attendu pour un comportement « vitreux » [CAR03].** Par exemple, si l'on s'intéresse à la courbe  $f=10^4$  Hz, le maximum de  $X'$  est localisé à 47.8 K ; tandis qu'à l'aide d'une courbe  $dX''/dT(T)$  il est possible de localiser le point d'inflexion de l'aile haute température de  $X''(T)$  à 47.7 K.

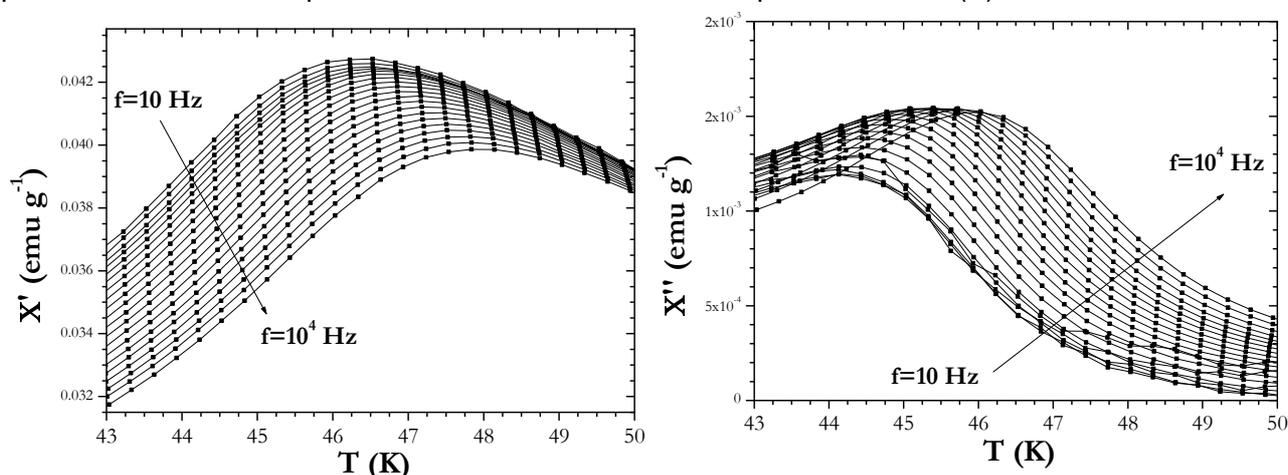


Fig.6.1-4  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $X_{AC}(T)$  pour 20 fréquences incrémentées logarithmiquement.

On peut aussi noter sur cette représentation (Fig.6.1-4) que lorsque la fréquence augmente, non seulement les pics de X' et X'' se décalent vers les hautes températures, mais le pic de X' voit son intensité décroître, tandis que celui de X'' a une intensité qui augmente. Ce sont précisément les évolutions prévues en cas de SG [CAR03].

Enfin, sur cette seconde série, il est possible de confirmer l'estimation du paramètre p entre 0.011 et 0.017 suivant les critères considérés, en particulier suivant la gamme de fréquence examinée (évolution de T<sub>f</sub> Fig.6.1-5).

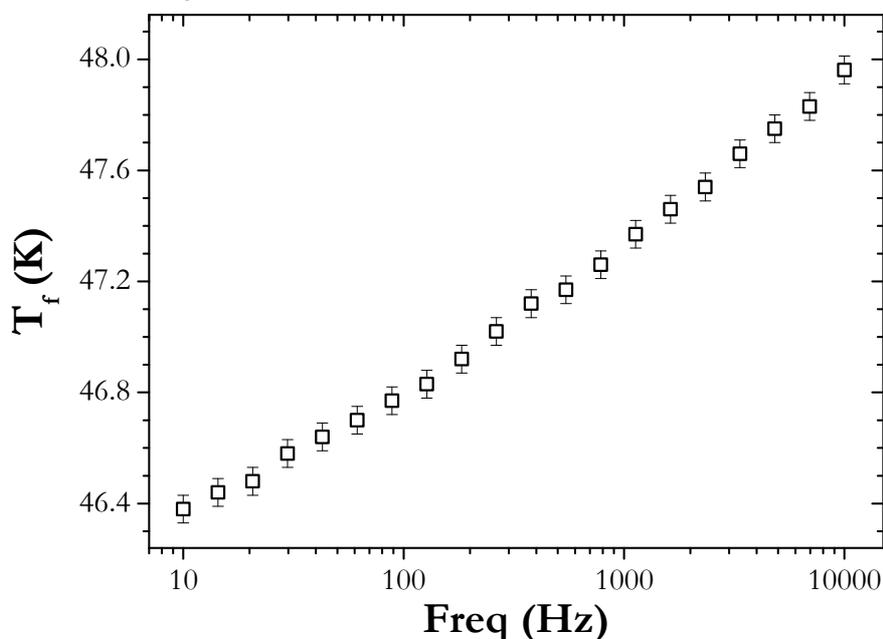


Fig.6.1-5 Eu<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.42</sub>MnO<sub>3</sub> : Evolution T<sub>f</sub> (f) (critère= maximum de X'(T)). Les barres illustrent l'incertitude.

En fait, il n'est pas attendu un p constant dans un SG, et il faut regarder plus en détails cette dépendance en fréquence de T<sub>f</sub>. Pour ce faire, deux lois « classiques » décrivant les SG peuvent être employées [SOU85].

► Tout d'abord, la loi de Vogel-Fulcher  $\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_A}{k(T_f - T_0)}\right]$  (où E<sub>A</sub> représente une énergie

d'anisotropie et T<sub>0</sub> le « vrai point de transition ») peut être employée (Fig.6.1-6) pour décrire la dépendance en fréquence des T<sub>f</sub> de la (Fig.6.1-5).

En suivant la méthode de [SOU85], il est possible d'obtenir un bon ajustement (Fig.6.1-6 gauche) pour : (i) un temps caractéristique de  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  s qui est compatible avec des valeurs typiques de SG [SOU85], [WU03], [FIO86], [GUN88] ; (ii) un E<sub>a</sub>= 112K et (iii) T<sub>0</sub> ≈ 42 K (Notons qu'une large gamme de T<sub>0</sub> permettant une superposition des courbes, l'ajustement se fait à l'aide d'une minimisation du paramètre de déviation).

Dans cet Eu<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.42</sub>MnO<sub>3</sub>, en prenant T<sub>G</sub> comme la position du pic sur la courbe M<sub>B</sub>(T) ZFCW sous 0.01T (≈ 44.6 K), le paramètre (T<sub>G</sub>-T<sub>0</sub>)/T<sub>G</sub> serait d'environ 0.06, c'est-à-dire compatible avec un comportement SG. En effet, des études ont montré que (T<sub>G</sub>-T<sub>0</sub>)/T<sub>G</sub> pour les SG est dans la gamme 0.04-0.07 [FIO86].

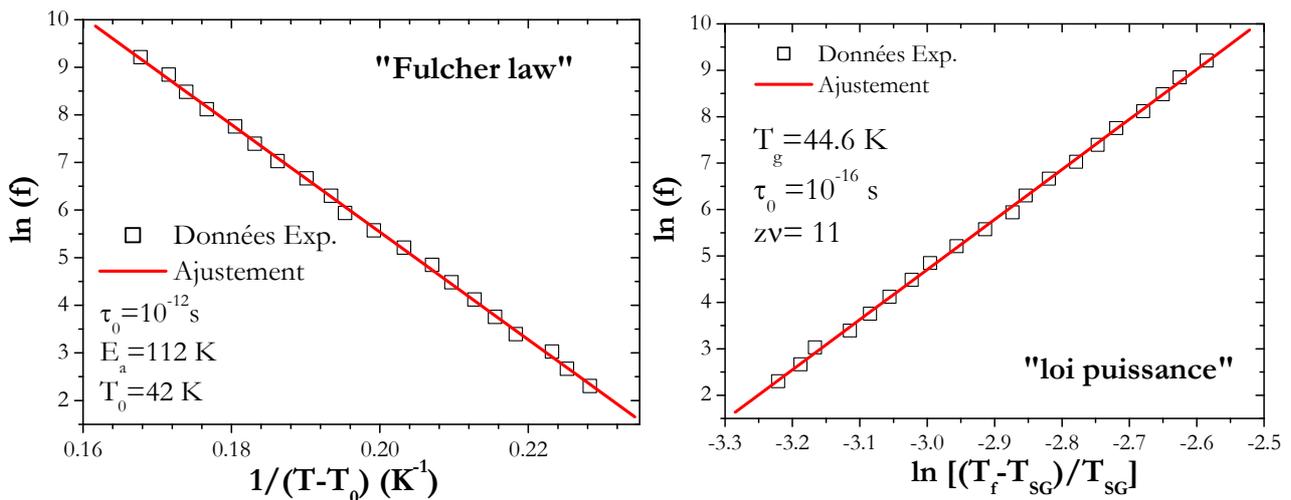


Fig.6.1-6  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : Evolution de  $T(f)$ . A gauche : représentation pour traitement « loi de Fulcher ». A droite : représentation pour traitement « Loi d'échelle dynamique ».

► Une autre méthode, décrit le temps de relaxation à l'aide d'une loi de puissance

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{T - T_g}{T_g} \right)^{-z\nu} .$$

Cette « loi d'échelle dynamique » peut être analysée de manière similaire à

celle employée par Y. Bréard *et al.* [BRE07]. La Fig.6.1-6 (droite) montre une représentation  $\ln(f)$  vs  $\ln[(T-T_G)/T_G]$  en utilisant le  $T_G \approx 44.6$  K précédent. En comparaison des valeurs typiques pour un SG :  $10^{-6} < \tau_0 < 10^{-15}$  s et  $4 < z\nu < 10$  [SOU85], [WU03], les paramètres obtenus pour l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  ( $z\nu = 11$  et  $\tau_0 = 10^{-16}$  s) sont légèrement décalés (mais restent acceptables compte tenu de l'influence énorme de la valeur de  $T_G$  employée).

**Au final, les deux lois semblent correctement obéies, ce qui appuie le fait qu'on est en présence d'une phase vitreuse.** Si cette analyse de la dépendance de  $T_f$  avec la fréquence donne une légère indication en faveur d'un état SG plutôt que CG, elle ne permet pas d'être discriminante (une situation fréquemment rencontrée dans la littérature [SOU85]).

### 6.1.1c Régime haute température

Il a été signalé que ces manganites avec des  $\sigma_A^2$  élevés possèdent une certaine tendance à la clusterisation dans la phase paramagnétique [ABR02], ce qui a d'ailleurs été rapporté dans les  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   $x \approx 0.45$  [ABR04b], [LIU07c], [WAN07]. En particulier, Abramovich *et al.* ont remarqué à l'aide de courbes  $1/X(T)$  des  $p_{\text{eff}}$  élevés et un point d'inflexion dans le domaine paramagnétique qui serait la température ( $T^*$ ) à laquelle se forment les clusters.

Cette température  $T^*$  semble dépendante du désordre présent dans l'échantillon ( $T^*$  diminue lorsque  $\sigma_A^2$  augmente). On peut noter que leur composé le plus désordonné  $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  avec un  $\sigma_A^2 = 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$  présente un  $T^* = 210$  K [ABR02]. Pour notre part, les courbes  $1/X(T)$ , que ce soit en susceptibilité DC ou AC, présentent aussi des  $p_{\text{eff}}$  élevés et une jonction entre deux régimes linéaires vers 190 K (Fig.6.1-7).

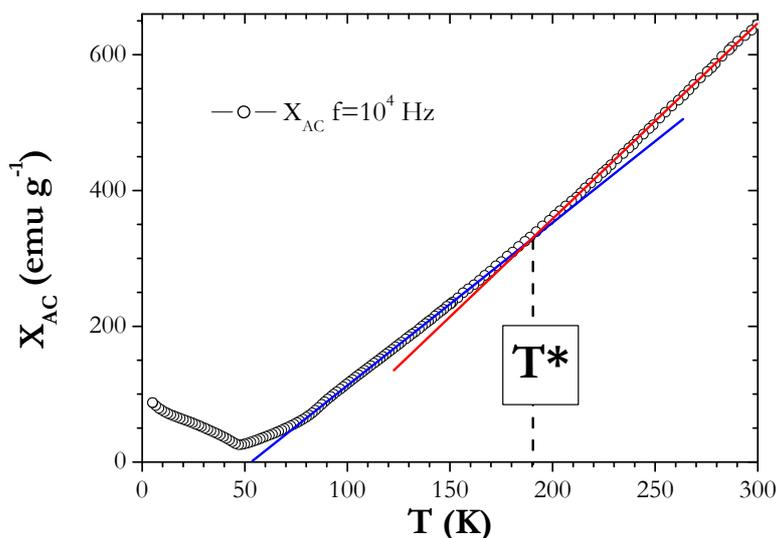


Fig.6.1-7 Eu<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.42</sub>MnO<sub>3</sub> :  $1/X_{AC}(T)$ , les droites marquent deux portions à l'évolution linéaire

Une telle anomalie dans cet Eu<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.42</sub>MnO<sub>3</sub> avec un  $\sigma_A^2=8.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$  serait compatible avec le  $T^*$  précédent. Le régime linéaire à basse température s'étend jusque vers 90 K, la température à laquelle les courbes  $X''(T)$  montraient l'apparition d'une dissipation (Fig.6.1-3 droite). Ce phénomène pourrait être lié à un début de mise en ordre à courte portée des clusters mais cela reste à prouver.

## 6.1.2 Mesures calorimétriques

Bien que certaines études de la littérature proposent des indications calorimétriques typiques des comportements SG, ces descriptions ne sont pas aussi précises que pour l'aimantation [WEN76], [MAR80], [MAR79], [HUA85]. Les deux principales sont :

- (1) Tout d'abord, une signature du SG s'observerait sur la dépendance en température de la contribution magnétique à C ( $C_{mag}$ ) sous la forme d'un maximum large situé un peu au dessus de  $T_G$ .
- (2) A basse température, une évolution linéaire de  $C_{mag}(T)$  coupe l'axe des abscisses à  $T \neq 0$ . Sur une courbe  $C/T$  vs  $T^2$ , ce comportement correspond à l'apparition d'une courbure vers le bas du côté des basses températures.

► (1) Commençons par l'investigation de la première signature. Afin d'évaluer le  $C_{mag}$ , il est indispensable de déterminer les autres contributions, qui sont –principalement- celle de réseau ( $C_{lat}$ ). Il est possible de remarquer (Fig.6.1-8) qu'à  $T < 60$  K les courbes  $C(T)$  sous 5 et 9T sont superposées ; on peut donc considérer que la contribution magnétique est complètement « éteinte » sous ces forts champs, et que ces  $C(T)$  sous  $B = 9T$  et  $5T$  seraient alors une bonne approximation du  $C_{lat}$ . Cette estimation peut être employée tant que les courbes  $C(T)$  5 T et 9T restent superposées (jusqu'à environ 60 K). On peut prolonger cet intervalle jusqu'à 70 K en suivant la courbe 9T qui ne présente sa  $T_C$  qu'à bien plus haute température. Par cette procédure, il est possible d'obtenir un  $C_{mag}(T) \approx C(T, B=0) - C(T, 9T)$  qui présente un large maximum vers  $T_G$  ( $\approx 44.6$  K) (Fig.6.1-8). **Bien que très « bruitée », cette courbe  $C_{mag}(T)$  est donc compatible avec une nature vitreuse de l'état de base.**

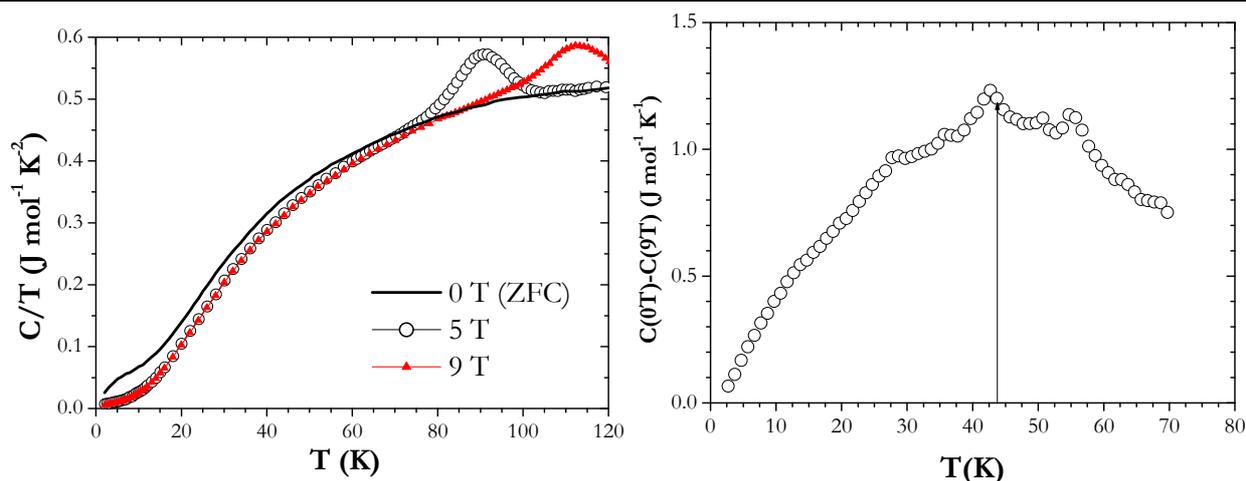


Fig.6.1-8  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : A gauche :  $C/T(T)$  (ZFCW). A droite :  $C_{\text{mag}}(T) \approx C(T, B=0) - C(T, 9T)$  (ZFCW), la flèche marque la  $T_G$  (aimantation)

► (2) A l'approche de  $T=0$ , on observe une déviation de  $C/T(T^2)$  qui plonge en direction de l'axe des abscisses (Fig.6.1-9), ce comportement est très proche de celui observé dans des SG « canoniques » [WEN76] ,[MAR79], [MAR80].

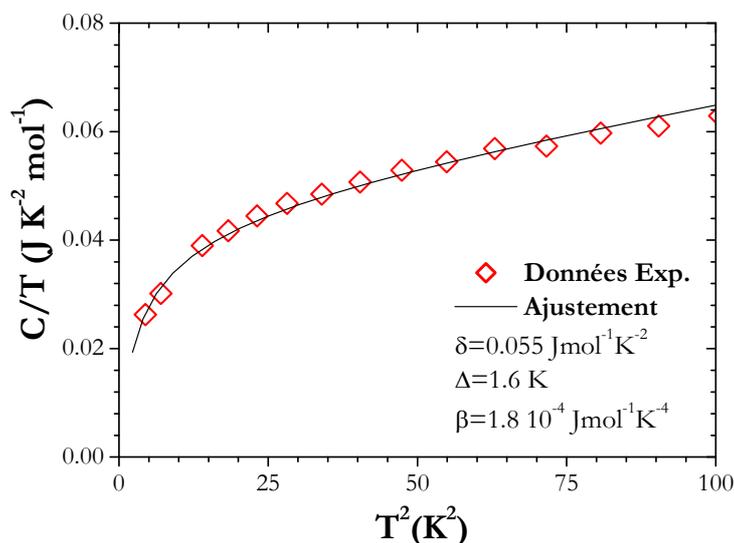


Fig.6.1-9  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : Capacité calorifique  $C/T(T)$  sous  $B=0$  (ZFCW) aux basses températures.

Phénoménologiquement, une telle évolution du  $C_{\text{mag}}$  peut être prise en compte en attribuant à la contribution SG une forme gappée en  $\delta.T.\exp(-\Delta/T)$  [HAR03]. On voit que l'ajustement des courbes expérimentales à basse température combinant ce  $C_{\text{mag}}$  avec une contribution de réseau cubique  $C = \beta T^3 + \delta.T \exp(-\Delta/T)$ , semble acceptable (Fig.6.1-9). D'autant plus que le terme en  $T^3$  ( $\beta = 1.8 \times 10^{-4} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ ) mène à une température de Debye  $\theta_D = (12\pi^4 pR/5\beta)^{1/3}$  (avec  $p$  nombre d'atome par unité formulaire) d'environ 376 K, qui est bien dans l'intervalle typique 350-450 K des manganites.

### 6.1.3 Conclusion

Toutes les mesures effectuées (aimantation, susceptibilité ac et capacité calorifique) tendent à montrer que l'état de base de l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  est un verre de spin. Quant à la nature exacte de cette phase vitreuse, il est plus difficile de conclure car, il y a autant d'indices en faveur d'un spin glass (SG) que d'un cluster glass (CG).

## 6.1 Etat de base de l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$

Sur les données magnétiques, par exemple, la forme et les positions respectives des  $M_B(T)$  ZFCW et FCW plaideraient plutôt pour CG, tandis que la valeur du paramètre  $p$  ou celle de  $T_0$  dans l'analyse de Vogel-Fulcher sont plus typiques d'un SG. De toute façon, on sait bien que ces états SG et CG sont généralement complexes à séparer, une bonne raison à cela étant qu'il n'existe pas de frontière tranchée entre les deux.

Néanmoins, nous considérons que **l'existence avérée d'un phénomène de clusterisation à haute température incite à penser que le comportement vitreux à basse température devrait plutôt être de type CG**. Dans le chap.5.5, nous avons vu que ces clusters peuvent être vus comme constitués d'une petite dizaine de spins de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Il faut souligner cependant que l'origine de ce mécanisme de clusterisation et, en particulier, la nature de l'interaction intracluster sont des points encore à préciser.

Au final, nos résultats indiquent que **l'état de base de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  est un « simple » verre de spin, sans présence de mise en ordre magnétique** et en particulier sans signature d'antiferromagnétisme contrairement aux conclusions rapportées dans [LIU05], [WAN07].

Comme nous l'avons vu au chapitre 5.5, l'application d'un champ magnétique induit un comportement complexe. **Les effets de séparations de phase et d'histoire magnétothermique sont si marqués qu'ils empêchent d'ailleurs la représentation d'un véritable diagramme de phase au sens propre**. Dans la (Fig.6.1-10), nous nous sommes contentés de reporter les différentes lignes de transitions rencontrées.

On peut noter que la forme particulière de la zone FM (à droite du diagramme) est en accord avec toutes les précédentes études [SUN97] [JIA06] [WAN07]. On note aussi que la ligne d'entrée dans le régime paramagnétique à haute température s'extrapole vers 55 K en champ nul, c'est-à-dire ce que nous avons appelé la  $T_C$  sous-jacente.

Enfin, on remarque une forme curieuse (à bas champ, basses températures) semblant connecter la ligne  $T_G(B)$  et les lignes  $T_{tr}(B)$  de la transition métamagnétique sur les mesures  $M_B(T)$  en mode ZFCW (zone marquée par le point d'interrogation). Nous n'avons pas développé plus avant cette question dans le cadre de cette thèse, mais il est clair que ce diagramme mériterait une étude en soi.

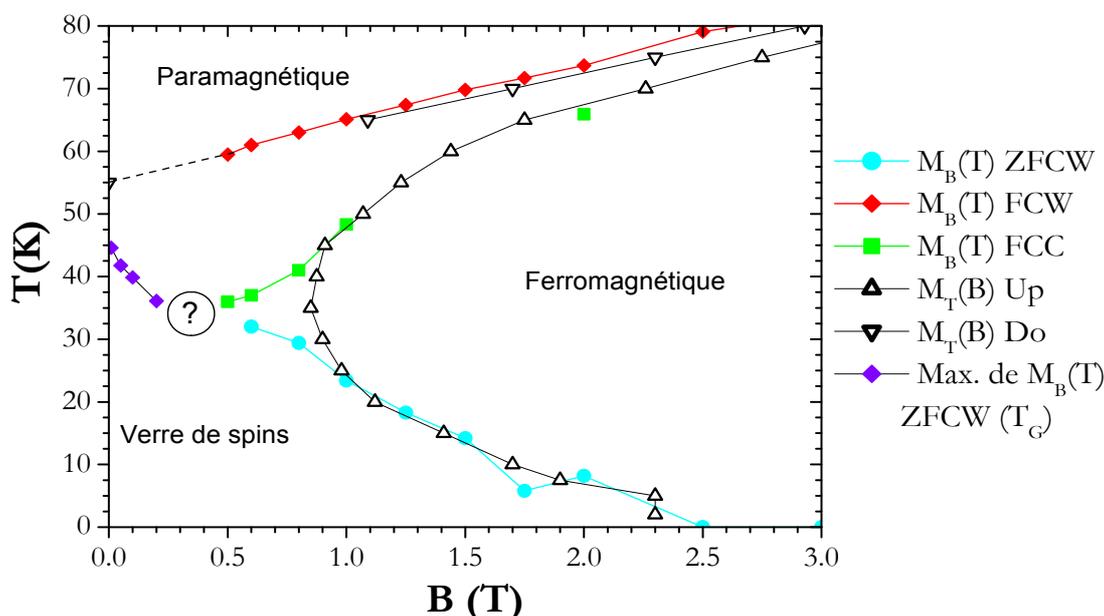


Fig.6.1-10 :  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  Diagramme de phase.

## 6.2 Séquence de transitions dans $Mn_3O_4$

Lors de l'étude EMC du  $Mn_3O_4$ , deux phénomènes inattendus sont apparus : (i) une nouvelle anomalie détectée vers  $T^* = 38$  K en capacité calorifique et (ii) une évolution singulière de la transition à  $T_2$  sous champ magnétique.

Avant de démarrer par ce dernier point, il est important de rappeler que le  $Mn_3O_4$  a été le sujet de nombreuses études décrivant sa mise en ordre magnétique [DWI60], [JEN74], [NIE76], [SRI83], [CHA86], [TAC07], [SUZ08], [KIM10]. Cette dernière a été affinée plusieurs fois suite à l'amélioration des techniques expérimentales. Une illustration emblématique concerne la nature de l'état de base magnétique ( $T < T_2$ ) qui n'a été clarifiée qu'après plusieurs expériences de diffractions de neutrons [DWI60], [CHA86], [BOU71].

### 6.2.1 Précisions sur l'évolution en champ de $T_2$

Comme rappelé dans l'introduction de la partie 5.4, la transition à  $T_2$  sépare une structure spirale incommensurable (IC) à  $T > T_2$ , d'une commensurable (C) principalement planaire à  $T < T_2$ . (voir Fig. 6.2-0 Gauche). Cette transition de verrouillage IC/C « lock-in » a été rapportée comme discontinue dès les premiers travaux sur le  $Mn_3O_4$  [JEN74], [CHA86]. Cependant, ce n'est que récemment que sa nature « premier ordre » a été clairement mise en évidence par la présence d'un hystérésis thermique dans les réarrangements structuraux [KIM10]. Cette étude sur monocristal a rapporté que la distorsion monoclinique se développe vers 27 K en T croissant et 24 K en T décroissant (Fig.6.2-0 Droite). Remarquons que ces températures sont cependant assez décalées par rapport aux résultats de la littérature qui place  $T_2$  généralement vers 33-34 K.

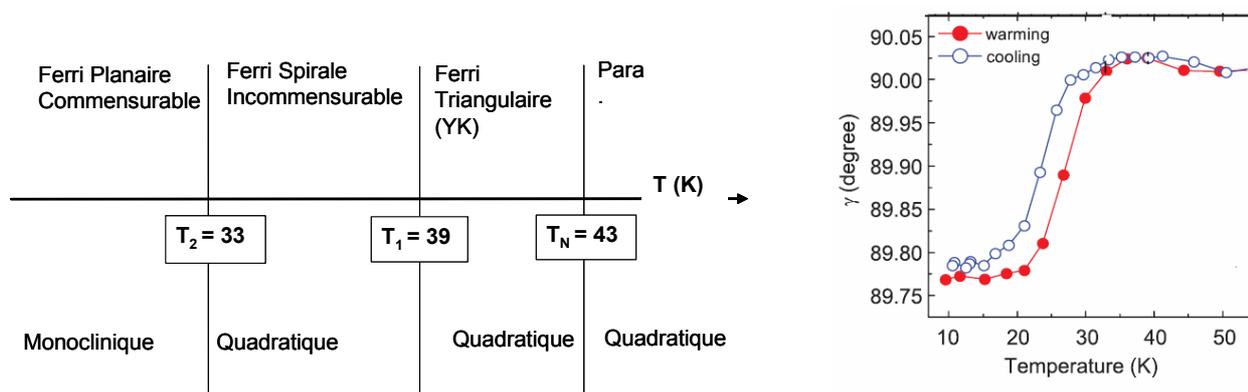


Fig.6.2-0 : A gauche : Schéma de transitions généralement rapporté dans la littérature. A droite : dépendance en température de l'angle entre les directions  $a$  et  $b$ , déterminée par diffraction de R-X [KIM10].

Par l'emploi de notre technique SPM (Fig.6.2-1 Gauche), nous pouvons confirmer l'existence d'un hystérésis thermique à  $T_2$ . Dans notre cas cependant, nous observons un hystérésis d'environ 0.6 K, c'est-à-dire bien plus faible que celui rapporté par Kim *et al.* [KIM10] (Fig.6.2-0 droite). Enfin, nous pouvons fournir une estimation de la chaleur latente par intégration du pic de  $C/T$ , qui conduit à  $L \approx 4$  Jmol<sup>-1</sup>.

### 6.3 : Séquence de transitions dans $Mn_3O_4$

Il peut être noté que ce caractère TPO de la transition « lock-in » n'est pas surprenant au vu de la littérature. D'une part, il s'avère que des transitions IC/C sont rencontrées dans de nombreux systèmes (par exemple des intermétalliques  $TbNi_5$  [VOK06], des oxydes  $Ni_3V_2O_8$  [LAW04] ou  $CoCr_2O_4$  [YAM06], [CHO09], [CHA09]) et à chaque fois cette transition s'est révélée être une TPO. D'autre part, on observe que toutes ces transitions IC/C semblent pouvoir être décrites dans le cadre du modèle « interaction-component mechanism » (ICM) [HE184], une approche théorique pour laquelle il est prédit que cette transition doit nécessairement être de premier ordre.

En outre, le modèle ICM prédit que l'évolution de la transition IC/C sous champ magnétique dépend de son orientation par rapport à l'axe d'anisotropie. Or, le  $Mn_3O_4$  possède non seulement un axe de difficile aimantation suivant  $c$  [NIE71], mais aussi un axe facile dans le plan (001) suivant [110].

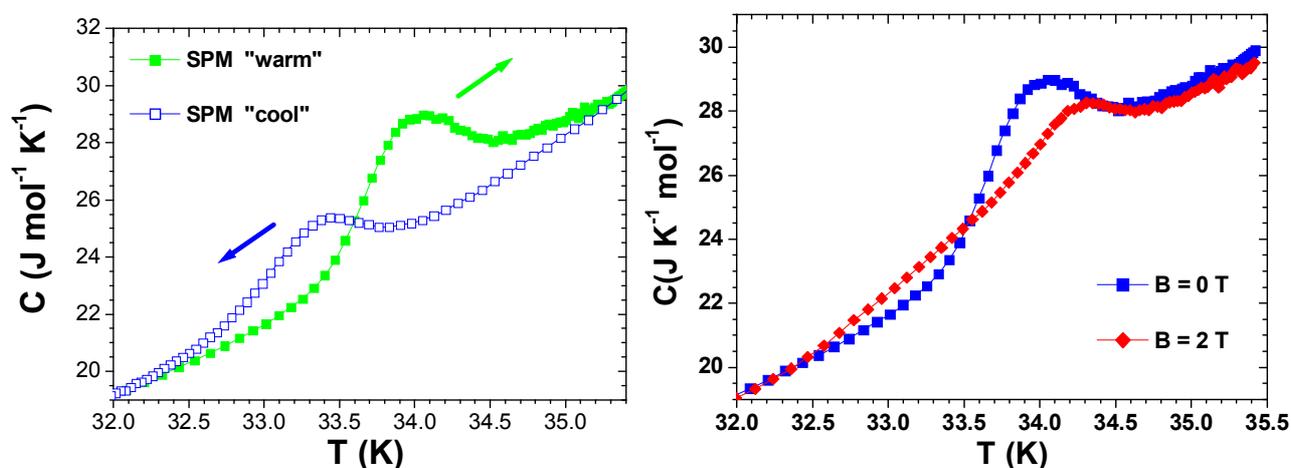


Fig.6.2-1 : A gauche :  $C(T)$  autour de  $T_2$  par SPM. A droite : Effet d'un champ magnétique (courbes SPM « warm »).

**Dans un tel cas d'arrangement ferrimagnétique spiral avec un axe facile, le modèle ICM prévoit que la transition « lock-in » doit évoluer vers les hautes ou les basses températures suivant que le champ est appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe facile.** Effectivement, par spectroscopie Raman, Kim *et al.* ont observé des  $dT_2/dB > 0$  lorsque H est appliqué suivant [110] et  $dT_2/dB < 0$  suivant [1-10] [KIM10].

Dans notre échantillon polycristallin, nous pouvons donc nous attendre à observer une combinaison de ces deux comportements. Cela expliquerait bien la poussée du pic de  $C$  à  $T_2$  dans les deux directions qui est observée sous champ magnétique: une partie des grains conduisent l'évolution vers les hautes températures tandis que les autres vers les basses (Fig. 6.2-1 Droite). Ainsi, l'application d'un champ mène essentiellement à un élargissement du pic de capacité calorifique à  $T_2$ .

## 6.2.2 Une nouvelle transition à $T^*$

Lors de l'étude EMC, les mesures de capacité calorifique ont fait apparaître une anomalie vers  $T^* = 38K$  qui pourrait être une transition supplémentaire dans la séquence de mise en ordre du  $Mn_3O_4$  (§5.4).

Avant de présenter quelques caractéristiques de cette transition  $T^*$  et d'en proposer une origine, il faut noter que ces spinelles –et en particulier le  $Mn_3O_4$ – sont depuis toujours au cœur de controverses concernant leur séquence de mise en ordre magnétique. Par exemple, l'existence d'une configuration triangulaire Yafet-Kittel (Y-K) juste en dessous la  $T_N$  du  $Mn_3O_4$  (comme admis dans la plupart des études) contredit certaines prédictions théoriques. Menyuk *et al.* [MEN62] ont en effet calculé que la configuration magnétique la plus stable juste en dessous de la  $T_N$  devrait être colinéaire (Néel) et non triangulaire (Y-K). Cette controverse, abordée à de nombreuses reprises dans les années 60 [MOR61], [NIE71] et même récemment [ARB06], illustre le fait que le processus de mise en ordre magnétique dans la haussmannite reste encore le sujet de certaines questions.

Il n'en reste pas moins, qu'étant donné la profusion d'études sur le  $Mn_3O_4$ , il est *a priori* surprenant que la transition  $T^*$  n'ait pas été détectée auparavant. Sur ce point, il faut tout d'abord noter que l'observation de  $T^*$  en capacité calorifique n'a été permise que par l'emploi de la SPM (§2.3.4) qui conduit à une résolution en température meilleure que celle de la méthode QD, et aussi supérieure à celles de toutes les précédentes études calorimétriques sur ce composé [CHH86], [ROB85], [TAC07].

Ensuite, il s'avère que cette transition n'est pas visible sur des données aimantation « brutes » même avec une importante résolution en température (Fig.5.4-1 ou insert Fig.6.2-2). Seule une méthode de dérivée sur cette  $M_B(T)$  permet de révéler l'existence de cette transition sur des données d'aimantation (Fig.6.2-2).

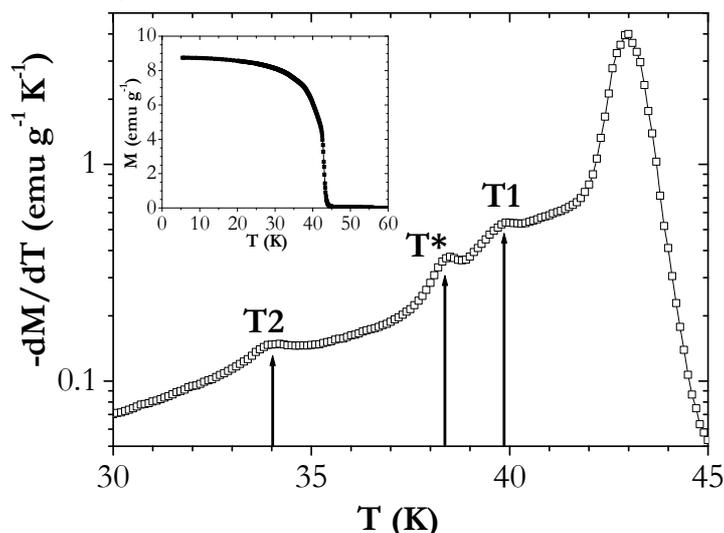


Fig.6.2-2 :  $Mn_3O_4$  dérivée de la  $M_B(T)$  FCW  $H=50$  Oe représentée en insert.

Comme pour toute « nouvelle » transition, il faut aussi envisager l'éventualité qu'elle puisse être liée à la présence d'une impureté. Cependant, nous pensons qu'elle est très certainement propre au  $Mn_3O_4$  et ceci pour deux raisons principales. Premièrement, cette transition  $T^*$  est visible en capacité calorifique, qui est une grandeur massique et qui peut donc être supposée « insensible » à une petite phase d'impureté qui aurait été en dessous de la limite de détection en diffraction de R-X. Secondement, il faut souligner que tous les autres oxydes de manganèse qui pourraient exister en phases secondaires ( $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ), ont des transitions magnétiques situées à des températures bien supérieures à  $T^*$ .

Concernant la nature de la transition à  $T^*$ , on a constaté dans la partie 5.4 qu'elle n'était plus visible en capacité calorifique sous  $B=1$  T. Pour mieux cerner ce comportement, des séries de SPM sous différents champs ont été réalisées sur cette gamme de température (Fig.6.2-3).

### 6.3 : Séquence de transitions dans $Mn_3O_4$

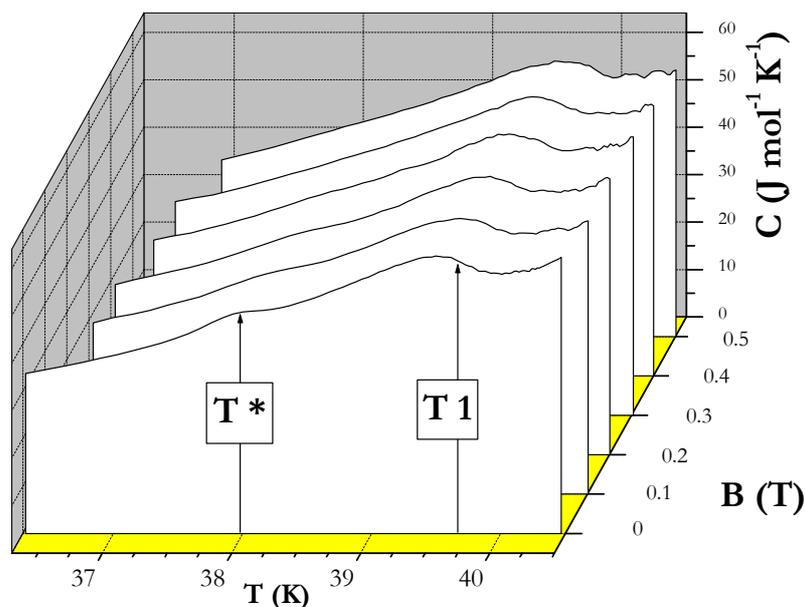


Fig.6.2-3 :  $Mn_3O_4$  Capacité calorifique par SPM dans la gamme de température englobant  $T^*$  et  $T_1$ .

Sur ces données  $C(T)$  (Fig.6.2-3), l'anomalie à  $T^*$  disparaît très rapidement en champ et n'est presque plus perceptible sous  $B=0.2T$ . Par une méthode de dérivée de la  $C(T)$ , le dernier champ sous lequel elle est localisable est  $B=0.3T$ .

La localisation des différentes transitions ( $T_N$ ,  $T_1$ ,  $T^*$ ,  $T_2$ ) du  $Mn_3O_4$  a été réalisée sur des  $M_B(T)$  FCW sous quelques champs (non représentées) et par SPM (une séparation Warm/cool est uniquement présente à  $T_2$ ). Les critères employés ont été : (i) en aimantation, la position du pic sur des courbes  $dM/dT(T)$  ; (ii) en capacité calorifique, pour la TPO à  $T_2$  la position du pic principal de  $C(T)$  et ; (iii) toujours en capacité calorifique mais pour les TSO ( $T_N, T_1, T^*$ ), le point d'inflexion sur l'aile hautes températures du pic de  $C(T)$ . En procédant ainsi, le plan  $B-T$  du  $Mn_3O_4$  a été reconstruit dans la gamme des champs intermédiaires (Fig.6.2-4).

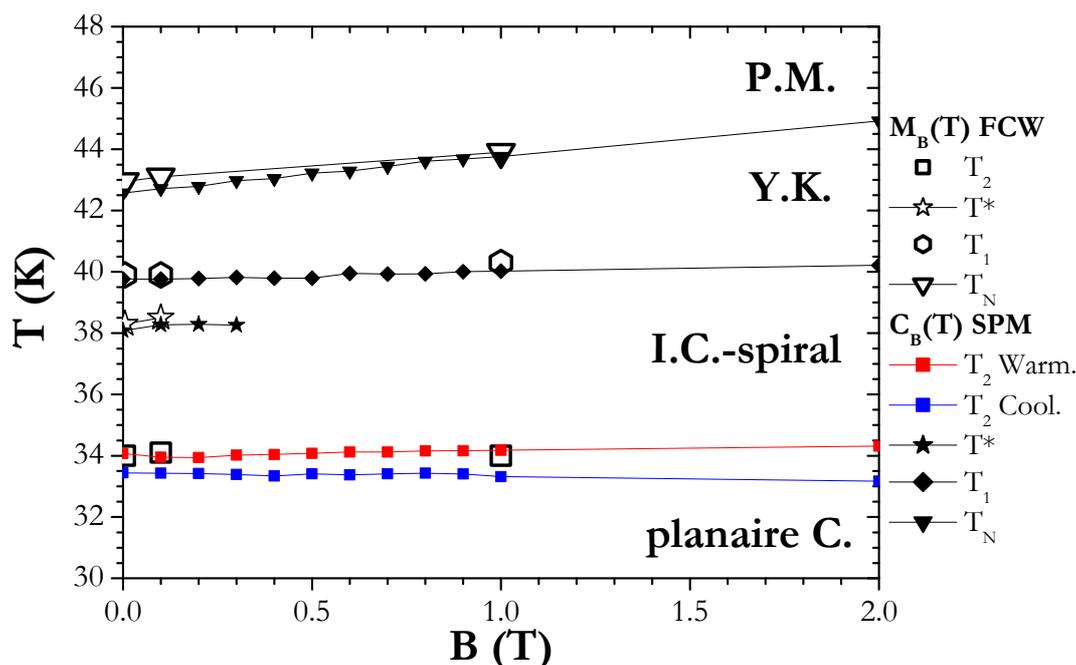


Fig.6.2-4 :  $Mn_3O_4$  Plan  $B-T$  par aimantation et calorimétrie « SPM ».

Ce plan B-T (Fig.6.2-4) confirme (i) le décalage de la  $T_N$  sous champ ; (ii) l'étalement « quasi sur place » de  $T_2$  ainsi que son hystérésis comme mentionné dans la partie a) ; et (iii) un léger déplacement vers les hautes températures pour  $T_1$ . **La transition  $T^*$ , quant à elle, se limite à une mince portion du plan B-T**, suggérant une petite « poche » dans la phase IC spirale.

► Une telle anomalie à l'intérieur d'un régime IC peut être retrouvée dans des composés présentant des mises en ordre magnétique comparables. Des observations analogues ont notamment été rapportées dans des oxydes présentant une structure spirale incommensurable. Par exemple, dans  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [ZVY02], [GIP04], l'établissement du régime IC engendre deux pics proches, observables sur les courbes  $C(T)$  et  $dM/dT(T)$  (à 24 et 22.5 K), qui sont très similaires au couple ( $T_1, T^*$ ) du  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Bien que l'origine de ces anomalies soit encore débattue, la possibilité d'un ancrage « lock-in » -transitoire- dans la phase IC spirale du  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  a été évoquée [ZVY02], [GIP04].

► Un autre exemple est l'oxyde  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , qui possède un diagramme de phase particulièrement complexe avec plusieurs transitions IC/C en dessous de sa  $T_N$  à 11.3 K [CHE06]. Dans ce composé, quatre transitions ont été détectées sur les courbes  $C(T)$  en champ nul (dont une vers 8.9 K qui n'est pas plus prononcée que la nôtre), et trois d'entre elles ne sont plus visibles dès l'application d'un champ  $B=0.55$  T [SZY06].

La disparition de ces pics de capacité calorifique suite à l'application d'un champ de quelques dixièmes de T a été récemment confirmée [YAS07b]. Sur un diagramme de phase B-T, ce comportement pourrait correspondre à l'existence de petites « poches » de structure commensurable aux bas champs.

► Des anomalies très similaires peuvent aussi être observées dans des terres rares lourdes, qui sont des matériaux connus pour posséder des mises en ordre IC complexes. Ces anomalies, parfois extrêmement ténues, se manifestent sur des propriétés physiques variées tel l'aimantation et la capacité calorifique. Dans ces terres rares, ces anomalies sont attribuées à l'existence de « lock-in » où le vecteur de propagation ( $\tau$ ) prend des valeurs commensurables lors de son évolution avec la température. La plupart du temps, ces anomalies ont des signatures en capacité calorifique qui sont faibles. Dans le cas du dysprosium, il a d'ailleurs été noté qu'elles correspondent plus à des instabilités magnétiques qu'à de véritables phénomènes de « verrouillage » [GRE81], [AST88]. Des expériences récentes ont confirmé l'existence d'« effets de commensurabilité » dans des cristaux de Dy, ces derniers présentant une signature en  $C(T)$  très similaire à celle observable à  $T^*$ .

Dans  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , des expériences de diffraction de neutrons ont montré que le vecteur de propagation varie « continûment » d'environ 0.42 à 40 K jusqu'à une valeur  $\frac{1}{2}$  à  $T_2$  [CHA86]. Toutefois, l'incrément en température de cette courbe  $\tau(T)$  est telle qu'on ne peut pas exclure la présence d'un petit effet de verrouillage à  $T^*$ .

## 6.2.3 Conclusion

Au final, il a pu être montré que le curieux étalement de  $T_2$  sous champ -observé lors de l'étude EMC- est compatible avec des résultats récents de spectroscopie Raman [KIM10] et peut être attribué à l'anisotropie magnétique de  $Mn_3O_4$  dans le cadre du modèle ICM.

L'anomalie constatée en capacité calorifique à  $T^*=38$  K (Chap.5.4) est aussi présente en aimantation. **Cette quatrième transition dans la séquence de mise en ordre magnétique de  $Mn_3O_4$  ( $T_2 < T^* < T_1 < T_N$ ) possède la particularité de disparaître rapidement sous champ magnétique. Nous suggérons qu'elle pourrait correspondre à un effet d'ancrage transitoire au sein de la phase spirale incommensurable ( $T_2 < T < T_1$ ).** Une investigation par diffraction de neutrons avec une grande résolution en température serait évidemment la méthode idéale pour aborder cette question.

## 6.3 Transition de valence et de spin dans (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

### 6.3.1 Introduction

Dans le chapitre 5, l'étude du Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> a permis de mettre en évidence un EMC lié à une transition d'état de spin (SST). Si l'EMC inverse à 90 K reflète directement le déplacement de la SST par l'action du champ magnétique, nous avons aussi observé un EMC normal aux basses températures (T<20K) dont l'origine est plus obscure.

En première hypothèse, cet EMC normal pourrait être dû à une T<sub>C</sub> <5 K [TSU02], donc un comportement indépendant de la TPO à 90 K. Cependant, depuis mi-2010, il existe dans la littérature un deuxième scénario décrivant le mécanisme de la TPO à 90 K [HEJ10], dans lequel il apparaît un lien très étroit entre cette TPO et les propriétés du matériau aux basses températures.



Le premier scénario est celui de l'étude historique [TSU02] sur le Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> avec x=0.5. Autour de la TPO, des mesures de susceptibilité avaient permis de montrer le changement d'état de spin dans les Co<sup>3+</sup> entre I.S. à T>T<sub>SST</sub> et Co<sup>3+</sup> L.S. à T<T<sub>SST</sub>. Des mesures de capacité calorifique renforçaient cette possibilité, puisque la différence d'entropie mesurée entre ces deux phases paramagnétiques ( $\Delta S_{tr} = 4.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) est en accord avec une estimation  $\Delta S_{mag} = 0.5.R.\ln(2S+1)$  pour un S= 1 correspondant à Co<sup>3+</sup> I.S.. (Fig. 6.3-1)

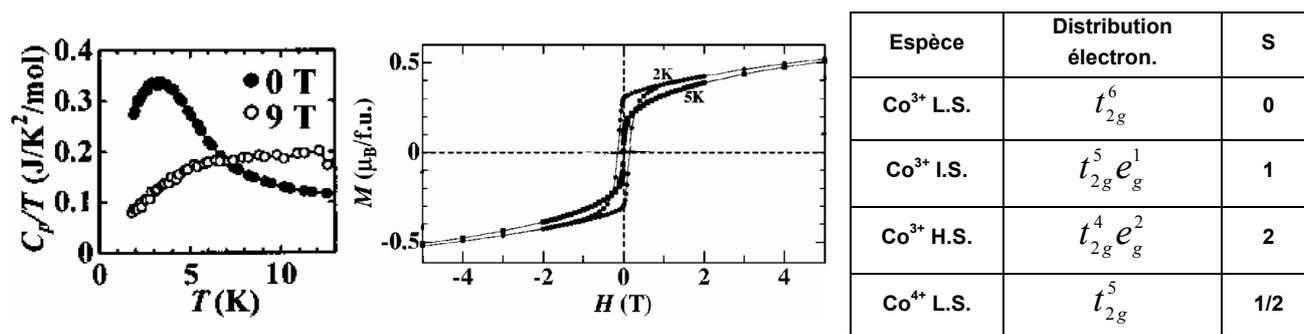


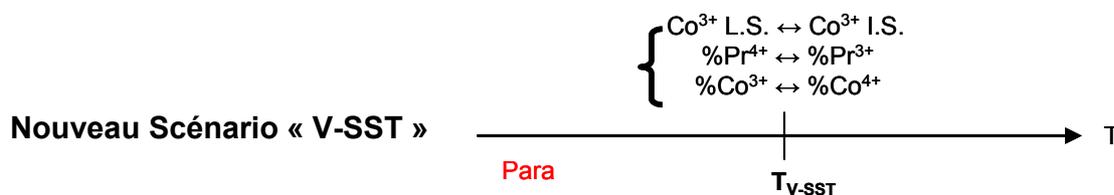
Fig.6.3-1 : A gauche et au centre : C<sub>p</sub>(T) et M<sub>T</sub>(B) de Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> [TSU02].  
A droite : Etats électroniques d'ions cobalt en champ cristallin octaédrique

En diffraction de neutrons et R-X, un fort  $\Delta V$  à la SST (la phase haute température présentant un volume de maille supérieur) était en accord avec l'existence d'ions cobalt de spin plus élevés à T>T<sub>SST</sub>.(Fig.5.6-1).

Aux basses températures (2 K), on voit sur la Fig. 6.3-1 que la M<sub>T</sub>(B) prend une forme proche de celle d'un ferromagnétique et laisse apparaître un hystérésis [TSU02]. Il a été suggéré que cette T<sub>C</sub> pourrait être liée à une mise en ordre des Co<sup>4+</sup> L.S. (S=1/2).

### 6.3 Transition de valence et de spin dans (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

Une telle transition serait, en outre, compatible avec l'observation d'un pic de C (T) (suffisamment marqué pour être visible même en C/T comme sur la Fig.6.3-1). L'existence d'une transition Ferro-Para vers 5 K pourrait alors expliquer « naturellement » l'EMC normal que nous observons sur cette gamme de température (Fig.5.6-16). Cette description se basant uniquement sur une SST à la TPO et une  $T_C < 5$  K a été reprise de nombreuses fois entre les années 2002 et 2009 [FUJ04] [TSU04] [FUJ05] [SAI05] [LU06] [TON09] [OKI09].



**Le scénario initial a été remis en question durant l'année 2010.** Une nouvelle description de la TPO à 90 K ne faisant plus uniquement intervenir une transition de spin, mais aussi un changement de valence lié au praséodyme, a vu le jour [HEJ10].

► La première remise en question du scénario « SST » fait suite à une expérience de **diffraction de neutrons** [GON10b]. Dans cette étude, il a été remarqué que le changement de volume que peut induire le cobalt, au travers d'un changement de spin, est trop faible pour rendre compte des modifications structurales observées. En particulier, le volume de l'octaèdre CoO<sub>6</sub> change peu lors de la transition, ce qui est contraire aux observations dans la plupart des autres cobaltites avec modification de l'état de spin du Co (par exemple les RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub>). Par ailleurs, un fort changement de distance entre les sites A et Oxygènes est observé. Il a alors été proposé que la « SST » prenne source au site A, par exemple par un changement de valence du Pr. Cette transition de Pr<sup>3+</sup> vers Pr<sup>4+</sup> en « cooling » vers 90K est supposée être contrebalancée par une conversion de Co<sup>4+</sup> vers Co<sup>3+</sup>. Dans cette vision, notons qu'il y a toujours une transition de spin au niveau des Co<sup>3+</sup>.

► Peu de temps après, des **calculs de structure électronique** [KNI10] sont venus renforcer ce scénario impliquant un changement de valence et de spin (qu'on notera désormais V-SST). Il a été montré que la contraction des distances A-O et le pivotement des octaèdres CoO<sub>6</sub> ne sont pas suffisants pour induire la TPO, le rôle « moteur » principal étant lié au transfert électronique entre le Pr et le Co.

► Enfin, une dernière indication expérimentale a été apportée par J. Hejtmánek *et al.* [HEJ10] qui ont interprété l'anomalie en **C aux basses températures** du Pr<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> comme un pic de Schottky. Or, dans leur composition il n'y a pas *a priori* d'ions favorisant son obtention, par exemple un ion de terre rare avec un nombre impair d'électrons. En revanche, la formation de Pr<sup>4+</sup> (un ion Kramers) à la V-SST permet d'expliquer l'anomalie de Schottky observée aux basses températures (Fig.6.3-2 de [HEJ10]). Qualitativement, on peut même ajouter que la forme des C(T) (Fig.6.3-1 et 6.3-2) correspond mieux à une anomalie de Schottky qu'à une T<sub>C</sub>.

La présence de Pr<sup>4+</sup> dans les oxydes n'est pas exceptionnelle, ce dernier se trouvant par exemple dans le minerai naturel Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, le PrO<sub>2</sub> ou même, selon certains auteurs, sur le site A de quelques pérovskites comme PrAlO<sub>3</sub> [WEN09].

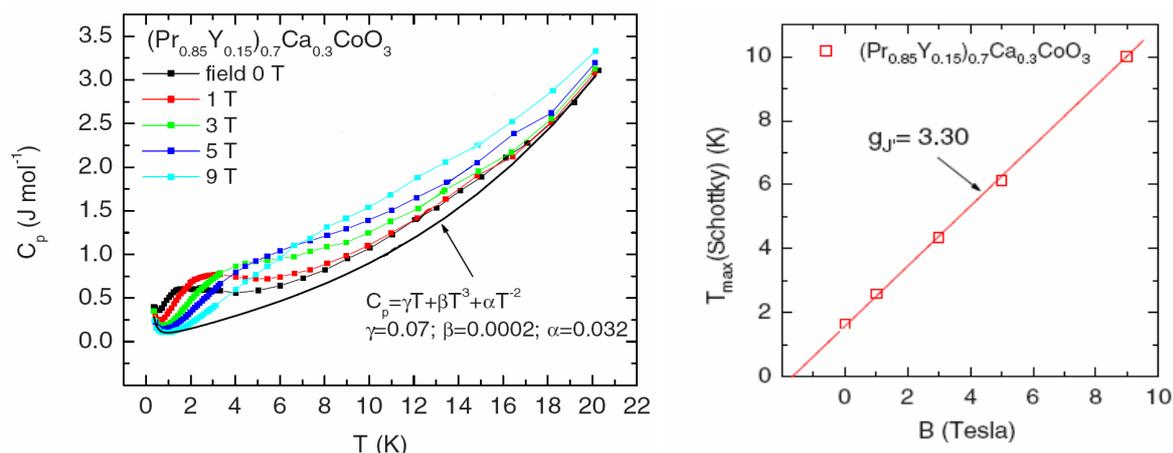


Fig.6.3-2 de [HEJ10] sur  $\text{Pr}_{0.6}\text{Y}_{0.15}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  : A gauche,  $C_B(T)$ . A droite, déplacement de l'anomalie de Schottky sous champ.

### Notre $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ face aux SST et V-SST

Les deux scénarii (le SST impliquant une  $T_C$  aux basses températures, et le V-SST incluant du Schottky lié à la présence de  $\text{Pr}^{4+}$ ) peuvent expliquer la présence d'un maximum sur les  $C(T)$  aux basses températures.

On remarque de nombreuses similitudes entre les composés présentés ci-dessus et le  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ . Par exemple, si l'on compare notre composé (Fig.6.3-3) avec les mesures de [TSU02] (Fig.6.3-1) ou de [HEJ10] (Fig.6.3-2), on observe ici aussi un début d'anomalie en capacité calorifique, même si dans notre cas on n'observe pas de maximum en raison d'une température minimale (2.5 K) trop élevée. Le croisement entre les courbes à 0 et à 9 T autour de 5 K est aussi présent, l'anomalie semblant plus large à 9 T qu'en champ nul.

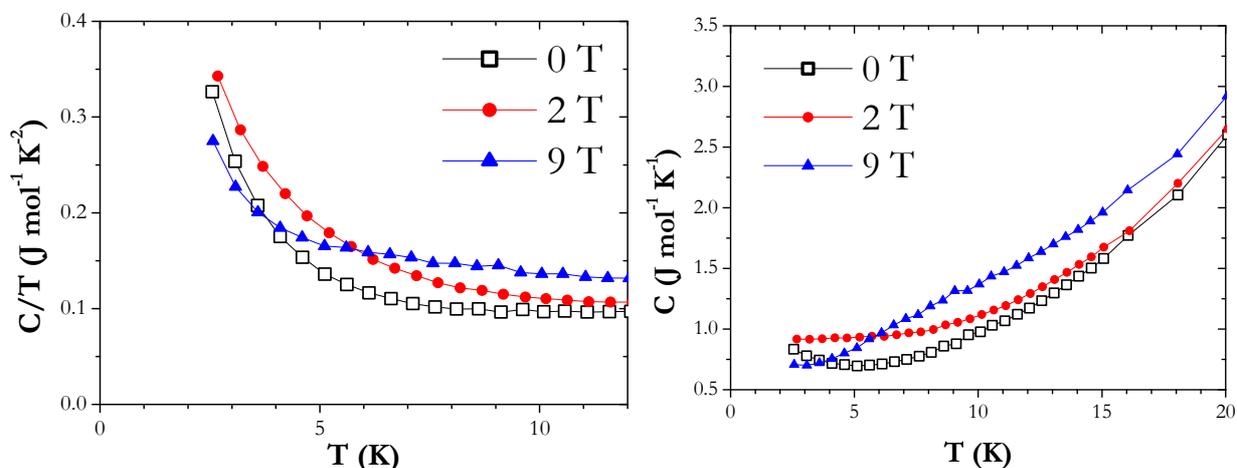


Fig.6.3-3  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  (ZFCW-QD) : A gauche :  $C_B/T(T)$ . A droite :  $C_B(T)$

On remarque cependant que les valeurs et l'allure des  $C(T)$  ou  $C/T(T)$  de ce  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  sont plus proches de celles de [HEJ10] que de [TSU02]. Il en est de même concernant la forme arrondie de nos  $M_T(B)$  (Fig. 6.3-4), qui est plus proche de [HEJ10] que de [TSU02]. Une indication expérimentale importante en faveur du scénario (SST+  $T_C$ ) est la présence d'hystérésis magnétique, comme observé par [TSU02]. Dans notre cas, cet hystérésis sur les  $M_T(B)$  est beaucoup moins marqué (comparer Fig.6.3-1 et 6.3-4), même s'il est présent, comme dans [HEJ10]. Dans les études V-SST de 2010, ce comportement des  $M(B)$  à basse température est attribué à une certaine polarisation ferromagnétique impliquant les  $\text{Co}^{4+}$  L.S. [HEJ10] [GON10c] [GON10].

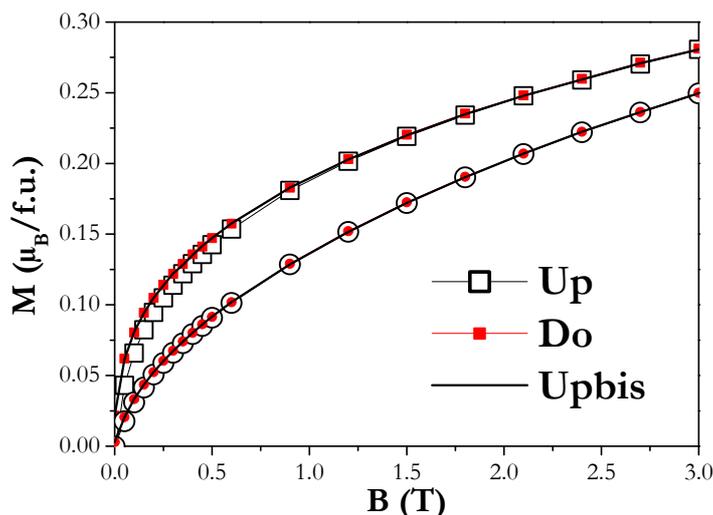


Fig.6.3-4 : Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>, M<sub>T</sub>(B) à (2K : □—■) (5 K : ○—●)

Il faut noter que ces deux scénarii (SST et V-SST) ne s'excluent pas totalement. En effet, l'existence d'une anomalie de Schottky (V-SST) nécessite la présence d'un champ interne (champ moléculaire, noté B<sub>mol</sub>), qui pourrait être créé par l'approche d'une mise en ordre ferromagnétique. Ce phénomène pourrait correspondre à un ordre à courte portée au sein des Co<sup>4+</sup> L.S., ce qui permettrait aussi de justifier la forme des M<sub>T</sub>(B) aux basses températures.

Suite aux indications nous rapprochant de [HEJ10], nous avons voulu étudier la compatibilité du V-SST avec l' EMC normal observé dans notre composé. Avec comme double objectif d'expliquer l' EMC basses températures et l'origine de la TPO à 90 K, nous chercherons à choisir entre SST ou V-SST en revenant sur nos mesures de capacité calorifique et de susceptibilité, et en faisant appel à une technique permettant d'observer directement les changements de valence : le XAS.

## 6.3.2 Anomalie de Schottky : EMC et calorimétrie

Dans cette partie, nous allons chercher à traiter la remontée de nos C(T) aux basses températures, qui serait la partie « haute température » d'une anomalie de Schottky. Ce type d'anomalie est classique en présence de terre rare sur le site A des manganites ou des cobaltites.

### 6.3.2a Présentation de notre modèle

De façon générale, l'anomalie de Schottky est une forme caractéristique des courbes C(T) qui apparaît lorsque les particules en présence (dans notre cas des ions magnétiques sans mise en ordre) présentent un type de diagramme d'énergie particulier, avec un état fondamental constitué de deux (ou plusieurs) niveaux proches les uns des autres, et clairement séparés des autres niveaux d'énergie supérieure. Considérons le cas le plus simple de deux niveaux non dégénérés et séparés de d'une énergie  $\epsilon$  (Fig.6.3-5).

La statistique de Maxwell-Boltzmann est employée pour décrire ce système puisque l'on est dans l'hypothèse de particules « discernables et indépendantes ». Pour T=0, toutes les particules sont dans l'état « bas » (Fig.6.3-5) tandis que pour T>> $\epsilon/k$  les populations sont quasiment égales dans les états « bas » et « haut ».

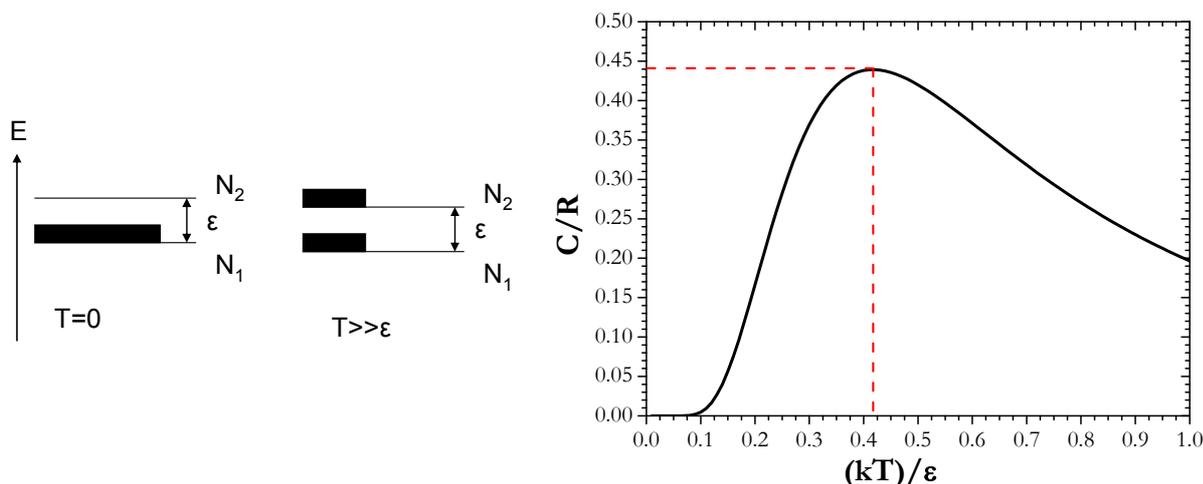


Fig.6.3-5 : A gauche : schéma du système à deux niveaux d'énergie. A droite : simulation de  $C_{Schottky}$

C'est donc deux situations où la fonction de partition ( $Z = 1 + \exp(-\beta\varepsilon)$  avec  $\beta=1/kT$ ) est constante (indépendante de T) et conduit donc à une capacité calorifique nulle ( $C \propto \frac{\partial^2 \text{Log}Z}{\partial \beta^2}$ ). Par

contre, lorsque T varie autour de  $\varepsilon/k$ , on est dans un régime où commence à se peupler le niveau supérieur, ce qui se traduit par une forte évolution en température de Z et donc un pic de C.

Au final, l'anomalie de Schottky se caractérise par un pic arrondi, centré sur une valeur de T liée à  $\varepsilon$ , et dont la hauteur dépend du nombre de particules impliquées [COU92].

$$C_{Schottky}(T) = Nk \left( \frac{\left( \frac{\varepsilon}{2kT} \right)^2}{ch\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right)} \right)^2 \quad (\text{Tracée Fig.6.3-5 avec } R=Nk)$$

Cette  $C_{Schottky}(T)$  passe par un maximum à une température de  $T_{\max} = 0.42\varepsilon/k$ . La valeur de ce maximum ( $C_{\max} = 0.44Nk$ ) est une grandeur uniquement dépendante de la quantité N de particules impliquées dans ce processus. Pour être comparée aux mesures expérimentales, il faut additionner à ce  $C_{Schottky}$  les autres contributions à la C, comme celles électroniques ou de réseau.

L'anomalie de Schottky dans nos composés est liée aux terres rares et à la levée de dégénérescence due au champ cristallin. Dans ces pérovskites orthorhombiques, de groupe d'espace n°62 ( $P_{bnm}$  ou  $P_{nma}$ ), l'ion de terre rare est situé dans un champ cristallin de très basse symétrie :  $C_s$  (cubo-octaèdre déformé) [IVA07]. L'éclatement du multiplet de base est différent suivant la parité du nombre d'électron 4f de l'ion. Pour les basses symétries, si l'ion de terre rare possède un nombre pair d'électrons, uniquement des singulets sont obtenus. Pour les ions avec un nombre impair d'électrons (ion Kramers avec 2J impair) uniquement des doublets sont obtenus. Dans notre composé, c'est le cas de  $Sm^{3+}$  (et de  $Pr^{4+}$  dans l'hypothèse V-SST).

L'ordre de grandeur de la séparation entre le doublet fondamental et le premier état excité pour un ion Kramers en symétrie  $C_s$  est de l'ordre d'une dizaine de meV (par exemple 19 meV pour le  $SmNiO_3$ ). Ainsi, dans notre étude du régime basse température ( $T < 25$  K), on peut légitimement considérer que seul le premier doublet est impliqué.

Ce doublet d'un ion magnétique (Fig.6.3-6) peut présenter un écartement ( $\varepsilon_0$ ) de ses deux composantes du fait de l'existence d'un champ interne, parfois présenté comme un « champ moléculaire »  $B_{mol}$ . Comme déjà noté, ce  $B_{mol}$  pourrait dans notre composé être lié à une polarisation ou une mise en ordre à courte distance des  $Co^{4+}$  (L.S.).

### 6.3 Transition de valence et de spin dans (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

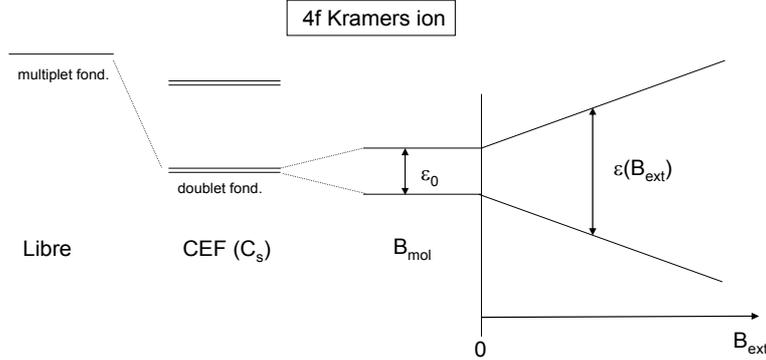


Fig.6.3-6 : Représentation schématique d'un ion Kramer dans notre cas

Cette différence d'énergie peut s'écrire sous la forme  $\varepsilon_0 = 2\mu B_{mol}$  en introduisant le moment magnétique  $\mu = \tilde{g}S'\mu_B$ , où  $\tilde{g}$  est le facteur de décomposition spectroscopique et  $S'$  le spin effectif égal à 1/2 pour un doublet. L'application d'un champ extérieur  $B_{ext}$  vient s'additionner au  $B_{mol}$  et écarte les deux composantes de  $2.\mu.B_{ext}$  supplémentaires. Au final, l'écartement en fonction de  $B_{ext}$  est :  $\varepsilon(B_{ext}) = 2.\mu.(B_{mol} + B_{ext})$  [LOP02]. La relation précédente combinée à  $T_{max} = 0.42\varepsilon/k$  permet de relier l'évolution du maximum de l'anomalie de Schottky sous champ au  $\tilde{g}$ .

Il s'avère que l'anomalie de Schottky liée au V-SST peut être responsable d'un EMC aux basses températures. En effet, le mécanisme à l'origine de cette anomalie est le même que celui responsable de l'EMC basse température des sels paramagnétiques employés pour la désaimantation adiabatique. La dépendance en champ magnétique de l'entropie dans ce cas s'écrit :  $S = R[\ln(1 + e^{-y}) + y/(1 + e^y)]$ , où  $y = \varepsilon(B) / k.T$ , [COU92].

On peut alors déterminer la variation isotherme d'entropie (au sens magnétocalorique) :  $\Delta S = \Delta S_{mag} = S(B) - S(0)$ .

Dans notre cas, ce  $\Delta S$  va aussi être dépendant de la fraction (f) d'éléments impliqués par unité de formule, conduisant à l'expression :

$$\Delta S(T, B) = fR \left[ \ln \left( 1 + e^{-\frac{\varepsilon(B)}{kT}} \right) - \ln \left( 1 + e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right) + \frac{\varepsilon(B)}{kT(1 + e^{-\frac{\varepsilon(B)}{kT}})} - \frac{\varepsilon_0}{kT(1 + e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}})} \right] \quad \text{Eq. 6.3-1}$$

Cette variation d'entropie dépend de la quantité d'éléments présentant un doublet, de la différence d'énergie ( $\varepsilon_0$ ) entre les deux composantes de celui-ci, du champ extérieur et du facteur  $\tilde{g}$ . Avant d'appliquer la formule ci-dessus à nos  $\Delta S$  expérimentaux, nous avons recherché des estimations de ces paramètres.

#### 6.3.2b Estimation des paramètres

La valeur de  $\tilde{g}$  est *a priori* caractéristique d'un ion donné dans un environnement donné. Cependant, il nous a été difficile de trouver des exemples pertinents dans la littérature. Pour l'ion  $Pr^{4+}$ , on peut évidemment utiliser les données de [HEJ10] où  $\tilde{g} = 3.3$ . Pour le  $Sm^{3+}$ , un moment effectif de  $0.37\mu_B$  en dessous de 10 K est obtenu expérimentalement par étude de la susceptibilité magnétique dans une cobaltite proche de la notre (composé  $SmCoO_3$  de groupe d'espace  $P_{6mm}$  et sans mise en ordre magnétique) [IVA07]. Nous en déduisons, en utilisant l'expression  $\mu_{eff} = \tilde{g}\sqrt{S(S+1)}\mu_B$  où  $S = 1/2$ , une valeur  $\tilde{g} = 0.42$ .

Enfin, le  $B_{mol}$  doit être le même pour les deux espèces et sera pris du même ordre de grandeur ( $B_{mol}=1.6$  T) que dans [HEJ10].

Surpris *a priori* par la grande différence de  $\tilde{g}$  entre  $Sm^{3+}$  et  $Pr^{4+}$ , nous avons voulu regarder si cela était « plausible ». Tout d'abord, il faut noter que  $Sm^{3+}$  ( $4f^5$ ) et  $Pr^{4+}$  ( $4f^1$ ) possèdent tous les deux un  $J=5/2$ . Dans le cas de  $Sm^{3+}$ , il semblerait que l'état de base soit essentiellement en  $m_J=\pm 1/2$  [IVA07], ce qui fait penser à un schéma de décomposition caractéristique d'un champ cristallin uniaxe (même si ce n'est pas rigoureusement notre cas), où le champ cristallin décompose le multiplet en trois doublets :  $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$  et  $\pm 5/2$ . Pour un doublet fondamental  $\pm 1/2$ , on peut calculer comme valeurs de moments magnétiques à saturation :  $\mu^{\parallel} = (1/2) g_J \mu_B$  et  $\mu^{\perp}=(3/2) g_J \mu_B$ .

Pour l'ion  $Sm^{3+}$  avec  $g_J = 2/7$ , on obtient donc :  $\mu^{\parallel} = 0.14 \mu_B$  et  $\mu^{\perp} = 0.43 \mu_B$ , ce qui conduit à une valeur moyenne  $\langle \mu \rangle = (1/3)(\mu^{\parallel} + 2\mu^{\perp}) = 0.33 \mu_B$  et donc  $\tilde{g}=0.66$ . Cette valeur est un peu supérieure à la valeur expérimentale obtenue dans [IVA07] (0.42), mais reste tout de même relativement proche. Il est donc raisonnable de penser que le doublet fondamental serait essentiellement  $\pm 1/2$  pour  $Sm^{3+}$ .

Lorsque l'on passe de  $Sm^{3+}$  à  $Pr^{4+}$ , dans une approche simpliste, deux modifications majeures seraient attendues : (1) Comme les coefficients de Stevens  $\alpha_J$  de ces deux ions sont de signe opposé, le schéma de décomposition « uniaxial » est inversé, conduisant pour le  $Pr^{4+}$  au doublet  $\pm 5/2$  ; (2) Les facteurs de Landé  $g_J$  vont affecter directement les valeurs de  $\mu$ .

Alors, suivant la direction principale d'anisotropie, il est raisonnable de s'attendre à ce que le  $\tilde{g}$  au passage de  $Sm^{3+}$  à  $Pr^{4+}$  soit augmenté d'un facteur :  $\frac{5/2 g_J(Pr^{4+})}{1/2 g_J(Sm^{3+})} \approx 5 \frac{6/7}{2/7} \approx 15$ . Dans une

céramique, il est attendu que ce ratio soit moyenné et sensiblement diminué du fait des anisotropies inverses du  $Sm^{3+}$  et du  $Pr^{4+}$ . Au final, le rapport de  $\tilde{g}$  que l'on a considéré comme point de départ  $\frac{\tilde{g}(Pr^{4+})}{\tilde{g}(Sm^{3+})} \approx \frac{3.3}{0.42} \approx 8$  n'est donc pas déraisonnable.

### **6.3.2c Application à l'EMC du $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$**

Un avantage à travailler sur les  $\Delta S(T)$ , et non sur la  $C_{Schottky}(T)$ , est que cette grandeur peut être directement comparée aux courbes expérimentales. En effet, il peut être raisonnablement estimé que l'EMC sur cette gamme de température est d'origine principalement magnétique (pas de transition structurale ou métal-isolant aux très basses T.). Ainsi, les comparaisons entre le  $\Delta S_{mag}$  théorique (Eq 6.3-1) et le  $\Delta S$  total mesuré s'affranchissent de la délicate étape de séparation de la contribution  $C_{Schottky}(T)$ , comme nécessaire dans les approches basées sur les courbes  $C(T)$ .

En additionnant les contributions des deux ions  $Pr^{4+}$  et  $Sm^{3+}$ , nous avons calculé des courbes  $\Delta S(T)$  pour des  $\Delta B$  de 2 et 9T, à partir de l'équation 6.3-1.

Ces simulations (Fig.6.3-7) sont faites en partant des estimations de  $\tilde{g}$  et  $B_{mol}$  présentées précédemment. Ces deux facteurs, qui agissent séparément sur les courbes, ont été alors ajustés (le  $\tilde{g}$  influe principalement sur la position du maximum, tandis que le  $B_{mol}$  modifie le profil et la hauteur de la courbe  $\Delta S(T)$ ).

### 6.3 Transition de valence et de spin dans (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

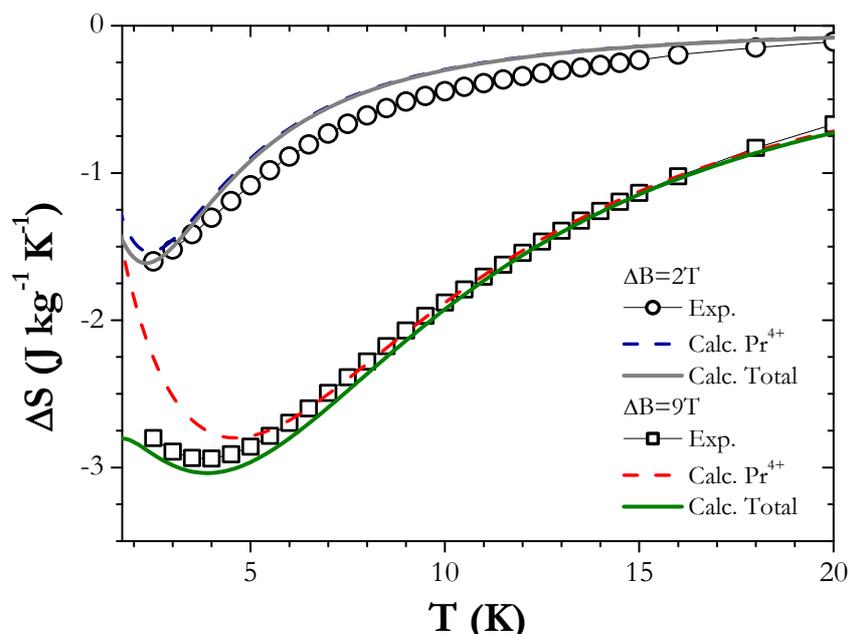


Fig. 6.3-7 Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> :  $\Delta S(T)$  expérimental (calorimétrique) et simulations (Calc. Pr<sup>4+</sup> avec seulement la contribution du Pr<sup>4+</sup>, et Calc. Total en ajoutant celle du Sm<sup>3+</sup>).

Un autre paramètre déterminant est la proportion de Pr réalisant le changement de valence vers 4+, ce facteur se répercute directement sur la hauteur globale de la  $\Delta S(T)$ .

Nos meilleures simulations (données sur la Fig.6.3-7) montrent un accord acceptable avec les  $\Delta S(T)$  expérimentales (en se guidant principalement sur  $\Delta B=9T$  pour laquelle le maximum est visible) pour un jeu de paramètres :  $B_{mol}=1.7T$  ;  $\tilde{g}(Pr^{4+})=3.35$  ;  $\tilde{g}(Sm^{3+})=0.3$  et  $(Pr^{4+}/Pr)=26\%$ .

Tout d'abord, il faut noter que ces trois premières valeurs restent proches de celles présentées précédemment : le  $B_{mol}$  et le  $\tilde{g}(Pr^{4+})$  sont très proches de ceux de [HEJ10] et le  $\tilde{g}(Pr^{4+})/\tilde{g}(Sm^{3+}) \approx 3.35/0.3 \approx 11$  est du même ordre de grandeur que celui estimé.

Ensuite, la valeur  $(Pr^{4+}/Pr)=26\%$ , combinée aux 0.49 Pr par unité formulaire, permet d'obtenir la quantité de Pr<sup>4+</sup> aux basses températures. **La justification de l'EMC basse température par le scénario V-SST requière alors 0.13 Pr<sup>4+</sup> par unité formulaire.** Il mérite d'être souligné que cette évaluation est très proche de celle de [HEJ10] pour des composés avec le même rapport  $Co^{3+}/Co=0.7$ .

Cependant, une complication supplémentaire pourrait intervenir dans notre cas. Puisqu'il y a un changement de valence sur le Pr, une autre espèce doit voir sa charge varier. Le scénario V-SST considère que ce contre-balancement implique le Co. Cependant, dans notre cas, ce rôle pourrait aussi être joué par le Sm, puisque la présence de Sm<sup>2+</sup> sur le site A d'une perovskite n'est pas inenvisageable. Cette possibilité aurait alors pour conséquence d'ajouter un nouveau paramètre  $x_{Sm}$ . En effet la création de Sm<sup>2+</sup> (sans doublet de Kramers) réduirait la quantité de Sm<sup>3+</sup> et donc modifierait les  $\Delta S(T)$  (cet effet cependant serait a priori faible en termes de  $\Delta S$ , la contribution du Sm étant minoritaire sur la gamme de température couverte, comme on peut le voir sur la Fig. 6.3-7).

Face à ce nouveau questionnement, ainsi que pour vérifier directement l'apparition de Pr<sup>4+</sup>, nous avons utilisé une technique connue pour être très sensible à la valence des éléments : la spectroscopie d'absorption de R- X.

### 6.3.3 Mesures XAS du $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ :

Le but était d'obtenir des informations sur les états de valence du Pr, du Sm et du Co -ainsi que sur les états de spin de ce dernier- et ce en fonction de la température.

Toutes les mesures (en mode TEY) ont été reproduites deux fois à toutes les températures, et se sont montrées systématiquement reproductibles

#### 6.3.3a Au seuil du Pr

La première étape fut, bien entendu, de vérifier l'existence d'un changement de valence du Pr comme proposé dans le cadre V-SST. La Fig.6.3-8 présente le spectre de notre  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  autour des seuils M5 et M4 du Pr en fonction de la température.

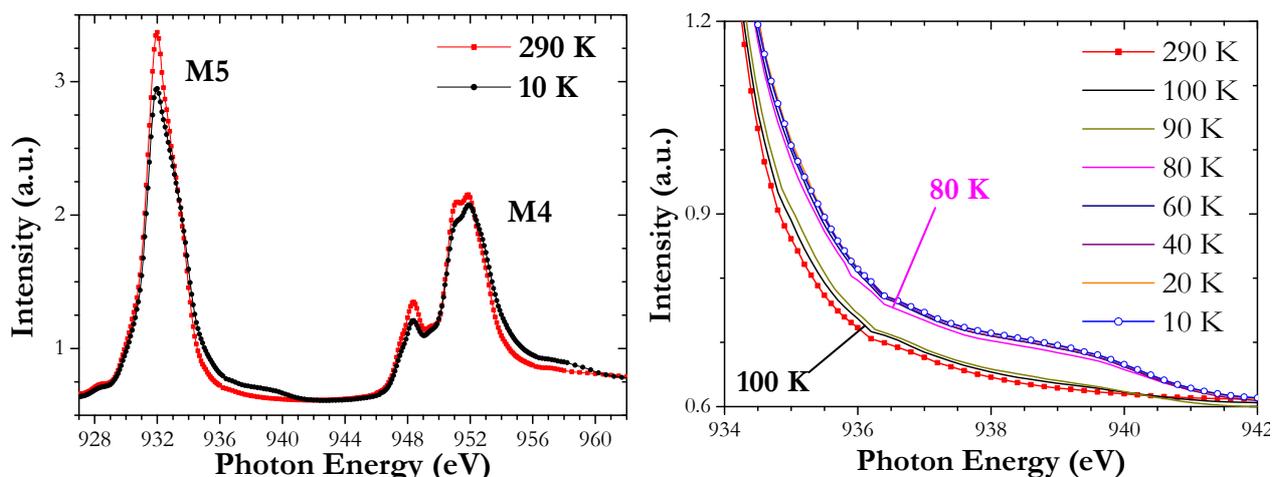


Fig.6.3-8  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  : A gauche : Spectres du Pr en fonction de T. A droite : agrandissement autour d'une zone caractéristique du  $\text{Pr}^{4+}$  pour plusieurs températures

Le déplacement du centre de gravité des spectres vers des énergies plus élevées est une caractéristique de l'évolution vers une valence plus élevée. La comparaison entre les spectres de référence pour le  $\text{Pr}^{3+}$  et le  $\text{Pr}^{4+}$  montre un épaulement sur l'aile haute énergie de M5 (autour de 938 eV) propre au  $\text{Pr}^{4+}$ , et un pic propre au  $\text{Pr}^{3+}$  situé 5 eV avant le sommet de M4 (vers 948 eV) [HU00b].

Pour le  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  entre 300 et 10 K (Fig.6.3-8), l'émergence d'un épaulement entre 934 et 940 eV ainsi que l'atténuation du pic à 948 eV sont donc des **confirmations expérimentales directes de la présence de  $\text{Pr}^{4+}$  aux basses températures.**

En outre, on voit clairement que l'évolution du spectre autour de l'épaulement sur l'aile haute énergie de M5 est localisée autour de 90 K, i.e. la température de la TPO (Fig.6.3-8 Droite). Cette localisation en température se retrouve sur les autres variations du spectre de la Fig.6.3-8 (gauche).

Il faut de plus noter que d'autres résultats confirment la présence de  $\text{Pr}^{4+}$  aux basses températures. Par exemple, les spectres présentés (Fig.6.3-8) peuvent être retrouvés en mode fluorescence (FY), une méthode expérimentale plus « bulk » (Fig.6.3-9 gauche) qui est réputée moins sensible à d'éventuels problèmes liés à l'état de surface du matériau ou au chargement électrique de l'échantillon (qui devient isolant à la V-SST).

### 6.3 Transition de valence et de spin dans (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

Afin de déterminer la proportion de Pr tétravalent sur le Pr total (n'ayant pas mesuré de références Pr<sup>3+</sup> et Pr<sup>4+</sup> dans un système proche) nous avons utilisé une méthode graphique.

La première étape de celle-ci consiste à retirer au spectre à 10 K (une situation qui combine du Pr<sup>3+</sup> et du Pr<sup>4+</sup>) le spectre à 290 K (supposé Pr<sup>3+</sup> seulement) ajusté par un facteur. L'objectif de cette première étape est de reconstruire un spectre caractéristique du Pr<sup>4+</sup> « pur » qui soit comparable à la référence de la littérature, tel que :  $I(\text{Pr}^{4+})=I(10\text{K})-f.I(290\text{K})$  avec  $f$  un facteur arbitraire et  $I$  l'intensité.

La seconde étape est une normalisation des spectres de manière à obtenir un « background » d'intensité nulle pour toutes les courbes. Le ratio Pr<sup>4+</sup>/Pr est alors obtenu en divisant l'aire de la courbe Pr<sup>4+</sup> reconstruite, par l'aire de la courbe mesurée à 10 K.

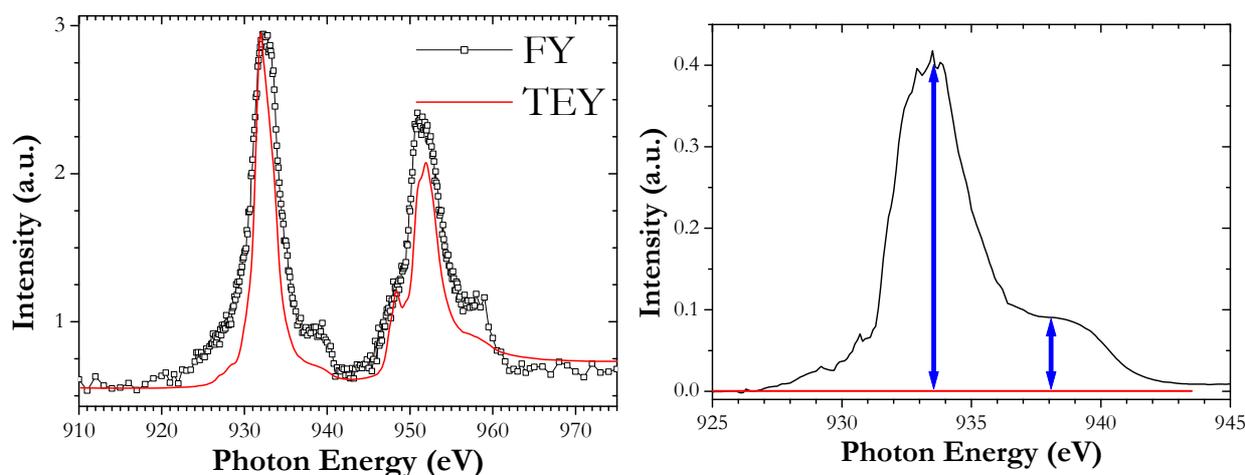


Fig.6.3-9 Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : A gauche, comparaison entre spectre FY et TEY à 10 K. A droite, illustration du spectre Pr<sup>4+</sup> reconstruit. La ligne horizontale et les flèches illustrent les critères utilisés pour la détermination du facteur  $f$ .

Comme ce résultat final est fortement dépendant du facteur utilisé, un critère a été employé pour juger de la bonne reconstruction du spectre du Pr<sup>4+</sup> : il consiste à vérifier que le ratio de la hauteur de l'épaule sur celle du pic principal au seuil M5 soit de 0.25 sur la courbe reconstruite (Fig.6.3-9 droite), en accord avec le ratio du spectre de référence [HU00b].

En procédant ainsi, nous obtenons une **fraction de Pr<sup>4+</sup> dans le spectre à 10 K d'environ 26-28%, soit 0.13 Pr<sup>4+</sup> par unité formulaire**. Bien que cette valeur soit en remarquable accord avec les estimations basées sur la capacité calorifique, il faut garder à l'esprit que cette méthode sans mesure de références ne possède qu'une précision limitée.

#### 6.3.3b Au seuil du Sm

De manière à explorer un éventuel changement de valence du samarium, un enregistrement aux seuils M5 et M4 de ce dernier a aussi été réalisé (Fig.6.3-10). Celui-ci est similaire à une référence Sm<sup>3+</sup>, par exemple Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ALE91] et ne montre pas d'évolution en température. **En conséquence de quoi, on peut exclure l'apparition de Sm<sup>2+</sup>.**

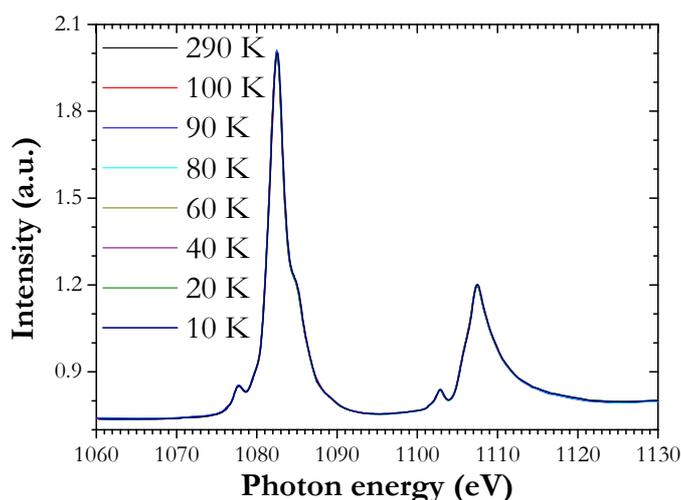


Fig.6.3-10 :  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  (TEY) du Sm (toutes les courbes se superposent quasiment parfaitement)

### 6.3.3c Au seuil du Co

Puisque le changement de valence du Pr n'est pas compensé par le Sm, il l'est obligatoirement par le Co. En conséquence, des enregistrements autour de 793 et 780 eV correspondant aux seuils L3 et L2 du cobalt ont été réalisés. Afin d'analyser qualitativement nos spectres, nous les comparerons à des spectres de la littérature (Fig.6.3-11 Gauche), qui furent simulés pour rendre compte de composés proches ( $\text{LaCoO}_3$ ). Bien que différentes (rhomboédriques), ces cobaltites présentent néanmoins de nombreuses similitudes avec notre composé.

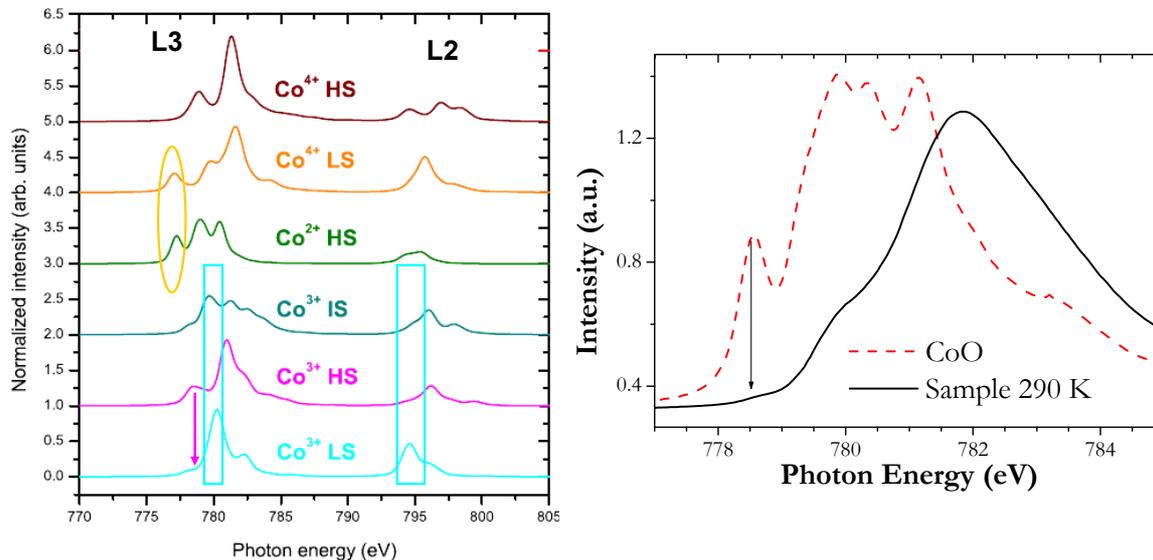


Fig.6.3-11 : Spectres du Co simulés [MER10] :  $\circ$  marque le pic commun à  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  L.S. ;  $\square$  met en évidence des zones propres au  $\text{Co}^{3+}$  L.S. ;  $\downarrow$  marquant un pic secondaire propre à  $\text{Co}^{3+}$  H.S.. A droite (TEY)  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$

Sur ces spectres pour différents états du cobalt (Fig.6.3-11/Gauche), il est possible de distinguer des éléments caractéristiques de chaque espèce. Tout d'abord, environ 3 eV avant le seuil L3, on remarque que le  $\text{Co}^{2+}$  possède un pic, qui se retrouve aussi de manière plus diffuse sur le  $\text{Co}^{4+}$  L.S. Ensuite, sur l'aile basse énergie de L3, un épaulement se distingue sur la courbe du  $\text{Co}^{3+}$  H.S. qui ne se retrouve pas sur les autres cobalts trivalents. Enfin, les maxima du  $\text{Co}^{3+}$  L.S. semblent –autant à L2 que L3– se placer séparément des  $\text{Co}^{3+}$  avec des états de spin plus élevés.

### 6.3 Transition de valence et de spin dans (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

Avant tout chose, il faut signaler qu'une contamination en Co<sup>2+</sup> est fréquente dans ces cobaltites [HAV06]. Elle peut provenir soit d'un déficit en oxygène, soit d'une décomposition, ces cobaltites en Co<sup>3+/4+</sup> se dégradant généralement à l'air de manière partielle au bout de quelques semaines. Effectivement, nos mesures (Fig.6.3-11 droite) laisse apparaître une légère élévation sur notre spectre à 778 eV, une marque de la présence de Co<sup>2+</sup>. La proportion de Co<sup>2+</sup> dans notre spectre à 290 K, estimée d'une manière comparable à celle employée pour le Pr<sup>4+</sup> et avec l'aide de la référence CoO (Co<sup>2+</sup>), donne une fraction en divalent d'environ 4 % du cobalt total. Cependant, le scénario V-SST prévoit l'existence de Co<sup>4+</sup> L.S. sur toute la gamme de température, et il s'avère que celui-ci présente aussi une bosse située à la *même énergie* que le Co<sup>2+</sup>. Le Co<sup>4+</sup> contribuerait donc aussi à l'élévation observée sur notre spectre. En conséquence, notre estimation précédente attribuant la bosse à 778 eV uniquement au Co<sup>2+</sup> doit être vue comme une valeur *maximale* de la contamination.

Le spectre du Co sur toute la gamme d'énergie (Fig.6.3-12) montre trois zones avec une évolution prononcée en température.

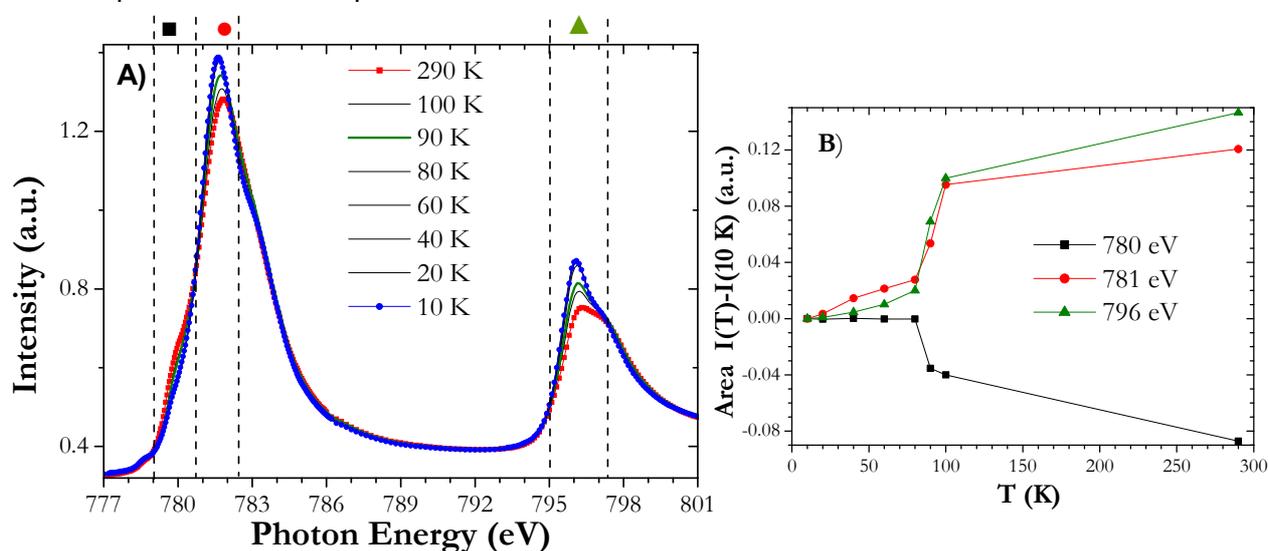


Fig.6.3-12 Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : (A) XAS L3,2 du Co (TEY), les lignes marquent les bornes d'intégration utilisées pour la Fig. B). (B) évolution de l'aire de la différence d'intensité entre T et 10 K pour chacune des zones

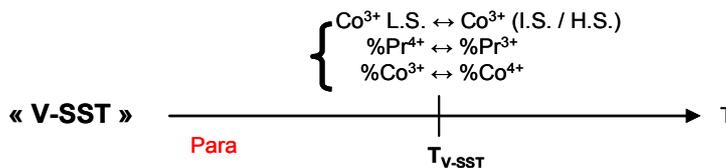
Avec l'abaissement de la température (Fig.6.3-12 A), trois évolutions principales sont observées:

- (i) Tout d'abord, l'épaule sur l'aile basse énergie de L3 voit son intensité diminuer (zone notée ■). Cet épaulement étant bien plus marqué pour les Co<sup>3+</sup> H.S. que pour Co<sup>3+</sup> I.S. (flèche, Fig.6.3-11), l'évolution de notre spectre serait une première indication d'un état haut spin des cobalts trivalents à T > T<sub>V-SST</sub>.
- (ii) Le pic principal L3 croît fortement, et se décale vers les basses énergies (zone notée ●)
- (iii) au niveau du pic principal L2, on observe un accroissement et un dédoublement du pic particulièrement prononcé en direction des basses énergies (zone notée ▲)

Ces deux dernières indications sont **caractéristiques de la formation de Co<sup>3+</sup> L.S. aux basses températures** (Fig.6.3-11 gauche).

L'évolution en température de ces trois zones montre que, dans chacun des cas, la principale variation est localisée dans la zone de la TPO autour de 90 K (Fig.6.3-12 B).

Au final, tous les éléments du scénario V-SST se retrouvent sur ces mesures XAS. En refroidissement, on observe le changement de valence du  $\text{Pr}^{3+}$  vers  $4+$  et la transition d'état de spin du  $\text{Co}^{3+}$  vers L.S..



Bien qu'il y aurait une légère indication en faveur d'un état H.S. du  $\text{Co}^{3+}$  aux hautes températures, à aucun moment, il ne semble possible de clairement choisir entre un état I.S. ou H.S.. En effet, à cette diminution de l'état de spin du  $\text{Co}^{3+}$  à  $T < T_{V-SST}$ , qui se traduit par un décalage du spectre vers les basses énergies, vient se superposer une transformation de  $\text{Co}^{4+}$  en  $\text{Co}^{3+}$  (pour compenser la transition de valence sur les Pr) qui engendre aussi un décalage dans le même sens.

Cette différenciation des états I.S. ou H.S. du  $\text{Co}^{3+}$  dans les cobaltites est un problème récurrent même dans le cas de composés « simples » (sans changement de valence) comme le fameux  $\text{LaCoO}_3$  (voir [HAV06] et les références incluses).

### 6.3.3d Au seuil de l'oxygène

Dans ces travaux, l'étude du spectre de l'oxygène a apporté de nombreuses informations, du fait que cette transition d'un niveau  $\text{O}1s$  vers un état  $\text{O} p$  inoccupé est très sensible à la liaison avec les éléments entourant l'oxygène et donc à l'état de spin du Co.

Il est possible d'assigner les différents blocs du spectre O K (Fig.6.3-13 gauche) : celui à 530 eV correspond à la liaison avec la bande 3d du Co, tandis que le bloc suivant centré vers 536 eV correspond à l'hybridation entre la bande  $\text{O} p$  et celles  $\text{R} 5d/\text{Ca} 3s$ , et le dernier à celle avec la bande 4sp des Co. L'effet de la température est visible sur ces blocs, il est cependant bien plus prononcé sur le premier (Fig.6.3-13 droite), dont l'évolution principale se situe ici encore entre 100 et 80 K, c'est à dire à la température de la V-SST.

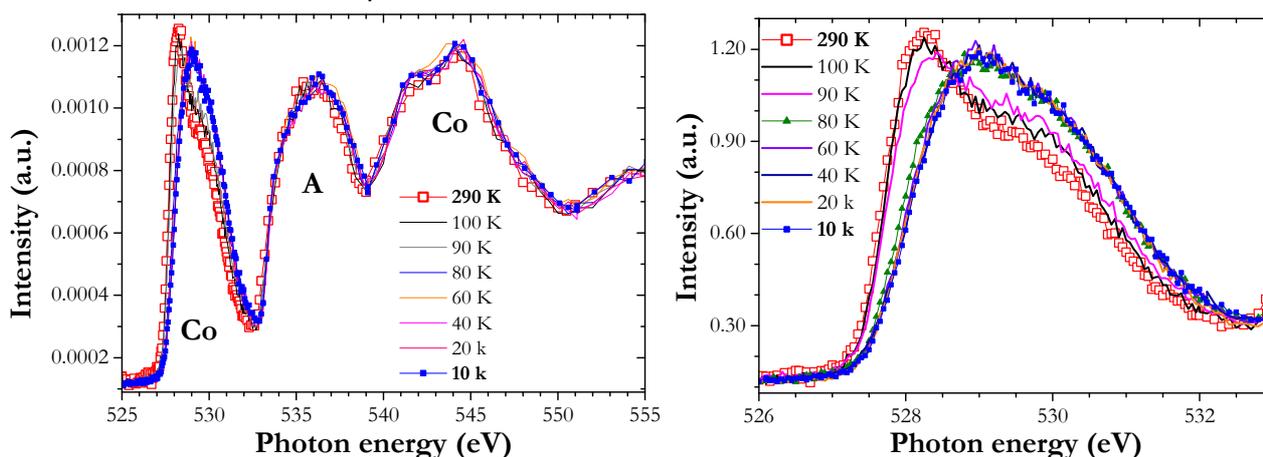


Fig.6.3-13  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  : A gauche : spectre (FY) en fonction de la température au seuil K de l'oxygène avec assignation des blocs entre le Co et site A. A droite : zoom sur le bloc « Co3d »

Toujours en se référant aux travaux sur des cobaltites proches -des  $\text{LaCoO}_3$ - on peut noter que le décalage d'environ 1 eV de ce bloc « Co 3d » semble caractéristique de l'établissement d'un état de spin L.S. du  $\text{Co}^{3+}$  aux basses températures [ABB93].

### 6.3 Transition de valence et de spin dans (Pr-Sm, Ca)CoO<sub>3</sub>

Plus récemment, des simulations ont montré que ce décalage en énergie ne serait présent que lors d'une transition de H.S. vers L.S., tandis que seul un faible décalage et une légère variation d'intensité sont attendus pour une transition de I.S. vers L.S. [KLI07]. Ce serait donc une nouvelle indication d'un état H.S. des Co<sup>3+</sup> à T>T<sub>V-SST</sub>. Sauf, qu'une fois encore, notre cas est plus complexe, puisque dans le même temps que la transition H.S. vers L.S. (en refroidissement) se déroule un changement de valence de Co<sup>4+</sup> vers Co<sup>3+</sup>. Et cette modification de valence conduit elle aussi à déplacer le spectre vers des énergies plus faibles [TOU01].

Ainsi, tout comme dans le cas des seuils L3, L2 du Co, le cas O 1s superpose les effets d'un changement de valence et de spins. Cependant, ce changement de valence ne concernant que 0.13 Co<sup>4+/3+</sup> pourrait être considéré comme minoritaire en comparaison du changement de spin qui concerne 0.7 Co<sup>3+</sup>. Ainsi, le décalage en énergie observé serait majoritairement attribuable à la transition de H.S. vers L.S..

#### 6.3.3e Conclusion XAS et perspectives

Cette série de mesures XAS permet de confirmer de manière directe le scénario V-SST de [HEJ10], autant au niveau des changements de valence que d'état de spin. Cependant, ces mesures XAS indiqueraient un état de spin du Co<sup>3+</sup> H.S. à T>T<sub>V-SST</sub>, ce qui est en désaccord avec quasiment toute la littérature sur ce sujet. (Des Co<sup>3+</sup> I.S. sont généralement rapportés).

Si l'on revient aux premières études [TSU02], il existait sur le composé semi-substitué deux indications expérimentales majeures d'un état de spin I.S. à haute température : la variation d'entropie à la transition  $\Delta S_{tr}$  et la susceptibilité magnétique. Nous allons revenir sur ces deux points dans le cas de notre échantillon.

#### 6.3.4 Retour sur le $\Delta S_{tr}$ du Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> :

Tout d'abord, il faut noter qu'estimer le  $\Delta S_{tr}$  d'une TPO n'est jamais aisé. Initialement, par mesure de capacité calorifique, le Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> pour x= 0.5 présentait un  $\Delta S_{tr}$ = 4.6 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Pour des composés en x= 0.3, les  $\Delta S_{tr}$  observés sont globalement plus faibles. Par exemple, pour les (Pr-Y)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>, des  $\Delta S_{tr}$  entre 2.17 et 4.78 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> sont obtenus par calorimétrie [HEJ10]. Dans notre composé (Pr<sub>0.7</sub>Sm<sub>0.3</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>, nous obtenons par calorimétrie un  $\Delta S_{tr}$ =6.15 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, plus élevé que ceux rapportés jusqu'à présent.

Nous allons alors comparer cette valeur expérimentale avec une estimation calculée dans le cadre du scénario V-SST. Ce  $\Delta S_{tr}$  regroupe plusieurs contributions :  $\Delta S$  magnétique,  $\Delta S$  de mélange,  $\Delta S$  électronique et  $\Delta S$  de réseau.

L'une des contributions principales est bien sûr le  $\Delta S$  magnétique, estimé par  $R.x.\ln(2S+1)$  comme dans [TSU02]. Pour notre composé, ce  $\Delta S_{mag}$  peut être déterminé pour les Co<sup>3+/4+</sup> à l'aide du nombre de spin de chaque espèce (Fig.6.3-1) et de leur proportion dans la structure. Nous allons considérer que : (i) tous les Co<sup>3+</sup> pour T<T<sub>V-SST</sub> sont LS (S= 0), donc ne contribuent pas à l'entropie ; (ii) l'apparition de 0.13 Pr<sup>4+</sup> par unité de formule pour T<T<sub>V-SST</sub> est compensée par un transfert Co<sup>4+</sup>→Co<sup>3+</sup>, qui conduit à 0.17 Co<sup>4+</sup> (au lieu de 0.3 Co<sup>4+</sup> pour T>T<sub>V-SST</sub>). Ainsi, on obtient :

$$\frac{\Delta S_{mag}}{R} = S(T > T_{V-SST}) - S(T < T_{V-SST}) = 0.7 \ln[2S(Co^{3+}) + 1] + 0.3 \ln[2S(Co^{4+}) + 1] - 0.17 \ln[2S(Co^{4+}) + 1]$$

Pour des Co<sup>3+</sup> I.S. ou H.S., les  $\Delta S_{mag}$  obtenus sont respectivement de 7.15 et 10.11 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

En ce qui concerne  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{4+}$ , les diagrammes d'énergie de ces deux ions sont fortement éclatés par le champ cristallin, de telle sorte que passer de 3+ à 4+ ne devrait avoir que peu d'impact en termes de degrés de liberté, et donc peu contribuer au  $\Delta S$ .

Le changement de valence qui diminue le nombre d'espèces à la traversée de la transition (disparition de  $\text{Pr}^{4+}$  pour  $T > T_{\text{VSST}}$ ), provoque une *diminution* de l'entropie totale par l'addition d'une entropie de mélange négative [COU92] [ITO04] [MAR11]. La variation de proportion entre  $\text{Co}^{4+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  devrait elle aussi induire un terme d'entropie de mélange. Toutefois, on peut supposer que les variations  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  doivent être spatialement liées, et il n'est alors sans doute pas légitime d'additionner ces deux contributions issues du même phénomène. Il ne faudrait alors retenir que le  $\Delta S_{\text{mél}}$  lié au 0.49 Pr présent par unité de formule, qui peut s'exprimer à l'aide du ratio de  $\text{Pr}^{4+}$  à basse température ( $x_{\text{Pr}^{4+}}$ ) [COU92] :

$$\frac{\Delta S_{\text{mél}}}{R} = 0.49 \left[ (1 - x_{\text{Pr}^{4+}}) \ln(1 - x_{\text{Pr}^{4+}}) + x_{\text{Pr}^{4+}} \ln x_{\text{Pr}^{4+}} \right]$$

Pour une fraction de  $\text{Pr}^{4+}$  aux basses températures  $x_{\text{Pr}^{4+}}=27\%$ , on obtient  $\Delta S_{\text{mél}} = -2.37 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Les  $\Delta S_{\text{tr}}$  calculés ( $\Delta S_{\text{mag}} + \Delta S_{\text{mél}}$ ) sont alors respectivement de 4.78 et 7.74  $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour les cas  $\text{Co}^{3+}$  I.S. et H.S. Ces valeurs encadrent notre mesure expérimentale (6.15  $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Cependant, d'autres contributions sont à prendre en compte dans le  $\Delta S_{\text{tr}}$ , comme l'entropie électronique qui peut être estimée proche de celle d'autres composés avec V-SST, conduisant à  $\Delta S_{\text{élec}} \approx 3.7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  [MAR11].

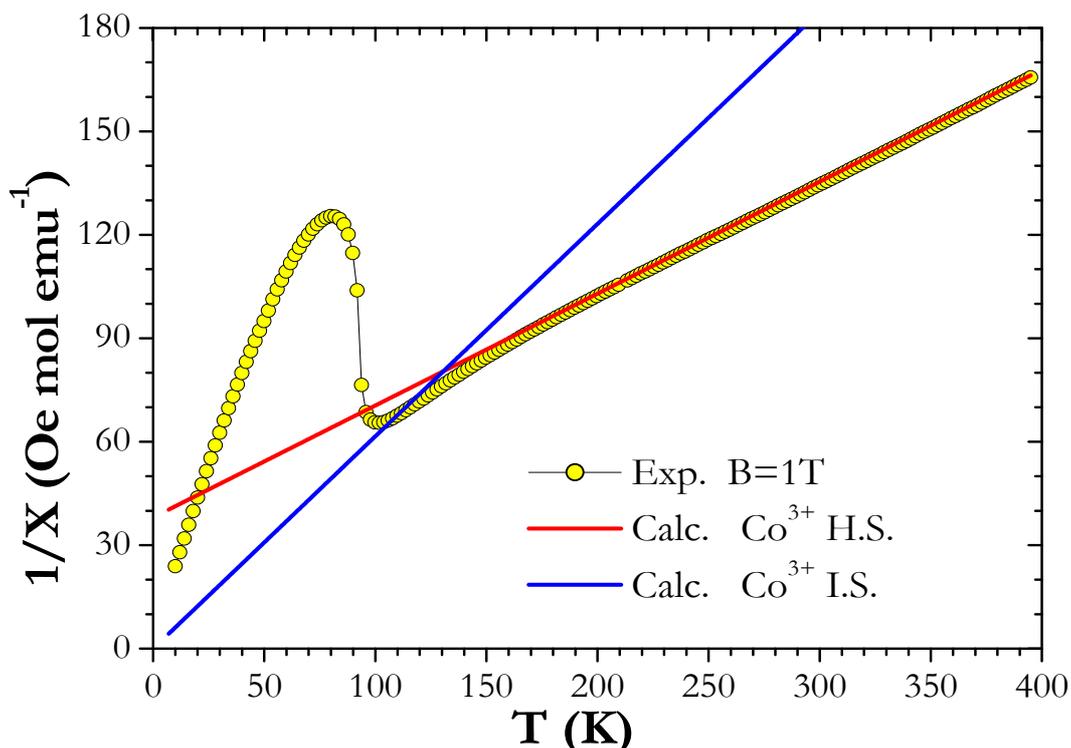
Si on additionne ce dernier terme  $\Delta S_{\text{tr}} = \Delta S_{\text{mag}} + \Delta S_{\text{mél}} + \Delta S_{\text{élec}}$ , les  $\Delta S_{\text{tr}}$  estimés pour les deux configurations ( $\Delta S_{\text{tr}}(\text{I.S.}) = 8.5$  ;  $\Delta S_{\text{tr}}(\text{H.S.}) = 11.4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) sont alors significativement supérieurs à la valeur mesurée. En outre, il faudrait en principe aussi tenir compte d'une contribution de réseau qui viendrait encore accroître le  $\Delta S_{\text{tr}}$  théorique.

Au final, même si l'accord le moins mauvais serait pour une configuration  $\text{Co}^{3+}$  I.S., **il y a trop d'incertitudes, tant sur le plan expérimental que théorique, pour que cette approche basée sur la valeur de  $\Delta S_{\text{tr}}$  permette de véritablement conclure sur l'état de spin du cobalt à  $T > T_{\text{VSST}}$ .**

### 6.3.5 Retour sur la susceptibilité magnétique :

Il a déjà été évoqué [GON10] [GON10c] que : (i) un état de spin I.S. des  $\text{Co}^{3+}$  ne permet pas toujours de rendre compte des mesures de susceptibilité magnétiques aux hautes températures ; (ii) des configurations avec ( $\text{Co}^{4+}$  I.S. et  $\text{Co}^{3+}$  I.S.) ou ( $\text{Co}^{3+}$  H.S. et  $\text{Co}^{4+}$  L.S.) seraient envisageables.

L'analyse  $\chi(T)$  est a priori complexe à cause de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$ , qui possède un terme de susceptibilité de van Vleck [VLE47]. Cependant, expérimentalement (Fig.6.3-14), on observe un vaste domaine linéaire en  $1/\chi$  aux hautes températures (sur environ 250 K), qui autorise donc à ne pas considérer explicitement ce terme paramagnétique indépendant de la température, mais juste un  $P_{\text{eff}}$  « moyen » pour le  $\text{Sm}^{3+}$  dans cette gamme de température. Ainsi, on considérera pour le  $\text{Sm}^{3+}$  la valeur  $P_{\text{eff}}=1.5$  donnée dans la littérature autour de 300 K [VLE47], et pour  $\text{Pr}^{3+}$  la valeur  $P_{\text{eff}}=3.5$  [COU92]. Pour les cobalts, les  $P_{\text{eff}}$  considérés sont calculés à partir de la valeur du spin (Fig.6.3-1), en ne considérant pour  $\text{Co}^{4+}$  que la configuration L.S. (celle systématiquement proposée par la littérature). Toutes ces valeurs de  $P_{\text{eff}}$  ainsi que les proportions de chacune des espèces magnétiques sont reportées dans le tableau ci-dessous.


 Fig.6.3-14 : Pr<sub>0.49</sub>Sm<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> : 1/χ(T) sous 1T ( FCW). Pentés calculées à l'aide des valeurs du Tableau.

Espèce	Pr <sup>3+</sup>	Pr <sup>4+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup> I.S.	Co <sup>3+</sup> H.S.	Co <sup>4+</sup> L.S.	Co <sup>3+</sup> L.S.
P <sub>eff</sub>	3.5 [COU92]	2.58 [CAO91]	1.5 [COU92]	2.83 $2\sqrt{S(S+1)}$	4.90 $2\sqrt{S(S+1)}$	1.73 $2\sqrt{S(S+1)}$	0 $2\sqrt{S(S+1)}$
Fraction à T>T <sub>VSST</sub> « cas H.S. »	0.49	0	0.21	0	0.7	0.3	0
Fraction à T>T <sub>VSST</sub> « cas I.S. »	0.49	0	0.21	0.7	0	0.3	0
Fraction à T<T <sub>VSST</sub>	0.36	0.13	0.21	0	0	0.17	0.83

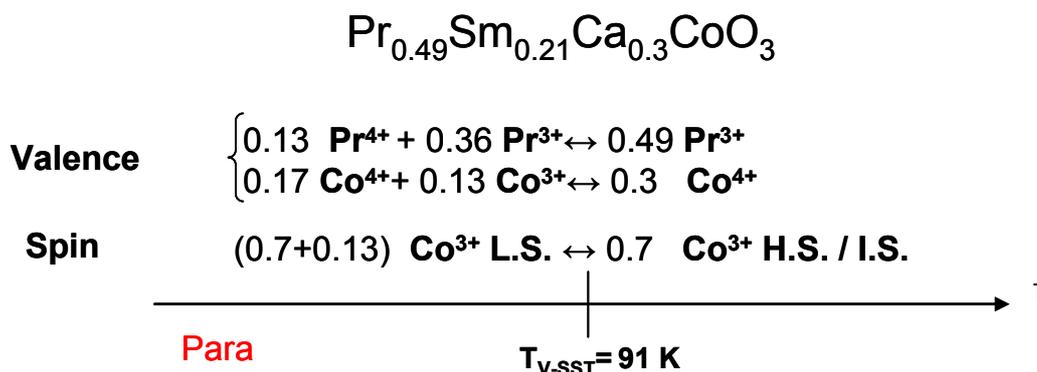
Les pentes théoriques de 1/χ(T), c'est-à-dire  $\Delta=8/P_{\text{eff}}^2$  (où P<sub>eff</sub><sup>2</sup> est la somme des P<sub>eff</sub><sup>2</sup> de chaque élément pondéré de sa fraction), sont calculées pour les schémas Co<sup>3+</sup> I.S. ou H.S., et représentées sur la Fig.6.3-14. **On observe que la pente calculée pour le scénario H.S. rend parfaitement compte de la courbe 1/χ(T),** tandis que celle pour le cas I.S. ne correspond absolument pas. Cette analyse en 1/χ(T) est donc une indication forte en faveur d'un état de spin H.S. des Co<sup>3+</sup> à T>T<sub>VSST</sub>.

Aux basses températures (T<T<sub>V-SST</sub>), la dépendance en température du P<sub>eff</sub> de Sm<sup>3+</sup> devient plus forte, et il y a aussi apparition d'un terme van Vleck pour Pr<sup>3+</sup>, en conséquence de quoi nous n'avons pas cherché à analyser cette partie non linéaire de la courbe 1/χ(T).

### 6.3.6 Conclusion

Nos mesures de XAS révèlent, pour la première fois de manière directe, l'existence d'un changement de valence du Pr, accompagnant une transition d'état de spin au sein des Co<sup>3+</sup>. Cette étude appuie donc fortement le schéma d'une transition couplée de spin et de valence (V-SST) rapportée dans certains cobaltites [HEJ10].

Dans le cas spécifique de notre composé, nous avons pu préciser quantitativement les détails de cette V-SST, comme indiqué ci-dessous :



**Nous avons aussi montré que le scénario V-SST est compatible avec l'EMC normal observé aux basses températures.** Nos estimations de la quantité de  $\text{Pr}^{4+}$  sur la base de courbes  $\Delta S(T)$  (0.13  $\text{Pr}^{4+}$  par unité formulaire) s'accordent avec celles issues des analyses XAS et sont proches de celles de [HEJ10].

Les transitions de valence se retrouvent dans quelques rares oxydes. Par exemple, il y a une TPO associée au changement  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  dans  $\text{Ba}_2\text{PrRu}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_6$  (généralement induite par la pression) [KEN04]. Quant aux changements d'état de spin du cobalt, ils sont objet d'intenses études, par exemple dans les composés  $\text{LaCoO}_3$  ou  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . Ce qui est original dans le cas présent, c'est que ces deux transitions se combinent au sein d'un mécanisme unique, dont la nature exacte reste encore à élucider.

S'il est possible d'observer une variation d'état de spin des  $\text{Co}^{3+}$ , il demeure une incertitude sur l'état de spin dans la phase à haute température. A ce stade, autant en XAS qu'en susceptibilité magnétique, nos mesures plaideraient plutôt pour des  $\text{Co}^{3+}$  H.S. Cependant, d'autres résultats, comme la métallicité en  $R(T)$  aux hautes températures (plus naturellement interprétable par des  $\text{Co}^{3+}$  I.S.) ou les estimations de  $\Delta S_{\text{tr}}$ , laissent cette question ouverte.

# Conclusions et perspectives

L'étude des matériaux à effets magnétocaloriques (EMC) en vue d'applications en réfrigération magnétique (RM) est une thématique très large, qui implique de nombreux domaines allant de la chimie des matériaux jusqu'à l'ingénierie des dispositifs, en passant par des problèmes de physique fondamentale. Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont articulés autour de trois axes principaux : (1) les matériaux à forts EMC ; (2) la physique de l'EMC et ses caractérisations expérimentales ; (3) des tests directs de RM.

**(1) Matériaux :** La mise en évidence de matériaux à forts EMC est évidemment au coeur de la thématique. Notons qu'il peut s'agir soit véritablement de nouveaux matériaux, soit de matériaux déjà connus mais dont les propriétés EMC n'avaient pas été investiguées. Ces études sont souvent focalisées sur le domaine de fonctionnement le plus prometteur, c'est à dire les applications domestiques autour de la température ambiante et avec des champs faibles (de l'ordre de 1T) Cependant, il ne faut pas négliger la possibilité d'applications de type plus industrielles (par exemple liquéfaction), ce qui justifie l'investigation de domaines plus larges de T et de B. Nos travaux ont essentiellement porté sur les oxydes, une famille de matériaux étudiée depuis longtemps au CRISMAT pour d'autres propriétés comme la magnétorésistance colossale ou le multiferroïsme.

**(2) Physique :** Ce volet comporte d'abord des aspects de métrologie pure sur les mesures nécessaires à l'évaluation de l'EMC. L'essentiel de notre travail a cependant concerné l'*analyse* de ces mesures en vue de déterminations indirectes de  $\Delta S$ . Un certain nombre d'artefacts rapportés ces dernières années ont mis l'accent sur l'importance de cet aspect. Enfin, au-delà même de la justesse des grandeurs EMC calculées, il faut s'interroger sur leur véritable pertinence pour juger des potentialités applicatives en RM.

**(3) Dispositifs :** La réalisation de tests en dispositifs réels de RM est un aspect essentiel à plusieurs titres. En premier lieu, s'agissant d'un domaine à visée applicative, il est naturel de chercher à tester directement l'efficacité des matériaux pour « produire » du froid. En outre, au-delà de l'EMC lui-même, il s'avère que les techniques de RM mettent en jeu un grand nombre de propriétés des matériaux, à la fois intrinsèques et extrinsèques. Les cycles utilisés actuellement tel l'AMRR sont si complexes qu'il n'a toujours pas été possible de définir une vraie « figure de mérite » combinant toutes ces propriétés. Ainsi, il est absolument nécessaire de tester concrètement différentes familles de matériaux pour mieux cerner la combinaison de paramètres physiques la plus favorable.

**(4) Prolongements :** Enfin, lors de ces études, nous avons obtenu certains résultats qui ont ouvert la porte à d'autres investigations dépassant le cadre de l'EMC à proprement parler. Il s'agit essentiellement du cas de la transition de spin et de valence dans  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ , ainsi que de la transition à  $T^*$  dans  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

## Conclusions

Dans ce contexte, voici les principales conclusions issues de nos travaux sur chacun de ces trois grands volets.

**(1) Matériaux :** Même si les oxydes peuvent difficilement entrer en compétition avec les intermétalliques en termes de maximum de  $\Delta S$ , ils présentent une grande richesse de phénomènes que nous avons voulu mettre en jeu dans l'EMC. Comme souvent en magnétisme des oxydes, les structures de type perovskite sont particulièrement intéressantes. Dans cette thèse, nous nous sommes axés sur celles à base de manganèse. Sur ces manganites, nous avons montré que la mise en ordre cationique ( $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$ ) ainsi que leur utilisation sous forme de super-réseaux ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ ) conduisent à des nouveaux modes d'ajustement de  $T_C$  et à des courbes de  $\Delta S(T)$  larges, se traduisant par des valeurs de RCP élevées. Par ailleurs, l'étude de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  a confirmé que –pour les oxydes aussi– les transitions de 1<sup>er</sup> ordre (TPO) permettent d'accéder à de hautes valeurs de  $\Delta S$ . La deuxième grande famille d'oxydes magnétiques, les spinelles, a été étudiée au travers du cas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Cette étude a aussi permis de montrer qu'une transition ferrimagnétique peut conduire à des EMC compétitifs dans certains domaines de température. Avec la cobaltite  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ , nous avons pu montrer –à notre connaissance pour la première fois– l'existence d'un EMC associé à une transition d'état de spin ( $\text{Co}^{3+}$  en sites octaédriques), en l'absence de toute mise en ordre magnétique à longue distance.

Il est clair que ces études sur les oxydes ont finalement eu un intérêt plus fondamental qu'applicatif. En dehors de la mise en évidence de quelques « grandes » valeurs de RCP, il faut bien admettre qu'aucune valeur de  $\Delta S$  particulièrement « géante » n'a été obtenue. Ceci peut être –au moins en partie– lié au fort handicap des oxydes en termes de « densité magnétique ». En effet, par la présence même des oxygènes, le fait est qu'une majorité des atomes de la structure ne participent pas à l'EMC. En outre, il s'avère que les cations magnétiques susceptibles d'avoir de fortes interactions dans les oxydes (*i.e.* les métaux de transition) ne sont porteurs que de moments individuels assez modestes. En fait, même le « meilleur » oxyde auquel on puisse penser en termes de densité magnétique, à savoir le  $\text{EuO}$ , ne pourra jamais égaler le  $\text{Gd}$  métallique. Ainsi, plus encore que pour les intermétalliques, l'obtention de performances importantes en termes de  $\Delta S$  dans les oxydes nécessite la combinaison de différents termes entropiques dans une TPO, comme rencontré dans  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ .

Pour compléter ces études sur les matériaux, nous avons voulu considérer un composé « non-oxyde », aux performances élevées. Il s'agit du  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ , un alliage d'Heusler pour lequel le saut d'aimantation à la transition martensitique est particulièrement élevé. Sur ce composé –dont les caractérisations venaient d'être rapportées [BOU10]– nous nous sommes focalisés sur les mesures calorimétriques, qui ont effectivement confirmé l'existence d'un EMC géant.

**(2) Physique :** Du point de vue purement métrologique, nous avons été amenés à perfectionner une méthode de mesure de capacité calorifique adaptée aux transitions de 1<sup>er</sup> ordre. Cette méthode a été déclinée de deux façons différentes suivant que la transition est très étroite (ex :  $\text{Pr}_{0.49}\text{Sm}_{0.21}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ) ou plutôt assez large mais avec une grande chaleur latente (ex :  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ ).

Dans cette partie « physique », l'essentiel des efforts a porté sur les méthodes d'analyse de ces mesures pour en déduire des évaluations pertinentes de l'EMC. Ainsi, nous avons mis en évidence plusieurs fois les pièges rencontrés avec la méthode de Maxwell en raison d'écart à ses conditions d'applicabilité.

Nous avons vu que même pour des transitions de second ordre (TSO), certains problèmes peuvent se poser à basse température (ex :  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). En pratique, une condition nécessaire mais non suffisante est de travailler sur des  $M_T(B)$  qui soient *raisonnablement* réversibles.

Le plus gros des problèmes, cependant, concerne clairement les TPO. C'est ce que nous avons étudié en détail dans le cas de  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ , que nous avons choisi précisément parce qu'il réunit la plupart des difficultés qu'il est possible de rencontrer. Il montre un fort effet de séparation de phase, qui, en outre, ne se limite pas autour de la transition et conduit à des phénomènes « d'histoire magnéto-thermique » très marqués. Nous avons utilisé et discuté les principales méthodes de détermination de  $\Delta S$  : méthodes magnétiques (Maxwell et Clausius-Clapeyron, sur des mesures *versus* T ou *versus* B), et méthode calorimétrique (sur des mesures de capacité calorifique avec et sans champ). Nous avons mis en évidence et précisé l'origine de plusieurs problèmes liés à l'emploi de ces méthodes standard. Nous avons employé des méthodes de « corrections », comme par exemple celle de [MAN04] sur Clausius-Clapeyron et ensuite proposé de nouvelles. Au final, il s'avère qu'on peut ainsi aboutir à un bon accord entre les méthodes magnétiques et calorimétriques, ce que nous considérons comme un premier argument en faveur des méthodes de correction proposées. En outre, des mesures directes de  $\Delta T_{ad}$  sont venues confirmer les résultats de ces analyses.

D'un point de vue pratique, il nous est apparu que même pour les TPO, la relation Maxwell, si elle est utilisée avec précaution peut fournir « aisément » une bonne estimation de l'EMC, tandis que la relation de Clausius-Clapeyron, bien qu'elle soit fondamentalement plus juste, pose plusieurs problèmes qui peuvent rendre son usage très délicat.

Quant à la méthode calorimétrique, elle a l'avantage énorme de fournir une vision directe à la fois de  $\Delta S$  et  $\Delta T_{ad}$ , mais elle est expérimentalement assez lourde.

Par ailleurs, cette étude sur  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  a montré qu'en cas de situations complexes, il est intéressant de « simplement » chercher à « écrire » la variation d'entropie isotherme induite par le champ. Par ailleurs, il semble indispensable de faire la distinction entre ce  $\Delta S$  au sens MCE et le  $\Delta S_{tr}$  associé à la traversée de la transition elle-même.

**(3) Dispositif** : Notre objectif était de tester un oxyde dans le démonstrateur du G2Elab, qui utilise un cycle AMRR autour de la température ambiante, avec une variation de champ de 0.8T et de l'eau comme fluide caloporteur. Nous devons nous conformer à un cahier des charges précis : (i) une  $T_C$  ajustée à 20°C ; (ii) un  $\Delta S$  associé à une variation de champ 0→0.8 T conforme à ce qu'on peut attendre de mieux pour un oxyde ; (iii) pas d'hystérésis ; (iv) des éléments peu onéreux et non toxiques ; (v) un mode de synthèse relativement facile à réaliser. Nous avons ainsi été amenés à sélectionner la composition  $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ . Plusieurs blocs de composé ont été synthétisés puis découpés en plaques insérables dans le même dispositif que celui utilisé pour le Gd. Les premiers tests ont rapidement mis en évidence un effet de refroidissement significatif (5°C). Les performances en termes de  $T_{span}$  sont certes plus faibles que celles du Gd, mais la bonne surprise est d'avoir obtenu sans optimisation particulière un effet d'amplification similaire :  $T_{span}/\Delta T_{ad}=5$ . Il s'agit d'une des toutes premières démonstrations expérimentales d'un effet de RM avec un oxyde [ENG11], qui démontre la capacité opérationnelle de ces matériaux, et ce en dépit de leurs maxima de  $\Delta S$  modestes.

**(4) Prolongements :** Nous avons rencontré deux phénomènes nouveaux, pour lesquels nous avons conduit des études complémentaires. Premièrement, une nouvelle transition a été observée dans  $Mn_3O_4$ , un composé pourtant bien connu. Il s'agit d'une transition effectivement peu marquée, située à  $T^*=38$  K, que nous avons proposé pouvoir être la signature d'un phénomène de « verrouillage » transitoire au sein de la phase spirale incommensurable. Deuxièmement, dans  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$ , nous avons été amenés à considérer la possibilité d'un phénomène de transition couplée de spin et de valence, proposé très récemment dans des cobaltites [HEJ10]. Combinant des mesures de capacité calorifique, de XAS et de susceptibilité, nous avons apporté de nouveaux éléments renforçant l'idée qu'il se produit véritablement une transition de valence  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$  concomitante à la transition de spin des  $Co^{3+}$ . Finalement, nous avons tenté de mieux cerner l'état de base et le diagramme de phases de  $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$ , en combinant des mesures de susceptibilité (dc et ac) et de calorimétrie. Nous avons ainsi conclu que l'état de base après refroidissement en champ nul est bien de type « verre de spin », avec quelques caractéristiques indiquant plus précisément un comportement de « Cluster Glass ».

## Perspectives

► Sur le plan des matériaux à fort EMC, d'autres familles d'oxydes mériteraient d'être explorées. Par exemple, des résultats encore en cours ont été obtenus dans des doubles perovskites distordues  $AA_3'B_4O_{12}$ , où la stabilisation par effet Jahn-Teller de métaux de transition dans des sites A' conduit à des aimantations supérieures à celles des pérovskites standard. Cependant, il est clair que les oxydes pourront difficilement concurrencer d'autres familles comme les intermétalliques en termes de  $\Delta S$ . En fait, nous pensons que l'intérêt potentiel des oxydes sur le plan applicatif réside essentiellement dans leur résistance à la corrosion et autres phénomènes de vieillissement. Les premiers résultats sur ce point sont encourageants.

► Sur le plan de la physique de l'EMC, de nombreux points mériteraient d'être étudiés plus en détails. Par exemple, une question encore controversée concerne la comparaison entre TSO et TPO dans des applications RM. Cette question est intimement liée au problème du choix de la grandeur pertinente pour juger des performances en RM :  $\Delta S_{max}$  et/ou  $(\Delta T_{ad})_{max}$  ? RCP ? Influence de l'hystérésis etc... Concernant le premier point, il a récemment été souligné par Zverev *et al.* [ZVE10] que le  $\Delta T_{ad}$  est un paramètre trop souvent négligé, et que si l'on se réfère à lui, il est irréaliste d'espérer trouver de nouveaux matériaux sensiblement supérieurs au Gd ! De notre côté, nous pensons que cette controverse est intimement liée aux ambiguïtés sur l'expression théorique combinant  $\Delta S_{mag}$  et  $\Delta S_{latt}$  dans les TPO, une problématique sur laquelle nous avons donné notre vision d'expérimentateurs mais qui mériterait d'être tranchée très clairement sur le plan théorique. Sur le deuxième point, même s'il est évident que non seulement la « hauteur » mais aussi la « largeur » des courbes  $\Delta S(T)$  doivent être prises en considération, nous pensons que la notion de RCP telle qu'elle est souvent utilisée (y compris par nous !) pourrait être trompeuse dans certains cas. C'est en fait typiquement le genre de questions pour lesquelles les expériences directes de RM sont le plus à même de fournir les meilleures conclusions. Par ailleurs, l'ampleur de l'impact négatif de l'hystérésis est une autre question très controversée. Dans cette thèse, les deux grands processus proposés par la littérature (retrait d'un  $\oint MdB$  au RC/RCP ou retrait d'un  $\Delta S_{irr}$  au  $\Delta S$ ) ont été employés.

Cependant, des mesures directes de  $\Delta T$  dans un alliage Heusler ([KHO10b], proche de celui qui a été caractérisé) laissent penser que l'évaluation de l'impact de l'hystérésis pourrait être plus complexe qu'un simple retrait de pertes à une grandeur totale. D'un autre côté, si un rôle négatif de l'hystérésis semble très largement admis, il pourrait aussi être à l'origine de processus novateurs. Par exemple, il a été proposé par Zhang *et al.* [ZHA07] un fonctionnement théorique qui permettrait d'additionner l'EMC normal et inverse autour de leur jonction (autour du point  $\Delta S=0$ ). Pour fonctionner, ce processus requiert une séparation des lignes  $\Delta S(T)$  entre B croissant et décroissant, c'est-à-dire de l'hystérésis ! Cet exemple illustre l'ampleur du travail qui reste à faire sur l'impact réel de l'hystérésis des TPO pour la RM.

► A propos de nos apports au sujet des transitions du  $Mn_3O_4$  et du  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$ , il faut noter que, dans les deux cas, des investigations supplémentaires sont requises pour supporter les conclusions. Ainsi, des expériences de diffraction de neutron sont souhaitables pour confirmer l'interprétation de la transition  $T^*$  du  $Mn_3O_4$ . Autour de la transition de valence et de spin de la cobaltite, nous avons des indications d'un état haut spin des cobalts trivalents dans la phase haute température, ce qui est en désaccord avec la grande majorité de la littérature sur ce sujet. Ces controverses sur les états de spin du cobalt sont récurrentes, néanmoins la mesure du dichroïsme magnétique circulaire de rayon X, connue pour être une technique puissante sur ces questions, pourrait avantageusement venir compléter notre étude d'absorption de R-X.

► Concernant l'aspect « dispositif », c'est probablement le point sur lequel il faudrait désormais porter beaucoup plus d'efforts. Au-delà de l'EMC des matériaux, il y a sûrement beaucoup de sources de « gain » au niveau du dispositif lui-même. Le cycle AMRR ne devrait pas non plus être regardé comme la seule solution de fonctionnement. En ce qui concerne le prolongement des premières expériences sur l'oxyde  $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ , nous pensons qu'il serait par exemple souhaitable d'étudier un nouveau jeu de plaques plus minces (et donc plus nombreuses si on conserve le même espacement inter-plaque). Cette nouvelle configuration pourrait contrecarrer le problème lié à la conductivité thermique relativement faible des oxydes. Avec une surface d'échange globalement accrue, on peut raisonnablement s'attendre à une amélioration des performances qui pourraient ainsi se rapprocher de celle du Gd. A suivre !



# Annexes

A.1 Analyses de la capacité calorifique

A.2 EMC et histoire magnéto-thermique

A.3 Calcul de l'EMC en cas de séparation de phase

# Annexe 1 : Analyses de la capacité calorifique

## A1.1 Généralités sur les mesures calorimétriques

La capacité calorifique (C) est définie par la relation  $dQ=CdT$  ou, plus précisément,

$$C = \lim_{dT \rightarrow 0} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

Pour la mesurer, plusieurs dispositifs expérimentaux sont envisageables.

Parmi ces dispositifs, une première distinction peut être faite entre : (i) les calorimètres (mesure de C autour d'une température T fixée), et (ii) la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui utilise une rampe en température [ $dQ/dt=C(dT/dt)$ ]. Cette dernière technique est idéale pour la mesure de la chaleur latente et de l'hystérésis (donc excellente pour l'étude de TPO), cependant cette méthode est sujette à des incertitudes sur la valeur absolue de C.

Pour la mesure des valeurs de C, les trois principaux types de calorimètres employés sont : adiabatique, relaxation et AC. La méthode adiabatique est généralement considérée comme la meilleure pour la précision sur la valeur absolue C, mais elle doit faire face à de nombreux problèmes pour la réalisation de l'adiabaticité. De plus, elle nécessite des échantillons relativement gros. Quant à la méthode AC (réponse  $dT/dt$  associée à une oscillation périodique du chauffage), elle bénéficie des avantages d'amplification associés aux mesures AC, mais elle est limitée à de petits échantillons.

La calorimétrie par relaxation est basée sur un dispositif semi-adiabatique où l'idée est de contrôler le terme de fuite. C'est un compromis qui permet d'accéder aux valeurs absolues de C avec une précision comparable à celle de la technique adiabatique, tout en étant plus rapide et de réalisation plus facile. De plus, la taille de l'échantillon de travail est de l'ordre de la dizaine de milligrammes, ce qui correspond aux tailles d'échantillons synthétisables en routine en laboratoire. Cette méthode de relaxation est très efficace aux basses températures, cependant à l'approche de la température ambiante la qualité des données diminue, principalement à cause de l'augmentation des temps de relaxation.

Cette méthode semi-adiabatique est très en vogue aujourd'hui, en particulier celle intégrée au système commercial PPMS (Quantum Design). Il s'avère que cette option calorimétrique est celle qui est majoritairement employée dans les études récentes de capacité calorifique en physique du solide. Ce système PPMS semble en effet pratique et fiable (1% d'incertitude relative sur 5-300K [KEN07]). Toutefois, il peut poser de très gros problèmes pour la mesure de C au niveau de transitions de premier ordre, comme on va le voir dans la suite.

## A1.2 Système PPMS

### A1.2a Principe général de la méthode par relaxation

Le principe de cette mesure est de stabiliser l'échantillon à une température  $T_0$  puis d'appliquer une puissance thermique (P) contrôlée, jusqu'à atteindre  $T_0 + \delta T_{\text{rise}}$  ( $\delta T_{\text{rise}}$  de l'ordre de 1% de  $T_0$ ) puis d'arrêter le chauffage. L'échantillon retourne alors vers  $T_0$  suivant une fuite thermique calibrée K.

## Annexe 1 : Analyses de la Capacité calorifique

A chaque point de mesure ( $T_0$ ), il y a donc deux étapes : un échauffement avec une  $P$  appliquée pour atteindre un  $\delta T_{rise}$ , puis un refroidissement lors du retour vers  $T_0$  avec  $P=0$  (Fig.A1-1).

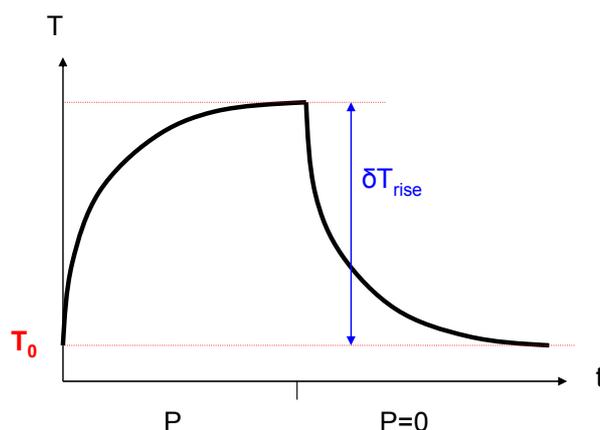


Fig.A1-1 : Représentation schématique de la trace  $T(t)$  d'une mesure de relaxation

L'idée de base de la méthode de relaxation est la suivante : une fois que le  $\delta T_{rise}$  a été appliqué, le profil temporel de température est gouvernée par la  $C$  de l'échantillon et les fuites thermiques notées  $K$  (principalement par conduction).

La formule liant ces grandeurs s'écrit en faisant le bilan thermique sur  $dt$  :

$$dQ = CdT = [\text{Puissance apportée} - \text{Puissance évacuée}] \cdot dt$$

$C \frac{dT}{dt} = P - K(T - T_0)$ , où  $P$  est la puissance appliquée à l'échantillon et  $K$  les fuites thermiques par conduction.

Lorsque le régime permanent est atteint sur la branche d'échauffement (qu'on notera aussi « warm »), on a :  $T = T_0 + \delta T_{rise}$ . Comme  $\frac{dT}{dt} = 0$ , on peut écrire :

$$0 = P - K(T - T_0), \text{ ce qui conduit à } K = \frac{P}{\delta T_{rise}}.$$

Sur la branche relaxation (qu'on notera aussi « cool »), c'est-à-dire avec  $P=0$ , le bilan thermique s'écrit :

$$C \frac{dT}{dt} = -K(T - T_0).$$

Cette équation peut se récrire :  $C \frac{d(T - T_0)}{T - T_0} = -K dt \Leftrightarrow \ln(T - T_0) = -(K/C)t + cste$ ,

ce qui conduit à une solution de la forme :

$$T = T_0 + \delta T_{rise} \exp(-t / \tau), \text{ avec } \tau = C / K \text{ ( } t=0 \text{ au début de la branche relaxation)}$$

Ainsi, l'ajustement de la trace de relaxation  $T(t)$  par cette forme exponentielle conduit à une valeur de  $\tau$  qui, combinée à la connaissance de  $K$ , permet de déduire  $C$ .

En pratique cependant, la démarche employée est souvent un peu plus complexe.

### A1.2b Dispositif QD-PPMS

L'option capacité calorifique du PPMS est décrite dans le Chap.2.

Elle se présente sous la forme d'un « Puck » habituel (Fig.2.2-2), constitué principalement d'une plateforme en alumine sur laquelle reposeront la graisse et l'échantillon, et de 8 fils tendus entre le « puck » et la plateforme qui constituent la fuite thermique nécessaire à la relaxation (en plus de servir aux connections électriques du chauffage et de la sonde de température situées sur la face inférieure de la plateforme). Un vide poussé est réalisé à l'aide d'une pompe « turbo » afin de limiter les pertes thermiques par convection et pouvoir considérer comme largement majoritaires celles à travers les fils.

Les grandeurs en jeu sont:

- $C_{s\text{amp}}$  la capacité calorifique de l'échantillon
- $C_{gr}$  la capacité calorifique de la graisse
- $C_{plat}$  la capacité calorifique de la plateforme
- $C_{add}$  la capacité calorifique enregistrée durant la phase de calibration ( $C_{plat}+C_{gr}$ )
- $P$  la puissance appliquée par le chauffage
- $K_w$  la conductance thermique des fils
- $K_g$  la conductance thermique de la graisse
- $T_0$  la température initiale du dispositif et de l'enceinte du PPMS avant la mesure
- $T_{s\text{amp}}$  la température de l'échantillon (celle que l'on recherche)
- $T_p$  la température de la plateforme (celle que l'on mesure)

Dans la pratique, deux mesures sont systématiquement réalisées. La première est faite juste avec la quantité de graisse sur laquelle sera déposé l'échantillon, de manière à enregistrer un  $C_{add}=C_{gr}+C_{plat}$ . Puis l'échantillon est placé dans la graisse, et une deuxième mesure est effectuée. La différence entre le  $C_{total}$  de cette deuxième mesure et le  $C_{add}$  conduit au  $C_{s\text{amp}}$  de l'échantillon.

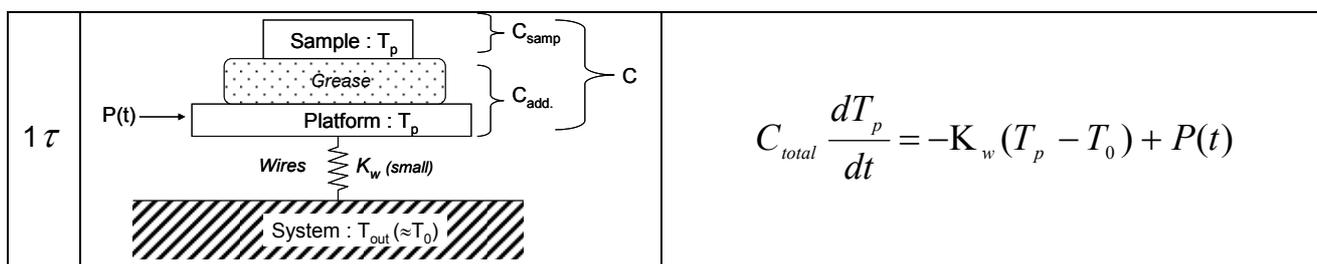
### **A1.2c Analyse QD-PPMS**

L'analyse Quantum Design (QD) intégrée au PPMS utilise en pratique une modélisation plus « réaliste » que celle décrite en (A1.2a). Cette analyse peut se faire par deux méthodes : dans la première (notée «  $1\tau$  »), les températures « échantillon » et « plateforme » sont considérées identiques ; dans la seconde (notée «  $2\tau$  ») –la modélisation la plus réaliste-, elles peuvent être différentes.

#### **► $1\tau$**

C'est le modèle avec l'hypothèse de thermalisation  $T_p=T_{s\text{amp}}$  pour laquelle l'approche du (A1.2a) reste valable. Cependant, pour faciliter la mesure et surtout en augmenter la rapidité, l'enregistrement est arrêté durant la branche « warm » avant la saturation, i.e. avant que  $dT/dt=0$ . Les valeurs de  $C_{s\text{amp}}$  et  $K_w$  sont alors déterminées par l'ajustement de l'ensemble des deux

branches de  $T_p(t)$  aux solutions de l'équation :  $C_{total} \frac{dT_p}{dt} = -K_w (T_p - T_0) + P(t)$



## Annexe 1 : Analyses de la Capacité calorifique

Pour la branche « warm », cette solution est de la forme :

$$T_{p,Warm}(t) = T_0 + \frac{P}{K_w} (1 - e^{-t/\tau}) \quad , \text{ avec } \tau = \frac{C_{total}}{K_w}$$

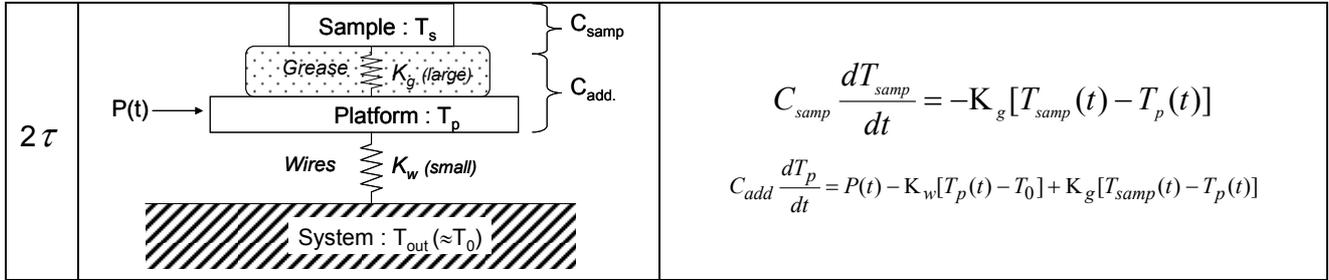
Et pour la branche « cool », elle est de la forme :

$$T_{p,Cool}(t) = T_0 + \frac{P}{K_w} (1 - e^{-t/\tau}) e^{-(t-t_0)/\tau} .$$

L'ajustement d'ensemble des ces deux branches permet d'obtenir  $\tau$  ainsi que  $K_w$ , et donc  $C_{total}$ .

### ► 2 $\tau$

Cette seconde description est plus exacte car il est tenu compte de l'écart entre  $T_{samp}$  et  $T_p$  lié à une conduction thermique non infinie de la couche de graisse. Il y a alors deux bilans thermiques, l'un sur la plateforme et l'autre sur l'échantillon, ce qui engendre des équations couplées :



L'analyse 2  $\tau$  « QD » est basée sur la méthode de résolution analytique de J. S. Hwang *et al.* [HWA96]. Cette appellation 2  $\tau$  provient de l'apparition de deux temps de relaxation. Le principal  $\tau_1$  est lié à la thermalisation par la conductance des fils  $K_w$  qui est importante (c'est celle du modèle « simplifiée » 1  $\tau$ ). La seconde constante de temps  $\tau_2$  (en pratique beaucoup plus petite que  $\tau_1$ ) est liée à la thermalisation par la conductance de la graisse  $K_g$ .

Ce modèle 2  $\tau$  est relativement complexe. Le point de départ consiste à combiner les deux équations, en cherchant à éliminer la variable  $T_{samp}$ .

La somme des deux équations donne :

$$P(t) = C_{add} \frac{dT_p}{dt} + C_{samp} \frac{dT_{samp}}{dt} + K_w (T_p - T_0),$$

tandis que la dérivée de la seconde donne :

$$\frac{dP(t)}{dt} = C_{add} \frac{d^2 T_p}{dt^2} + K_g \left( \frac{dT_p}{dt} - \frac{dT_{samp}}{dt} \right) + K_w \frac{dT_p}{dt} .$$

On peut ainsi introduire l'expression de  $(dT_{samp}/dt)$  d'une équation dans l'autre pour obtenir :

$$\frac{C_{samp} C_{add}}{K_g} \frac{d^2 T_p}{dt^2} + (C_{add} + C_{samp} + C_{samp} \frac{K_w}{K_g}) \frac{dT_p}{dt} + K_w T_{samp} = \frac{C_{samp}}{K_g} \frac{d}{dt} P(t) + P(t) + K_w T_0$$

Se limitant à la branche « relaxation », et considérant comme nouvelle variable  $T = T_{samp} - T_0$ , on peut écrire :

$$\frac{C_{s\text{amp}} C_{\text{add}}}{K_g} \frac{d^2 T}{dt^2} + (C_{\text{add}} + C_{s\text{amp}} + C_{s\text{amp}} \frac{K_w}{K_g}) \frac{dT}{dt} + K_w T = 0$$

En procédant à un changement de paramètre vers  $k_1, k_2$  :

$$k_1 = \frac{K_g + K_w}{C_{\text{add}}} + \frac{K_g}{C_{s\text{amp}}} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{K_w K_g}{C_{s\text{amp}} C_{\text{add}}} ,$$

cette équation de la branche relaxation s'écrit alors :

$$\left( \frac{1}{k_2} \right) \frac{d^2 T}{dt^2} + \left( \frac{k_1}{k_2} \right) \frac{dT}{dt} + T = 0$$

C'est une équation différentielle du deuxième ordre dont la solution est de la forme :

$$T(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

Introduisant cette expression dans l'équation différentielle, on obtient les relations liant  $(\tau_1, \tau_2)$  à  $(k_1, k_2)$  :

$$\tau_1 = \frac{k_1 + \sqrt{k_1^2 - 4k_2}}{2k_2} \quad \text{et} \quad \tau_2 = \frac{k_1 - \sqrt{k_1^2 - 4k_2}}{2k_2}$$

Dans la pratique, les conditions de mesure sont telles que, généralement, on peut se placer dans l'approximation  $K_g \gg K_w$ . En reprenant les équations précédentes et les expressions de  $k_1, k_2$  il est alors possible d'obtenir des valeurs « approchées » de  $(\tau_1, \tau_2)$  dans cette approximation

si  $K_g \gg K_w$  :

$$\tau_1 \approx \frac{C_{\text{tot}}}{K_w} \quad \text{et} \quad \tau_2 \approx \frac{C_{\text{add}}}{K_g} \frac{1}{1 + \frac{C_{\text{add}}}{C_{s\text{amp}}}} .$$

On remarque que dans cette approximation,  $\tau_1$  à une forme identique à la constante de temps de la méthode «  $1\tau$  ». En pratique, la méthode QD utilise les expressions analytiques complètes de  $T(t)$  pour « warm » et « cool ». Ces expressions peuvent être trouvées dans [SUZ10]. Notons que la méthode QD détermine *une seule valeur* de  $C_{\text{tot}}$  (et de  $K_w$ ) pour l'ensemble des deux branches « warm » et « cool » (quant à  $K_g$ , sa valeur n'est pas donnée explicitement par cette méthode QD).

### **A1.2d Limitations de l'analyse QD-PPMS**

Dans l'ensemble, cette analyse QD est très performante. Les valeurs de  $C_{s\text{amp}}$  sont très reproductibles au sein d'une série de mesures avec un même montage (même graisse). Lorsque des  $C_{s\text{amp}}$  sont enregistrées avec des graisses (montages) différentes, cette reproductibilité est un peu moins bonne. Dans le cas de l'utilisation du modèle  $2\tau$ , de manière générale, on constate que : (i) le ratio  $\tau_1 / \tau_2$  tourne autour de 300 et (ii) l'écart entre les valeurs de  $C_{s\text{amp}}$  calculées par les deux modèles est inférieur à 1%.

Cependant, cette méthode QD calcule une seule valeur de  $C$  indépendante de la température le long de la trace  $T(t)$ . Si l'on travaille autour de transition étroite, il est possible de diminuer l'amplitude de la trace -le  $\delta T_{\text{rise}}$ - de manière à ce que cette approximation reste valable.

Mais un problème apparaît quand la transition est extrêmement raide, puisque le  $\delta T_{rise}$  doit conserver une largeur suffisante pour réaliser l'analyse.

Il a été montré [LAS03] que, dans ce cas, il est possible de réaliser une analyse point par point (c'est-à-dire, à chaque instant) de l'équation de base de la partie relaxation (cool) dans sa version simple (modèle  $1\tau$ ). Cette méthode marche bien pour les TSO, mais elle ne suffit pas pour résoudre deux autres problèmes qui peuvent être posés par les TPO : (i) consommation de chaleur latente pendant le temps de stabilisation avant le démarrage de l'échauffement, et (ii) existence d'un hystérésis impliquant des valeurs de  $C_{smp}(T)$  différentes en « warm » et « cool ».

### A1.3 Méthode SPM

De façon générale, pour déterminer la capacité calorifique autour des TPO, il faut [HAR09] :

- 1/ effectuer une analyse « point par point ».
- 2/ séparer l'analyse des branches « warm » et « cool ».
- 3/ contrecarrer la perte d'information pouvant survenir durant la phase de stabilisation en température, lorsqu'on est *dans* la transition.

Sur ce dernier point, il faut noter que l'on ne se situe pas dans le schéma d'une TPO idéale avec une vraie divergence de  $C$  à une température unique. En pratique, une TPO possède toujours une certaine largeur, c'est-à-dire que le pic de  $C(T)$  s'étend sur un intervalle de température (grossièrement, c'est l'intégrale de l'excès de  $C$  qui forme la chaleur latente totale  $L$  de la transition). Lors de la stabilisation en température qui précède la réalisation d'un échauffement pour la mesure de  $C$ , si cette température de départ  $T_i$  se situe dans la zone de la transition, on peut s'attendre à ce que se produise une transformation partielle au sein de l'échantillon (une part de la chaleur apportée par le système pour atteindre  $T_i$  a servi à fournir une fraction  $\delta L$  de la chaleur latente de la transition). Lorsque l'échauffement démarre, le début de la trace peut ainsi se trouver gouvernée par une valeur de  $C(T)$  d'où la part « transition » est absente, c'est-à-dire ne reflétant plus qu'un  $C_{background}$ . Quel que soit le mode d'analyse utilisé, les valeurs de  $C$  estimées à partir de ces données ne peuvent pas être exactes.

C'est ainsi qu'est née l'idée de la SPM (Single Pulse Method) [HAR09] qui consiste à : (i) réaliser un large échauffement commençant avant le début de la transition et la traversant de part en part, (ii) analyser les équations thermiques à chaque température avec une prise en compte explicite des dépendances en température de tous les paramètres et (iii) analyser séparément les branches « warm » et « cool ».

La trace d'un tel échauffement SPM est représentée sur la Fig.A1-2. On peut distinguer très nettement la présence d'une chaleur latente –les valeurs élevées de  $C$ - qui conduit à la formation d'un plateau sur la  $T(t)$ .

On voit aussi très bien le phénomène d'hystérésis, c'est-à-dire le positionnement à des températures différentes du plateau caractérisant  $L$ , sur les branches « warm » et « cool ». La SPM consiste alors à utiliser cette trace  $T(t)$  dans une analyse « point par point » employant les équations du modèle  $1\tau$  (donc utilisant dans un premier temps l'hypothèse  $T_{smp}=T_p=T$ ). Compte tenu des forts échauffements utilisés, on doit cependant introduire un degré de liberté sur la valeur de la température d'enceinte  $T_{out}(T)$  qui peut s'écarter de  $T_0$ .

L'équation de base est ainsi :

$$C_{s\text{amp}}(T) = \left[ \frac{P(T) - K_w(T)[T - T_{\text{out}}(T)]}{\left(\frac{dT}{dt}\right)(T)} \right] - C_{\text{add}}(T)$$

L'emploi de cette formule nécessite:

- la dérivée temporelle de  $T_p(=T)$ , qui est réalisée par une simple différenciation (ce qui évite une surestimation de C, mais qui signifie aussi qu'il faut une résolution suffisante des traces)
- la prise en compte de la dépendance en temps (donc en T) de P (dû au réajustement automatique de la puissance appliquée par le système PPMS de manière à atteindre le  $\delta T_{\text{rise}}$  de consigne)
- la connaissance de  $C_{\text{add}}(T)$  et  $K_w(T)$ , qui sont donnés par l'analyse QD de la mesure « background ».

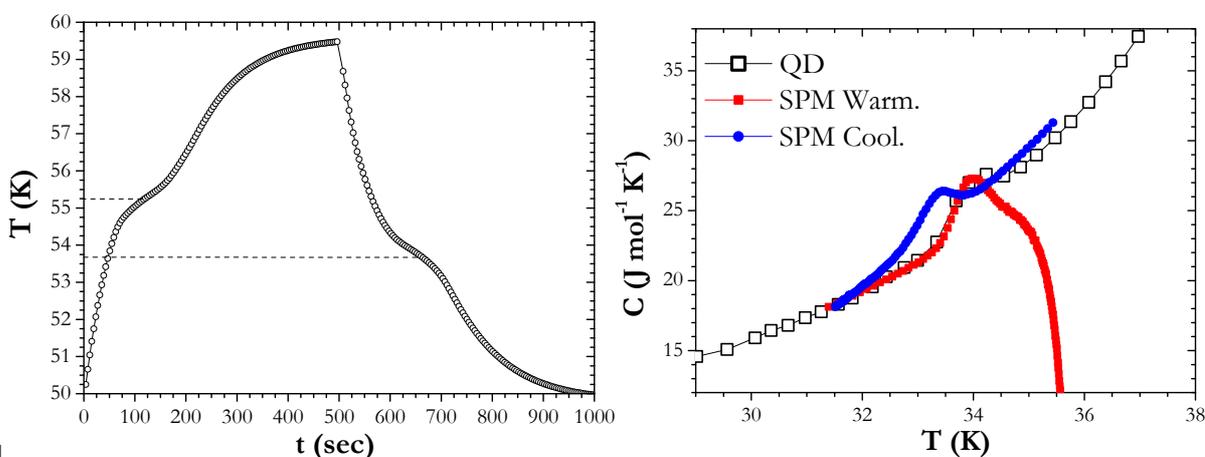


Fig.A1-2 : A gauche : Une SPM autour d'une TPO hystérique. A droite : C(T) par SPM d'une autre TPO sans correction

### **A1.3a Correction « y » de la SPM :**

Un exemple d'utilisation de la SPM sur une TPO est montré sur la Fig.A1-2 (droite). On remarque une mauvaise superposition avec QD quand on est proche du maximum de l'échauffement, c'est-à-dire autour de la température  $T_0 + \delta T_{\text{rise}}$ . Au début de l'échauffement,  $T_{\text{out}}$  est la température d'équilibre lorsque  $P=0$ , donc égale à  $T_0$ . De même, si la SPM est réalisée sur un temps suffisamment long,  $T_p$  revient au  $T_0$  initial à la fin de la relaxation, et on a donc aussi  $T_p \approx T_0$ . Par contre, lorsqu'une grande quantité de chaleur doit être évacuée par les fils –lorsque  $T_p$  approche  $T_0 + \delta T_{\text{rise}}$ – il n'est pas impossible que  $T_0$  et  $T_{\text{out}}$  soient différents. Il est envisageable que le flux thermique apporté par les fils élève un peu la température  $T_{\text{out}}$ , au moins à proximité des points d'ancrage de ceux-ci.

Cette dérive de  $T_{\text{out}}$  serait, en première approximation, proportionnelle à l'écart entre la température de plateforme et la température initiale, soit  $(T - T_0)$ . Ainsi, la dépendance en température de  $T_{\text{out}}$  peut s'exprimer sous la forme  $T_{\text{out}} = T_0 + y(T - T_0)$  avec  $y \geq 0$ . En réinjectant cette expression dans la précédente formulation de C, on obtient l'expression de C qui a été employé dans toutes les études SPM présentées :

$$C(T) = \left[ \frac{P(T) - K_w(T)(T - T_0)(1 - y)}{\left(\frac{dT}{dt}\right)(T)} \right] - C_{\text{add}}(T)$$

Expérimentalement, ce nouveau paramètre ( $y$ ) peut se déterminer lorsque la pente des  $T_p(t)$  tend vers 0, à  $T_{max}$  ( $=T_0 + \delta T_{rise}$ ). En effet, l'équation de base du modèle  $1\tau$ ,  $0=P(T_{max})-K_w[T_{max}-T_{out}(T_{max})]$  permet alors d'obtenir :  $y=1-[P(T_{max})/K_w(T_{max})]/(T_{max}-T_0)$ .

Lorsqu'il est possible d'appliquer cette méthode (échauffement/relaxation complets) les  $y$  obtenus sont généralement de 0.05 (+/- 0.02). Cependant, lorsque la pente  $T(t)$  n'est pas nulle à  $T_0 + \delta T_{rise}$ , ce qui est le cas le plus fréquent, on se contentera d'ajuster ce paramètre ( $y$ ) de manière à retrouver les valeurs QD en dehors de la zone TPO. Le résultat de cette correction «  $y$  » appliquée à l'exemple de (Fig.A.1-2) est montré sur la Fig.2.3-1 du Chapitre 2.

### **A1.3b Réalisation pratique de la SPM :**

L'analyse SPM ne peut venir qu'en complément de la mesure QD habituelle. De plus, cette SPM doit être réalisée sur le même montage (même graisse, même condition de  $K_w$ ), donc durant la même série de mesure. On a pu remarquer l'importance de la thermalisation avant le début de la mesure SPM. Ainsi, le critère de stabilité de la température de plateforme a été systématiquement réglé à sa valeur minimale, qui est 0.1 % du  $\delta T_{rise}$ .

Dans chaque cas, il va falloir ajuster le  $\delta T_{rise}$  à la transition étudiée, ainsi que le temps de mesure. Cette SPM a pour but de traverser toute la transition, cependant cela doit être fait en utilisant le P minimum et une durée pas trop importante. En effet, le dispositif PPMS est limité à une durée d'enregistrement maximale de la trace  $T_p(t)$  de 1000 s, mais surtout à 256 points par trace. Or, pour avoir une bonne dérivée, il faut conserver un espacement raisonnable entre points. Au final, il y a donc un optimum sur la durée des enregistrements SPM.

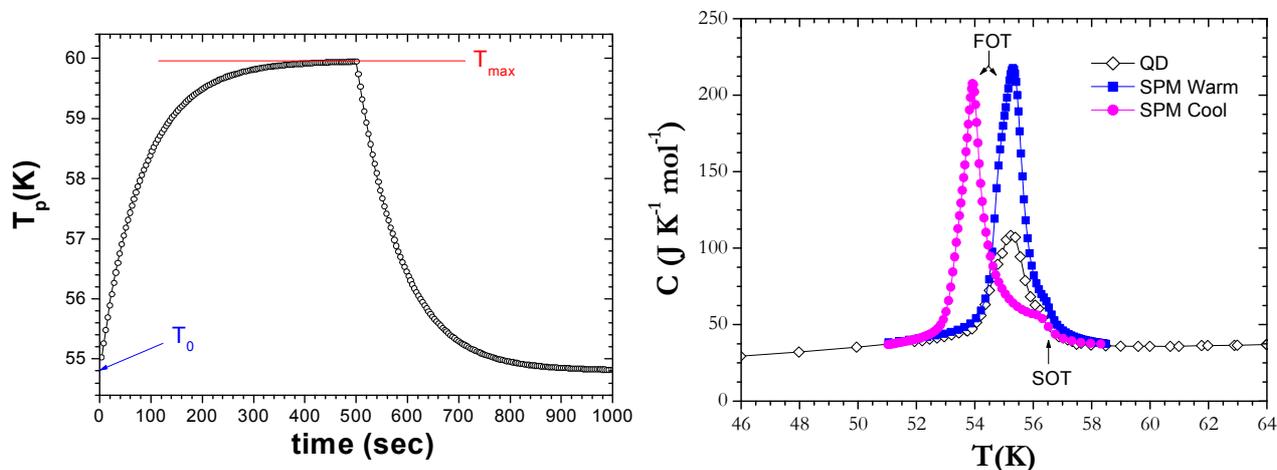


Fig.A.1-3 : A gauche : SPM avec relaxation quasi-complète. A droite : exemple SPM autour TPO (corrigée  $y$ )

Concernant le  $\delta T_{rise}$  il va falloir anticiper le fait que les fins de branche « warm » et « cool » devront être coupées car elles deviennent très « bruyantes » lorsque la dérivée  $dT_p/dt$  devient trop petite.

Au final, un exemple typique de résultat SPM autour d'une TPO (cas de  $MnV_2O_4$ ) est montré sur la Fig.A1-3. Celui-ci illustre bien les deux principaux avantages de cette technique : (i) meilleure détermination de la chaleur latente, comme en témoigne l'écart de valeurs de  $C$  entre QD et SPM, (ii) mise en évidence de l'hystérésis, comme le montre le décalage entre l'analyse des branches « warm » et « cool ».

### A1.3c Correction « $K_g$ » de la SPM :

En raison de sa grande résolution en température, la SPM peut aussi être appliquée autour de transitions de second ordre particulièrement étroites. Les premiers résultats obtenus dans ce cadre ont fait apparaître un écart entre les branches Warm et Cool qui n'était pas attendu (Fig.A1-4- Gauche)

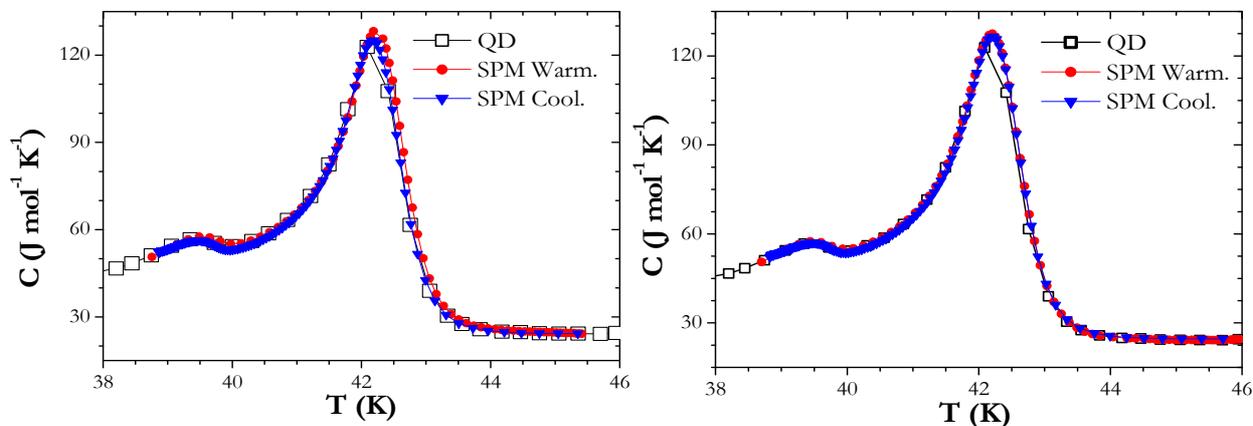


Fig.A1-4 : à Gauche exemple SPM sans correction . A droite, mêmes données après la correction «  $K_g$  ».

Ce défaut de la SPM est lié à l'hypothèse  $T_{\text{samp}}=T_p$  qui a été utilisée jusqu'à présent. Si, dans la majorité des cas, l'écart entre température de plateforme et celle de l'échantillon est faible, dans certains cas, il peut être problématique. Par exemple, au niveau d'un pic de  $C$  élevé, la puissance ( $P$ ) appliquée est forte, de telle sorte que si le contact thermique est insuffisant, la plateforme s'échauffera plus vite que l'échantillon. Cet effet de traînage dynamique dépendra en plus du sens : échauffement ou relaxation.

Cet écart peut être estimé dans le contexte du modèle  $2\tau$  (voir les deux équation couplées de base de ce modèle). Il est possible d'exprimer cet écart entre température d'échantillon et de plateforme sous la forme :

$$T_p - T_{\text{samp}} = \frac{1}{K_g} \left[ -C_{\text{add}} \frac{dT_p}{dt} + P(t) - K_w [T_p(t) - T_0] \right]$$

Le problème est que nous n'avons pas directement accès à la conductance thermique de la graisse  $K_g$ . Toutefois, lors de l'analyse QD par le modèle  $2\tau$ , les constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont évaluées (ajustement des  $T(t)$  expérimentales avec une solution de la forme  $T_p(t)=A.e^{-(t/\tau_1)}+B.e^{-(t/\tau_2)}$ ). Dans le cadre du modèle  $2\tau$  (A1.2c), ces deux constantes de temps sont liées aux paramètres  $k_1$  et  $k_2$  :

$$k_1 = \frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_1 \tau_2} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{1}{\tau_1 \tau_2}, \quad \text{qui eux-mêmes font intervenir les conductances } K_w \text{ et } K_g \text{ (A1.2c).}$$

On peut ainsi déduire  $K_g$  :

$$K_g = k_1 C_{\text{add}} - k_2 \frac{C_{\text{add}}^2}{K_w} - K_w$$

Au final, cette correction «  $K_g$  » consiste à reprendre les  $C_{\text{samp}}(T)$  calculés par la méthode SPM –qui sont en réalité des  $C_{\text{samp}}(T_p)$ - puis recalculer les abscisses en utilisant les équations ci-dessus, de manière à obtenir des  $C_{\text{samp}}(T_{\text{samp}})$ . Bien sûr, cette correction agit de manière différente sur chacune des branches (warm/cool) et permet de traiter efficacement le « pseudo-hystérésis » observé autour de certaines TSO (Fig.A1-4).

## A1.4 Conclusion

Avec la méthode SPM, il est possible d'obtenir une bien meilleure estimation des pics de  $C(T)$  qu'avec la méthode QD standard, autour de TPO mais aussi autour de TSO (qu'elles soient intenses et étroites, ou au contraire très faibles). En particulier, on peut remarquer que :

- les valeurs maximales de  $C$  au niveau du pic sont sensiblement plus élevées par SPM qu'avec la méthode QD standard (généralement au moins d'un facteur 2).
- cette technique permet de décrire correctement des pics particulièrement étroits, par exemple avec moins d'un 1K de large. En comparaison l'utilisation de QD –même avec des  $\delta T_{\text{rise}}$  petits- sur des TPO étroites peut conduire à de profondes modifications de la forme de  $C(T)$  avec parfois l'apparition d'un pseudo double pic [ZHO07].
- il est possible de distinguer l'hystérésis en calorimétrie (alors que la méthode QD a souvent conduit à rapporter l'absence de pic de  $C$  en refroidissement autour de TPO)

Toutefois, cette méthode SPM peut parfois générer des pics de  $C$  présentant des formes différentes sur les branches « warm » et « cool » (tout en conservant la même chaleur latente cependant). En particulier, on a constaté à plusieurs reprises un élargissement et parfois une déformation du pic « warm » que l'on a attribué à une trop forte puissance de chauffage (tandis que la branche « cool » sur laquelle  $P=0$  conduit à des profils de  $C(T)$  bien réguliers).

Il doit être noté qu'en 2009, une procédure spéciale a été incorporée dans le système QD pour traiter des TPO. Cette méthode est basée sur une généralisation de l'approche de Lashley [LAS03] mais sans correction «  $y$  » ni «  $K_g$  ». Cette méthode permet d'obtenir des pics de  $C$  plus élevés, mais le recouvrement avec les données QD standard en dehors de la transition est souvent bien moins bon qu'avec notre méthode SPM.

En 2010, une approche similaire à la SPM a été développée [SUZ10] et donne des résultats comparables aux nôtres.

# Annexe 2 : EMC et histoire magnétothermique

## A2.1 Importance de la reproductibilité cyclique

Dans la littérature, les séries de  $M_T(B)$  utilisées pour la détermination de l'EMC sont généralement rapportées sans qu'une procédure particulière d'enregistrement soit spécifiée. Or, lorsque l'aimantation est dépendante de l'histoire magnétothermique du matériau –typiquement en cas de TPO- cela peut avoir un certain effet sur l'EMC déterminé. Notons qu'il n'est pas ici question du type d'analyse –Maxwell ou C.C.- à employer, mais de la préparation des courbes  $M_B(T)$  ou  $M_T(B)$  assurant que l'EMC calculé reflète celui utile à un dispositif RM.

Un exemple de matériau à TPO qui a été étudié dans cette thèse est l' $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  (Chap.5.5). Les mesures magnétiques suivant T ou B (Fig. A2-1) montrent que les valeurs de M liées à la préparation spécifique (ZFC) se démarquent nettement des autres. Par exemple, si l'on s'intéresse au point  $T=15\text{K}$  et  $B=1\text{T}$ , on peut remarquer que, dans le cas des données faisant suite à une préparation ZFC, l'aimantation reflète des valeurs de l'état de base (vitreux), tandis qu'après des cycles en champ ou en température, l'aimantation reflète un état (essentiellement) ferromagnétique.

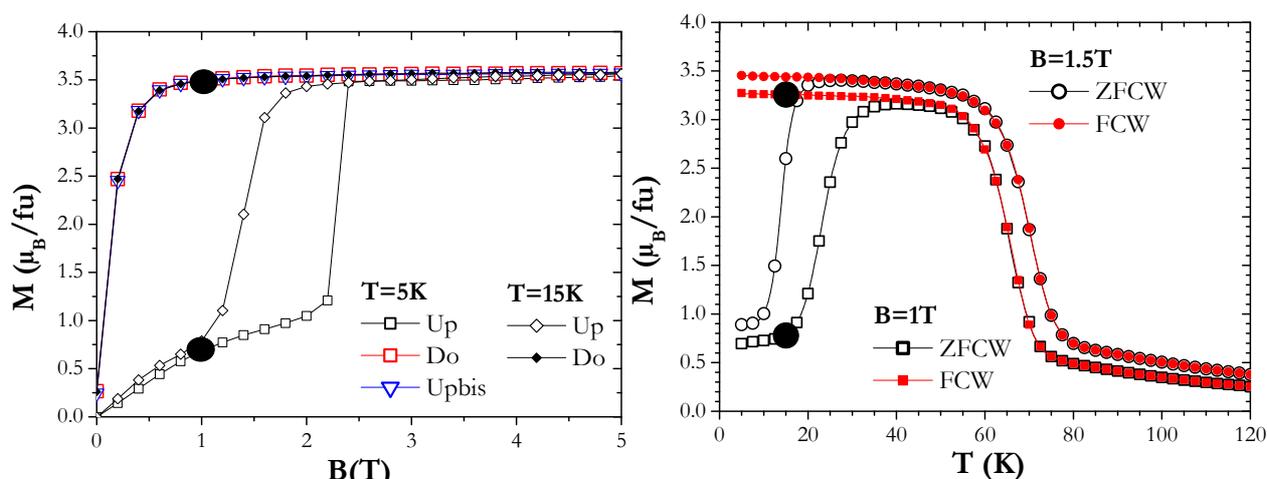


Fig.A.2-1  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : A gauche  $M_T(B)$ . A droite  $M_B(T)$ .

En termes d'EMC, on voit sur Fig.A2 -2 que l'évolution de ces courbes  $M_T(B)$  Up ou  $M_B(T)$  ZFCW induit des  $\Delta S$  positifs (qu'ils soient calculés par Maxwell comme sur la figure, ou que C-C soit employé). Ces  $\Delta S > 0$  ne sont pas observables lors de l'utilisation des courbes  $M_T(B)$  Do ou  $M_B(T)$  FCW.

Or, dans une application RM où le champ varie en permanence entre 0 et  $B_{\text{max}}$ , l'histoire magnétothermique est totalement différente d'une préparation ZFC.

En fait, pour calculer l'EMC « utile » en RM, il faut s'intéresser à des aimantations « cycliquement reproductibles ». Pour tous les composés étudiés, à chaque fois que nous avons enregistré plusieurs cycles consécutifs à une  $T$  donnée, il s'est avéré que toutes les courbes en champ croissant (sauf Up) sont superposés à Upbis, et toutes les courbes en champ décroissant sont superposées à Do (exemple sur Fig. A.2-3). Par « symétrie », ce sont les courbes FCC/FCW qui pourront être utilisées en  $M_B(T)$ .

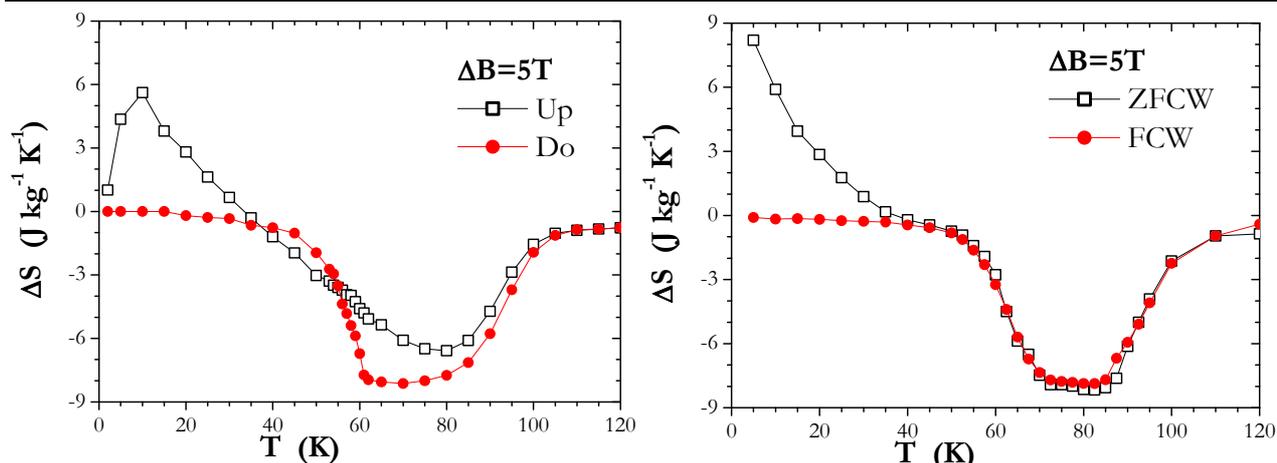


Fig.A.2-2  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : A gauche  $\Delta S$  par  $M_T(B)$ . A droite  $\Delta S$  par  $M_B(T)$ . (Maxwell dans les deux cas)

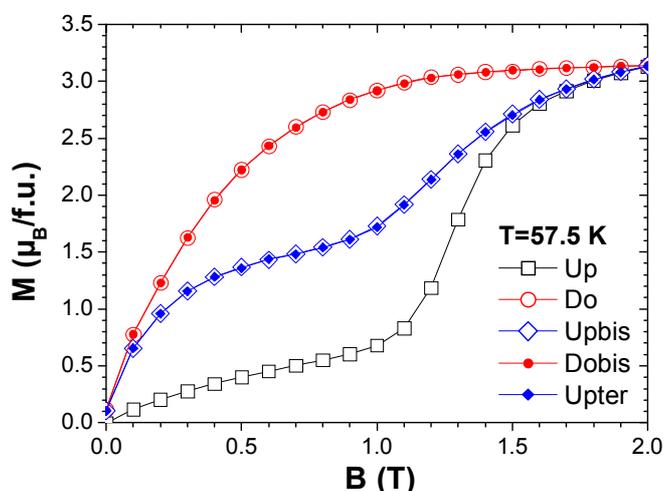


Fig.A.2-3  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : Enchaînement de 5 demi-cycles  $M_T(B)$  à T fixe (après une préparation initiale ZFC)

Cette importance de travailler sur des données reproductibles lors de cycles en champ dépasse le cadre de l'étude des TPO. Des difficultés peuvent aussi apparaître lors de l'étude d'un composé TSO comme le  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (§5.4), en particulier quand la courbe de première aimantation  $U_p$  est employée (problème souvent lié à l'effet du champ coercitif).

## A2.2 Importance du $B_{\max}$ lors de l'enregistrement de cycles d'aimantation

Avec des TSO, on peut enregistrer des cycles  $M_T(B)$  entre  $B=0$  et  $B=B_{\max}$ , puis faire le calcul « Maxwell » de  $\Delta S(T, B^*)$  associé à une variation de champ  $0 \rightarrow B^*$ , pour toutes les valeurs désirées de  $B^* < B_{\max}$ .

Cependant, dans le cas où l'on souhaite employer Maxwell autour d'une TPO, il ne semble pas légitime de faire de même, à cause des phénomènes d'hystérésis/irréversibilité. Par exemple, considérant  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  pour un champ intermédiaire  $B^*=2\text{T}$ , on constate une nette différence entre les cycles  $M_T(B)$  enregistrés avec  $B_{\max}=2\text{T}$  ou  $B_{\max}=9\text{T}$  (Fig.A2-4, gauche). Les  $\Delta S(T, B^*=2\text{T})$  calculées à partir de ces deux jeux de données (correspondant à  $B_{\max}=B^*$  ou  $B_{\max}>B^*$ ) montrent alors des valeurs sensiblement différentes (Fig.A2-4, droite).

Ainsi, pour les TPO, chaque courbe  $\Delta S(T, B^*)$  devra être calculée à partir d'une série spécifique de  $M_T(B)$  enregistrées entre 0 et  $B_{\max} = B^*$ .

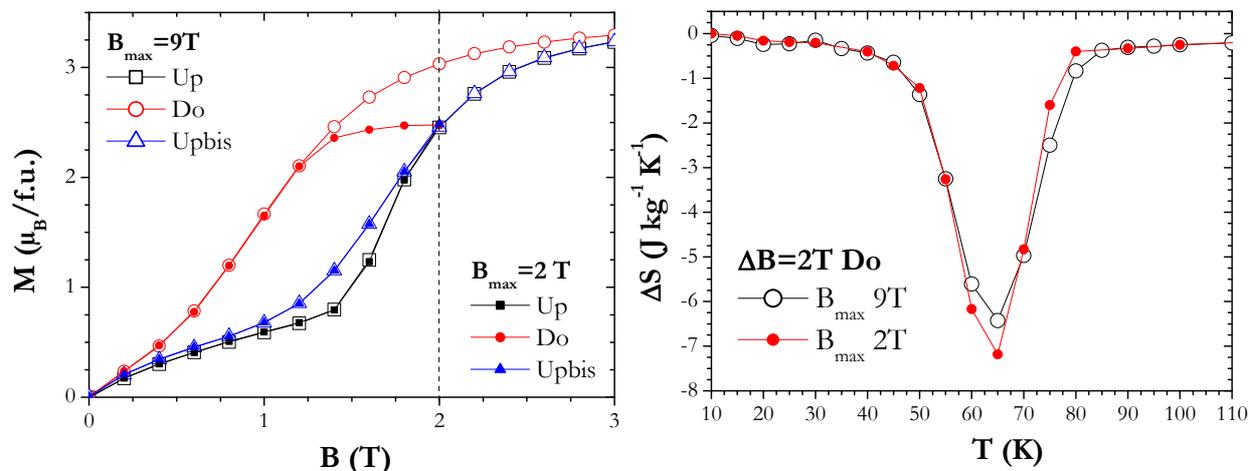


Fig. A2-4  $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$  : A gauche  $M_T(B)$  65 K. A droite  $\Delta S$  par  $M_T(B)$  (Maxwell).

## Annexe 3 : Calcul de l'EMC en cas de séparation de phase

### A3.1 Séparation de phase : généralités

Dans le cadre du magnétisme, le phénomène de séparation de phase (PS) peut se définir comme la coexistence de différentes phases magnétostructurales au sein d'un composé. Il s'agit d'un état inhomogène, avec une juxtaposition spatiale de ces différentes phases (au moins 2). Il s'avère que ce phénomène est assez courant, et qu'il est en particulier souvent rencontré dans l'état de base des manganites. De façon plus générale, la séparation de phase est souvent présente –mais non nécessaire- autour des transitions de premier ordre, et ce dans toutes les familles de matériaux.

Dans le cadre des études EMC, le cas typique à considérer est celui d'une TPO sensible au champ avec : (i) une phase « fort champ » qui est ferromagnétique (FM), et (ii) une phase « bas champ » qui est paramagnétique ou antiferromagnétique (PM ou AFM). Dans un tel cas, la PS se « lit » bien sur l'évolution de l'aimantation en fonction du champ, conférant aux courbes  $M_T(B)$  une forme « d'escalier » (voir Fig. A3-1). Une première marche aux bas champs est attribuable à l'orientation des domaines de la fraction ferromagnétique  $x_0$  présente en champ nul (courbe en pointillés). Tandis que la seconde marche à plus fort champ correspond à la transition métamagnétique de la fraction  $(1-x_0)$  qui transite vers du FM à l'application d'un champ magnétique critique (courbe en trait fin).

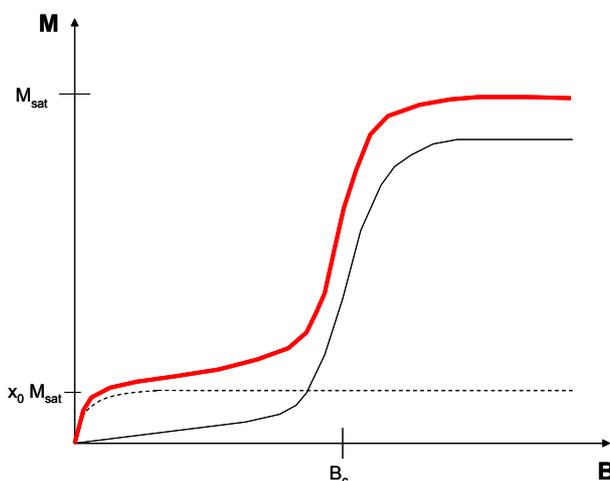


Fig.A3-1 : Représentation stylisée d'une  $M_T(B)$  avec séparation de phases (PS).  
La courbe en trait épais est la somme des contributions «  $x_0$  » et «  $(1-x_0)$  » (voir texte).

### A3.2 Influence de la PS sur l'évaluation de l'EMC

Cette PS peut avoir des conséquences importantes sur l'évaluation de l'EMC, en particulier lorsqu'on travaille sur des données où son impact est marqué, comme c'est le cas avec les  $M_T(B)$  précédentes. Considérons comme exemple un dérivé du MnAs (qui est un prototype d'EMC avec TPO autour de l'ambiante). Dans l'étude de S. Das *et al.* [DAS10], [DAS10b], les auteurs distinguent les  $M_T(B)$  réalisées en champ croissant et celles en champ décroissant (Fig.A3-2).

On remarque que ces dernières ne présentent pas l'allure de double marche présente en champ croissant.

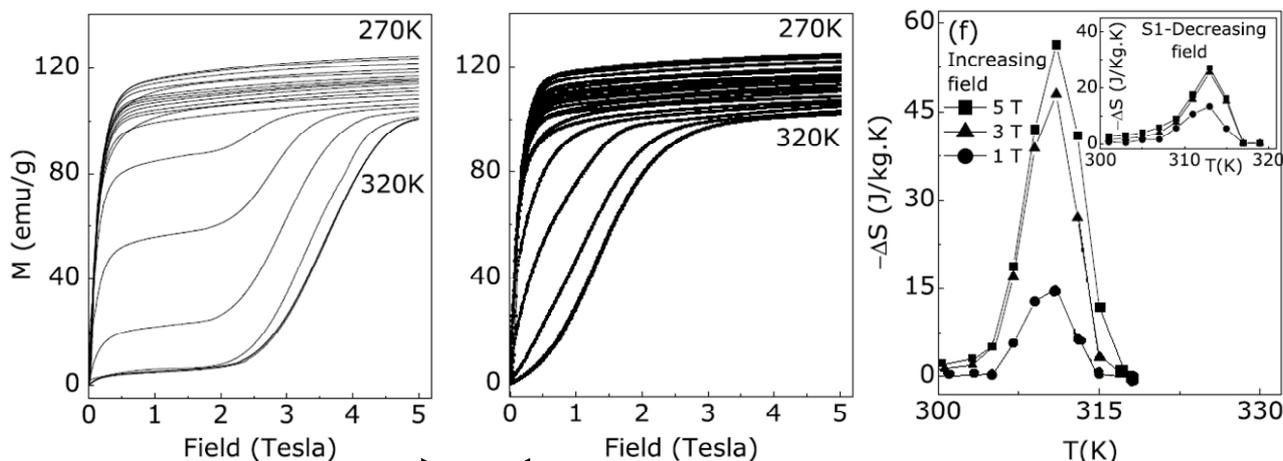


Fig.A3-2 MnAs étude [DAS10b]: A gauche : champ croissant. Milieu : champ décroissant. A droite :  $\Delta S(T)$  par Maxwell sur ces courbes.

Cette différence –souvent observée– est essentiellement imputable au phénomène d'hystérésis, qui décale la transition métamagnétique vers les bas champs lorsque B décroît, ce qui fait qu'elle se confond avec le désalignement des domaines de la fraction ferromagnétique. Cette différence d'impact de la PS sur les courbes « B croissant » et « B décroissant » se répercute sur les courbes  $\Delta S(T)$  dérivées de ces données (par l'équation de Maxwell). En particulier, un « excès » d'EMC peut apparaître lors du traitement des données « B croissant ». Cet excès peut prendre la forme d'un pic superposé à une cloche classique de  $\Delta S(T)$ , c'est-à-dire un « spike » [TOC09], ou bien comme ici englober toute la courbe  $\Delta S(T)$ .

On sait aujourd'hui qu'il s'agit d'un artefact correspondant à un usage abusif de l'équation de Maxwell sur une transition avec PS. Avec le recul, on peut dire que la survenue de problèmes n'est pas surprenante, puisqu'on est en train d'appliquer l'équation de Maxwell dans un système à la fois inhomogène et hors équilibre, c'est-à-dire en dehors de ses conditions de validité.

Plus inattendu au vu de l'« état de l'art » sur l'EMC en cas de PS, la méthode calorimétrique semble elle aussi être sujette à des artefacts comme on le verra par la suite.

### A3.3 Estimation d'un EMC « véritable »

Pour cerner le véritable EMC dans des situations complexes, comme ici en présence de PS, il faut revenir à la définition même de  $\Delta S$  qui est la variation d'entropie induite par le champ à une température fixe. Il s'avère que des courbes  $M_T(B)$  (ou  $C_T(B)$ ) permettent de bien suivre ce qui se passe lors de l'application d'un champ magnétique.

Ainsi, la  $M_T(B)$  en présence de PS (Fig.A3-1) montre que si l'on considère le  $\Delta S(T, B^*)$  avec un  $B^*$  supérieur au  $B_c$  de la transition métamagnétique, la variation d'entropie combine deux effets : une contribution liée à la polarisation de la fraction  $x_0$  ferromagnétique, et une autre liée à la partie  $(1-x_0)$  qui transite de l'état de base (PM ou AFM) vers l'état FM autour de  $B_c$  (qui devrait en principe être la contribution majoritaire au  $\Delta S$ ).

Il y a donc déjà un « mélange » entre les effets de  $x_0$  et  $B_C$ , mais l'emploi de Maxwell complique encore plus la situation. En effet, cette méthode revient grossièrement à mesurer la dérivée en température de l'aire des  $M_T(B)$ . Donc en cas de PS, il va y avoir un mélange entre le déplacement en température de la transition métamagnétique et la variation de hauteur du plateau (qui reflète une variation de  $x_0$  suivant  $T$ ). **Or fondamentalement, ce dernier phénomène ne correspond à aucune variation d'entropie induite par le champ à T fixe : ce n'est donc pas du  $\Delta S$  au sens EMC.**

Ainsi, pour pouvoir estimer le  $\Delta S$  réel, il est nécessaire de décomposer l'ensemble de la « réponse » du matériau à l'application du champ.

### A3.3.1 Méthodes de correction de la littérature

Notons d'abord que la méthode *a priori* la plus adaptée pour traiter de ce type de  $M_T(B)$  est celle de Clausius-Clapeyron (CC). Si cette dernière est appliquée uniquement autour de la transition métamagnétique, le « spike » n'est pas présent (§5.5). Cependant cette méthode n'est pas pour autant la panacée car : (i) elle ne prend pas en compte l'effet du champ sur la fraction  $x_0$  à l'état ferromagnétique, et (ii) il s'avère que la méthode CC pose de nombreux autres problèmes comme détaillés dans la cas de l'étude  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  (§5.5). Ainsi, il apparaît plus judicieux d'essayer de corriger la méthode Maxwell.

Dans la littérature, deux types de corrections sont rencontrées.

► Premièrement, les corrections graphiques : (i) Casanova *et al.* [CAS02] proposent de limiter l'intégration entre deux champs caractéristiques encadrant la transition métamagnétique (illustration sur  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  Fig.A3 -3), tandis que (ii) Liu *et al.* [LIU07] proposent de démarrer l'intégration au niveau du palier créé par le  $x_0$  (Fig.A3-3). Ces deux méthodes suivent la même idée générale qui est de supprimer la contribution du  $x_0$ . Elles ont été reprises dans de nombreuses études, jusque très récemment dans [BAL10] et [CUI10].

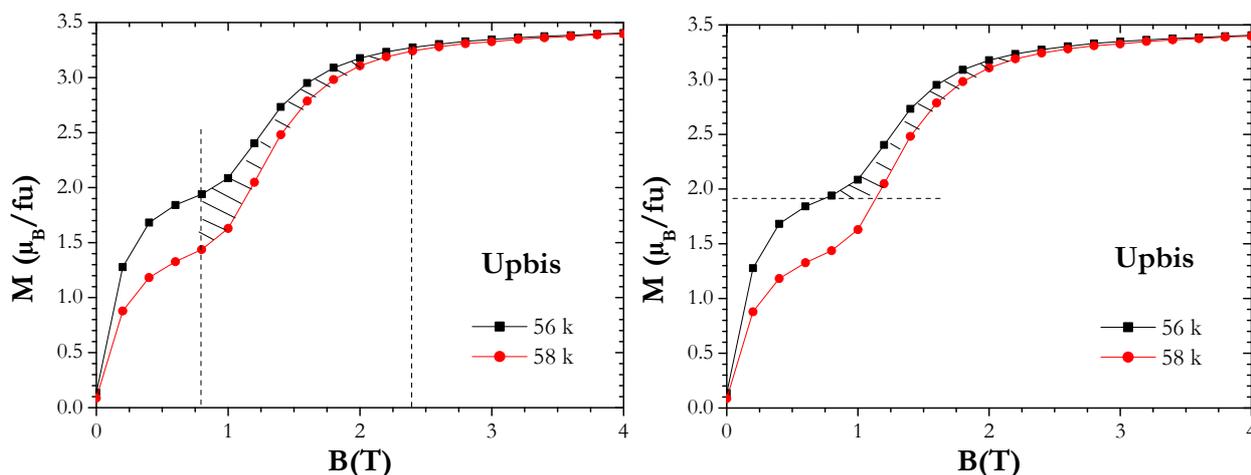


Fig.A3-3  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : A gauche : Méthode « Casanova ». A droite : Méthode « Liu ».  Marque l'aire à prendre en compte dans le calcul de  $\Delta S$ .

On constate que ces deux corrections permettent effectivement d'« effacer » le spike (§5.5). Cependant, elles présentent quelques désavantages : (i) elles nécessitent une analyse « manuelle » de chaque courbe  $M_T(B)$  ; (ii) elles impliquent une certaine part de subjectivité dans les critères à employer ; (iii) plus fondamentalement, ces méthodes négligent totalement l'EMC propre à la fraction ferromagnétique  $x_0$ , qui doit en principe être aussi pris en compte.

► La deuxième série de corrections qui a été proposée est de type plus analytique. Tout d'abord, Liu *et al.* [LIU06] ont suggéré une méthode qui semble permettre de retrouver les  $\Delta S$  calorimétriques en cas de PS. Plus récemment, simultanément à notre étude, deux autres corrections ont été présentées: Tocado *et al.* [TOC09] et Amaral *et al.* [DAS10], [DAS10b] (qui seront détaillées par la suite).

### **A3.3.2 Notre approche**

La correction des méthodes indirectes que nous proposons sera aussi une méthode « analytique ».

Considérons un régime de température où un  $x_0$  est présent et tel que la transition est complète par l'application de B (c'est le cas illustré sur Fig.A.3-1). Notons FM l'état ferromagnétique et GS l'état de base. Les deux états entre lesquels fait basculer le champ (en variant entre 0 et B) sont :

$$\{x_0 \text{ FM}(0) + (1-x_0) \text{ GS}(0)\} \iff \{\text{FM}(B)\}$$

Ce qui peut se réécrire :

$$\{x_0 \text{ FM}(0) + (1-x_0) \text{ GS}(0)\} \iff \{x_0 \text{ FM}(B) + (1-x_0) \text{ FM}(B)\}$$

Soit une composition de deux contributions :

$$x_0\{\text{FM}(0) \iff \text{FM}(B)\} + (1-x_0)\{\text{GS}(0) \iff \text{FM}(B)\}$$

C'est-à-dire qu'en termes d'EMC, le vrai «  $\Delta S_{\text{cor}}$  » induit par le changement de champ s'écrit :

$$\boxed{\Delta S_{\text{cor}} = x_0 \Delta S_{\text{FM}} + (1-x_0) \Delta S_t} \quad (\text{eq.A3-1})$$

où  $\Delta S_{\text{FM}} [=S_{\text{FM}}(T,B) - S_{\text{FM}}(T,0)]$  est la variation d'entropie comme si le composé était un simple ferromagnétique, et  $\Delta S_t [=S_{\text{FM}}(T,B) - S_{\text{GS}}(T,0)]$  est la variation d'entropie associée à la transformation totale induite par le champ entre GS et FM.

Le  $x_0$  représente la fraction volumique ferromagnétique présente en champ nul. Elle peut être déterminée à partir de  $C_T(B)$  ou  $M_T(B)$  (M et C étant des propriétés volumiques) en additionnant les contributions des deux phases en B=0 pour C ou au niveau du palier pour les  $M_T(B)$  (cf. construction §5.5) :

$$M_{\text{mesurée}} = x_0 M_{\text{FM}} + (1-x_0) M_{\text{GS}} \quad \text{ou} \quad C_{\text{mesurée}} = x_0 C_{\text{FM}} + (1-x_0) C_{\text{GS}}$$

## **A3.4 Application à la méthode magnétique « Maxwell »**

Pour illustrer l'approche décrite ci-dessus, nous utiliserons le composé  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  qui a été spécialement choisi pour sa tendance à la PS (Chap.5.5). Comme précisé dans le chapitre 6.1, l'état de base de ce composé est de type spin glass (SG).

### **Trois régimes de température**

Sur des séries de  $M_T(B)$ , il est possible de distinguer trois régimes de températures (Fig.A3-4) : (i) aux basses températures ( $T < 40$  K), on observe une irréversibilité totale de la transition métamagnétique, qui est présente sur Up mais pas sur Do ni Upbis ; (ii) aux hautes températures ( $T > 70$  K), on retrouve le cas d'une  $T_C$  TPO standard, avec un hystérésis entre Do et Upbis(Up), (iii) dans la gamme des températures intermédiaires ( $40 < T < 70$  K), on observe que la première application de B induit irréversiblement une fraction ferromagnétique  $x_0$ , et conduit à l'existence de PS.

### Annexe 3 : Calcul de l'EMC en cas de PS

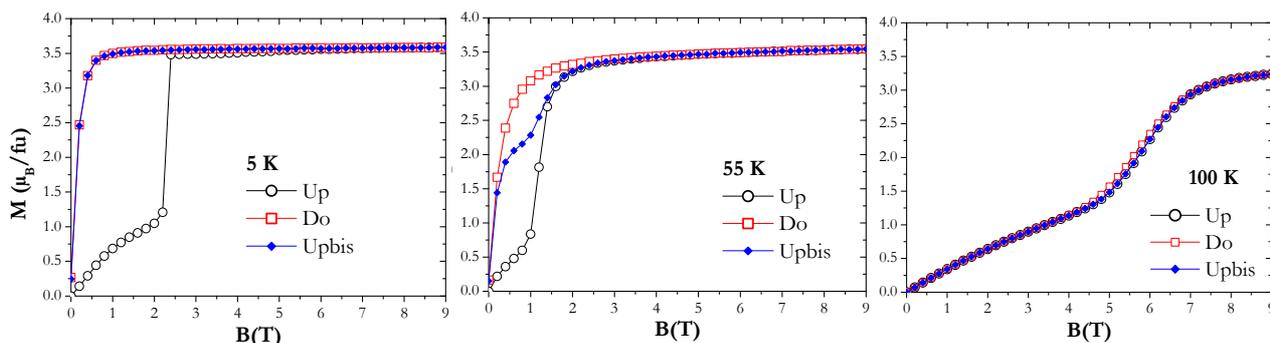


Fig.A3-4  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : Exemple de  $M_T(B)$  dans chacun des 3 régimes de température (voir texte)

#### Formule générale

Rappelons que (Annexe 2), pour que le  $\Delta S$  reflète un EMC réellement utile à une application RM, il ne faut considérer que les courbes caractéristiques d'un cyclage en champ, c'est-à-dire ici Do et Upbis.

Aux trois zones de températures précédentes vont alors correspondre différents régimes pour  $x_0$  et  $\Delta S_{\text{cor}}$  :

- Aux températures intermédiaires, c'est-à-dire dans la zone de PS, on a  $0 < x_0 < 1$  et le  $\Delta S_{\text{cor}}$  est donné par l'équation (eq.A3-1).
- Aux basses températures, on a  $x_0 = 1$  et  $\Delta S_{\text{cor}}$  correspond simplement au  $\Delta S$  d'un FM en dessous de sa  $T_C$ . On peut donc dire  $\Delta S_{\text{cor}} = \Delta S_{\text{FM}}$
- Aux hautes températures, on a  $x_0 = 0$  et  $\Delta S_{\text{cor}}$  est le  $\Delta S$  de la transition  $T_C$  TPO, soit  $\Delta S_{\text{cor}} = \Delta S_t$

Donc, au final, il s'avère que l'équation (eq.A3-1) est applicable sur toute la gamme de température.

#### $M_{\text{FM}}(B)$

Pour obtenir expérimentalement les  $x_0$  et les  $\Delta S_{\text{FM}}$  qui devront être utilisés dans l'équation A3-1, des courbes  $M_{\text{FM}}$  dans la gamme de température intermédiaire ( $0 < x_0 < 1$ ) sont nécessaires. Or, il s'avère que de telles données reflétant un composé « pur ferromagnétique » ne sont pas accessibles sous la forme de  $M_T(B)$  dans cette zone de température.

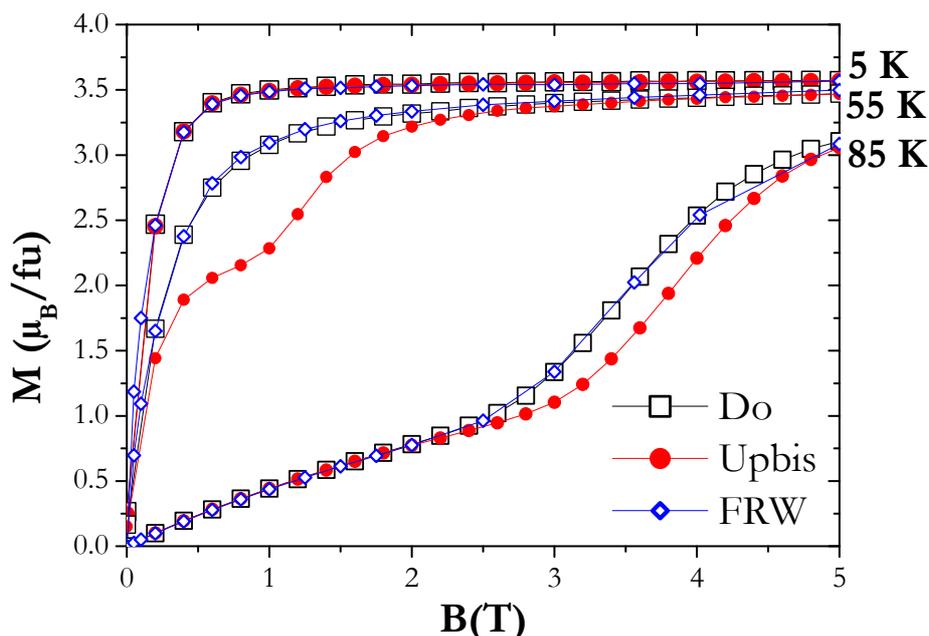


Fig.A3-5  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : Série de  $M_T(B)$  pour quelques T.

Toutefois, on a pu constater que l'application d'un champ fort à basse température induit irréversiblement l'état FM (Fig.A3-4 à 5K). Il est alors possible d'appliquer un champ élevé (5T) à basse température (5K), puis mesurer des  $M_B(T)$  sous divers B en T croissante. Ces données reflèteront les valeurs d'aimantations d'un composé « tout FM ». Cette procédure sera notée « FRW ». A partir de ces  $M_B(T)$  FRW, on peut ensuite construire des  $M_T(B)$  « FRW » représentant  $M_{FM}$ .

On constate sur Fig.A3-5 que ces courbes  $M_T(B)$  « FRW » sont : (i) superposées à Do et à Upbis aux basses températures, (ii) juste un peu au dessus des  $M_T(B)$  Do dans la zone de température intermédiaire, et (iii) parfaitement comparable aux  $M_T(B)$  Do à haute température (en accord avec les équivalences « hystérétiques » d'une Tc TPO, comme montré au Chap.5.7).

### $x_0(T)$

A l'aide de des courbes FRW, le  $x_0(T)$  peut alors être calculé (Fig.A3-6). Il présente une rapide évolution en température autour de 55 K, la  $T_C$  intrinsèque de la phase « pur ferromagnétique » (Chap.5.5). On retrouve bien sur cette évolution de  $x_0$  les trois zones de température précédemment présentées.

Si l'on revient aux courbes  $\Delta S(T)$  « brutes » traitées par Maxwell, ces trois zones sont aussi repérables, avec notamment une zone centrale où aucune des trois méthodes ne semble posséder la même « tendance » (pour faciliter la comparaison, nous avons ici considéré l'opposé du  $\Delta S$  Do). On peut en particulier noter la présence du « spike » sur les  $M_T(B)$  Upbis dans cette gamme des températures intermédiaires (Fig.A3-6).

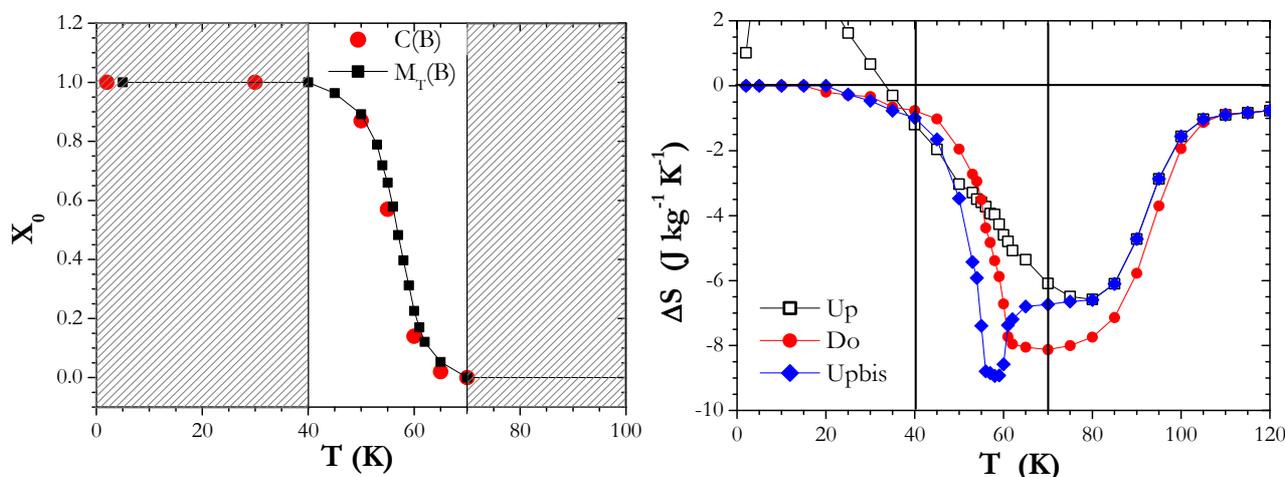


Fig.A3-6  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  : A gauche  $x_0(T)$ . A droite :  $\Delta S$  par Maxwell sur  $M_T(B)$ .

### **A3.4.1 Correction de $\Delta S$ Upbis**

Appelons  $\Delta S^+$  la correction de  $\Delta S$  Upbis, censée donner le *vrai* EMC en champ croissant, i.e. corrigé du phénomène de « spike ».

► D'après l'équation A3-1,  $\Delta S^+ = x_0 \Delta S_{FM} + (1 - x_0) \Delta S_t$

Puisque que l'on s'intéresse au cas B croissant, la variation d'entropie liée à la transition métamagnétique complète (c'est-à-dire  $\Delta S_t$ ) est directement donné par le  $\Delta S_{Up}$ . Donc :

$$\Delta S^+(T) \cong x_0(T) \Delta S_{FM}(T) + [1 - x_0(T)] \Delta S_{Up}(T)$$

### Annexe 3 : Calcul de l'EMC en cas de PS

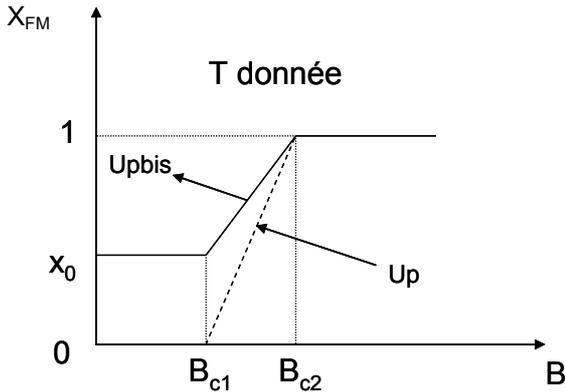
L'objectif va être alors de réaliser le lien entre ce qui est recherché ( $\Delta S^+$ ) et ce que l'on mesure ( $\Delta S_{Upbis}$ ).

► De son coté, le  $\Delta S_{Upbis}$  représente :

$$\Delta S_{Upbis}(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^B M_{Upbis}(T, B) dB$$

avec  $M_{Upbis}(T, B) = x_{FM}(T, B)M_{FM}(T, B) + (1 - x_{FM}(T, B))M_{GS}(T, B)$

où  $x_{FM}$  est la fraction volumique de phase ferromagnétique dans l'échantillon, dont l'évolution sous champ peut être schématiquement représentée sous la forme :



Il faut distinguer trois zones de champs pour l'évolution de  $x_{FM}(T, B)$  en Upbis.

$$B \leq B_{c1} \quad : x_{FM}(T, B) = x_0(T)$$

$$B_{c1} \leq B \leq B_{c2} \quad : x_{FM}(T, B) = x_0(T) + \frac{[1 - x_0(T)] \times [B - B_{c1}(T)]}{B_{c2}(T) - B_{c1}(T)}$$

$$B \geq B_{c2} \quad : x_{FM}(T, B) = 1$$

Ainsi, en décomposant l'intégrale en champ sur ces trois domaines, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta S_{Upbis}(T) &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int_0^B M_{GS}(T, B) dB \right] + \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int_0^{B_{c1}(T)} x_0(T) [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \int_{B_{c1}(T)}^{B_{c2}(T)} \left[ \frac{[1 - x_0(T)] \times [B - B_{c1}(T)]}{B_{c2}(T) - B_{c1}(T)} + x_0(T) \right] [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB \right\} \\ &+ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int_{B_{c2}(T)}^B [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB \right] \end{aligned}$$

Notons que la dépendance en température des bornes des intégrales nous contraint à ne faire que des réorganisations de termes.

Utilisant le fait que  $x_0(T)$  ne dépend pas de  $B$ , il est possible d'écrire  $\Delta S_{Upbis}$  sous la forme suivante:

$$\Delta S_{Upbis}(T) = \Delta S^*(T) + \frac{\partial}{\partial T} \{ x_0(T) \times F(T) \}$$

avec

$$F(T) = \int_0^{B_{c2}(T)} [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB - \frac{B_{c2}(T)}{B_{c1}(T)} \left[ \frac{[B - B_{c1}(T)]}{B_{c2}(T) - B_{c1}(T)} \right] [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB \quad \text{et}$$

$$\Delta S^*(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int_0^{B_{c2}(T)} M_{GS}(T, B) dB \right] + \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int_{B_{c2}(T)}^B M_{FM}(T, B) dB \right] + \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{B_{c2}(T)}{B_{c1}(T)} \left[ \frac{[B - B_{c1}(T)]}{B_{c2}(T) - B_{c1}(T)} \right] [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB \right]$$

► De son côté, le  $\Delta S^+(T)$  fait intervenir  $\Delta S_{FM}(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^B M_{FM}(T, B) dB$  et  $\Delta S_{Up}(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^B M_{Up}(T, B) dB$ .

Le  $M_{Up}$  peut aussi être décomposé à chaque température en fonction de B, en suivant un schéma proche du précédent :

$$B \leq B_{c1} \quad : M_{Up} = M_{GS}$$

$$B_{c1} \leq B \leq B_{c2} \quad : M_{Up} = M_{GS} + \left( \frac{B - B_{c1}}{B_{c2} - B_{c1}} \right) (M_{FM} - M_{GS})$$

$$B \geq B_{c2} \quad : M_{Up} = M_{FM}$$

En décomposant  $\Delta S^+$  sur chacune de ces zones, il est alors possible d'arriver à l'expression :

$$\Delta S^+(T) = \Delta S^*(T) + x_0(T) \times G(T) \quad \text{avec}$$

$$G(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{B_{c2}} [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB - \frac{\partial}{\partial T} \int_{B_{c1}}^{B_{c2}} \frac{(B - B_{c1})}{(B_{c2} - B_{c1})} [M_{FM}(T, B) - M_{GS}(T, B)] dB$$

► Le lien entre le  $\Delta S^+$  et  $\Delta S_{Upbis}$  peut être fait en remarquant que :

$$\frac{\partial F(T)}{\partial T} = G(T) \quad \text{et que pour } 0 \leq B \leq B_{c2}, \quad M_{FM} - M_{GS} = (M_{FM} - M_{Up}) / \left(1 - \frac{B - B_{c1}}{B_{c2} - B_{c1}}\right)$$

Ce qui permet d'obtenir :

$$\Delta S^+(T) = \Delta S_{Upbis}(T) - \left\{ \frac{\partial x_0(T)}{\partial T} \times \int_0^{B_{c2}(T)} [M_{FM}(T, B) - M_{Up}(T, B)] dB \right\} \quad (\text{eqA3-2})$$

Si on compare aux autres corrections analytiques, il apparaît que : (i) cette forme est très proche de celle de [DAS10] sauf qu'ici la largeur de la transition est prise en compte (avec  $B_{c1}$  et  $B_{c2}$  au lieu d'un  $B_c$  moyen), (ii) cette forme est relativement proche de celle de [TOC09] où

$\Delta S_{excess}(B > B_c) = \frac{C(T)}{L} [M_{FM} - M_{GS}] B_c$ . En effet, comme dans leur cas l'apparition du «  $x_{FM}$  »

provient de l'enchaînement de  $M_T(B)$  sans ZFC, ils estiment :  $\frac{dx_{FM}}{dT} = \frac{C(T)}{L}$ , où C est la capacité

calorifique et L la chaleur latente, ce qui mène à une forme de correction proche de la nôtre.

► En pratique, notons que la correction  $\Delta S^+$  n'est possible que par l'emploi de  $M_{FM}(T)$  provenant de la méthode d'enregistrement « FRW » précédemment présentée. Notons aussi que le  $B_{c2}$  (champ marquant la fin de la transition métamagnétique) est choisi suivant des critères « standard » correspondant par exemple à ceux de la méthode « Casanova » (Fig.A3-3).

Une illustration de la correction  $\Delta S^+$  est montrée sur la Fig.A3.-7, pour deux valeurs de champ. Dans les deux cas, on voit que cette correction permet effectivement de supprimer le spike. Cependant, alors que pour 5T la courbe  $\Delta S^+(T)$  est bien « régulière », celle pour 9T montre une anomalie presque aussi importante que le « spike » !

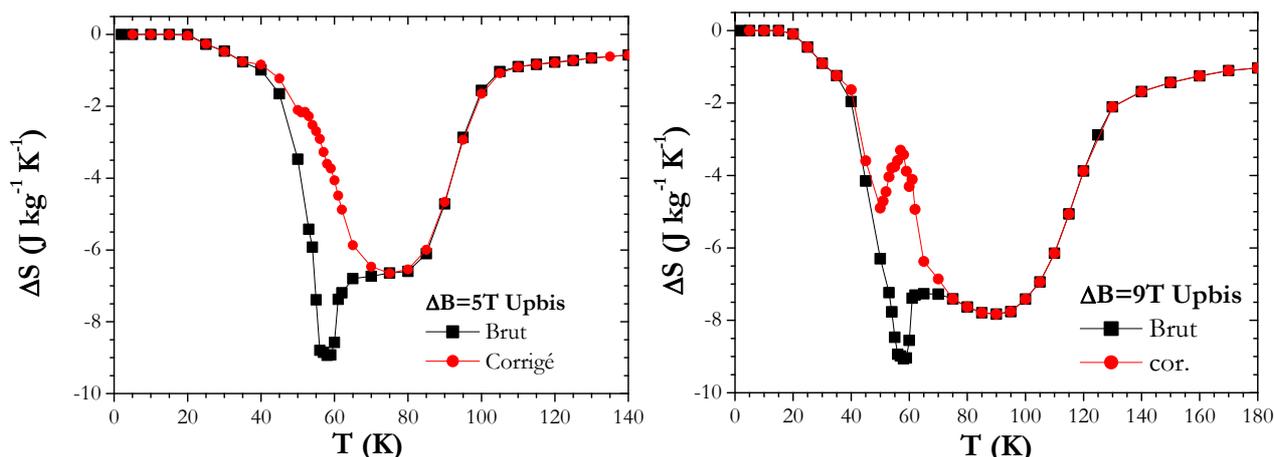


Fig.A3-7  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$   $\Delta S_{\text{Upbis}}$  et  $\Delta S_{\text{Upbis}}$  corrigé ( $\Delta S^+$ ) : A gauche :  $\Delta B=5\text{T}$ . A droite :  $\Delta B=9\text{T}$ .

Ce phénomène illustre la fragilité de ce type de correction qui combine différents termes, avec à chaque fois une certaine incertitude expérimentale et de la subjectivité quant aux critères à employer.

Nous avons donc décidé de repartir de l'équation (eq.A3-1) avec une vision plus pragmatique.

### A3.4.2 Evaluation d'un $\Delta S$ « effectif »

Dans l'équation « de base »  $\Delta S_{\text{cor}} = x_0 \Delta S_{\text{FM}} + (1 - x_0) \Delta S_t$ , toutes les grandeurs impliquées peuvent être accessibles expérimentalement.

D'une part, le  $x_0(T)$  et le  $\Delta S_{\text{FM}}(T)$  peuvent être déterminés à l'aide des  $M_B(T)$  « FRW » et l'emploi de l'équation de Maxwell –qui est admissible dans ce cas puisqu'il n'y a pas de PS -. On observe d'ailleurs (Fig.A3-8), que la courbe  $\Delta S_{\text{FM}}(T)$  ainsi obtenue possède bien la forme attendue pour un manganite « Ferromagnétique » standard (Chap.4).

D'autre part, on peut considérer que  $\Delta S_t$  est directement donné par  $\Delta S_{\text{Up}}$ . Mais il faut souligner que cela n'est exact que pour B croissant. En effet, il y a un important hystérésis dans ce composé, se traduisant par un décalage entre les  $\Delta S_{\text{Do}}$  et  $\Delta S_{\text{Upbis}}$  même à des températures supérieures à 70 K, c'est-à-dire dans un régime sans PS (Fig.A3-6).

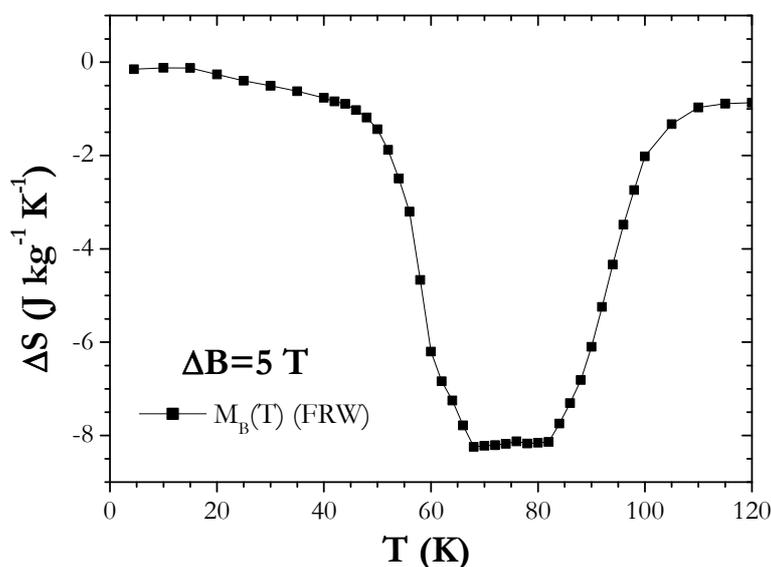


Fig.A3-8  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $\Delta S(T)$  par Maxwell sur  $M_B(T)$  « FRW », i.e.  $\Delta S_{\text{FM}}(T)$ .

### Annexe 3 : Calcul de l'EMC en cas de PS

Donc, il va falloir décliner l'équation A3-1 en  $\Delta S^+$  pour le champ croissant (0→B) et  $\Delta S^-$  pour le champ décroissant (B→0), ce qui nécessite certaines approximations.

Premièrement, remarquant (Fig.A3-5) que les courbes  $M_T(B)$  Do et FRW sont très proches, on considérera que  $\Delta S$  Do est une approximation raisonnable de  $\Delta S_{FM}$ , à toute température.

Deuxièmement, dans le domaine de température intermédiaire, l'existence d'un  $x_0$  est indiscernable sur les  $M_T(B)$  Do, de telle sorte qu'on peut considérer que  $\Delta S$  Do  $\approx \Delta S_{tr}$  en champ décroissant.

Au final, toujours en considérant la forme  $\Delta S_{cor}^+ = x_0 \Delta S_{FM}^+ + (1-x_0) \Delta S_{tr}^+$ , les  $\Delta S^+$  et  $\Delta S^-$  dans les trois régimes de température peuvent être approximés de la façon suivante :

domaine	$x_0$	$\Delta S$ B croissant	$\Delta S$ B décroissant
$T < 40$ K	1	$\Delta S^+ = \Delta S_{FM} = \Delta S_{Upbis} = \Delta S_{Do}$	$\Delta S^- = \Delta S_{FM} = \Delta S_{Upbis} = \Delta S_{Do}$
$40K < T < 70K$	$x_0(T)$	$\Delta S^+ \approx x_0 \Delta S_{Do} + (1-x_0) \Delta S_{Up}$	$\Delta S^- \approx x_0 \Delta S_{Do} + (1-x_0) \Delta S_{Do}$
$T > 70K$	0	$\Delta S^+ = \Delta S_{Upbis} = \Delta S_{Up}$	$\Delta S^- = \Delta S_{Do}$

On peut alors remarquer qu'il est possible quelle que soit la température :

$$\Delta S^+ \approx x_0 \Delta S_{Do} + (1-x_0) \Delta S_{Up} \quad \text{et} \quad \Delta S^- \approx \Delta S_{Do}$$

Puisqu'il n'y a *a priori* aucune raison de privilégier un sens de variation de B par rapport à l'autre, il est possible de déterminer un  $\Delta S$  « effectif » qui sera la moyenne des  $\Delta S^+$  et  $\Delta S^-$  (à T fixe) :

$$\Delta S_{eff}(T) = \frac{\Delta S^+(T) + \Delta S^-(T)}{2} \approx \frac{[1-x_0(T)] \Delta S_{Up}(T) + [1+x_0(T)] \Delta S_{Do}(T)}{2} \quad (\text{eq.A3-3})$$

Cette forme  $\Delta S_{eff}$  est bien plus aisée à déterminer en pratique que le  $\Delta S^+$  calculé dans le paragraphe précédent à partir de  $U_{pbis}$ . En outre, comme on le voit sur la Fig.A3-9, cette approximation conduit à des courbes  $\Delta S(T)$  sans « spike » et avec une forme régulière quel que soit le champ, contrairement à l'eq. A3.2 .

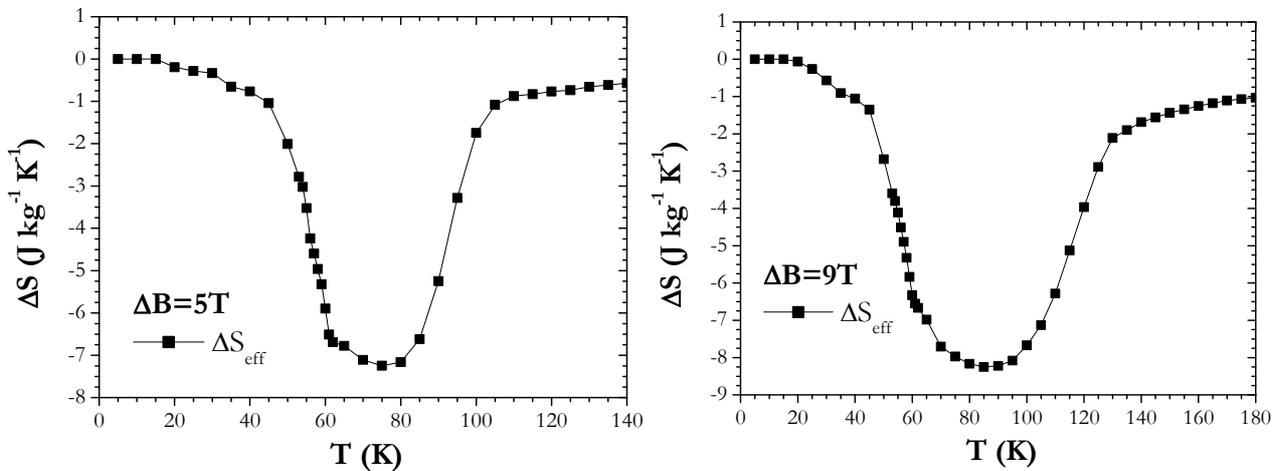


Fig.A3-9  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $\Delta S(T)$  « effectif » pour  $\Delta B=5T$  et  $9T$ .

## A3.5 Correction Calorimétrique

La procédure pour tenir compte de la PS dans le calcul du  $\Delta S$  « correct » par calorimétrie est très similaire au traitement de la méthode magnétique. Le bon  $\Delta S$  recherché est toujours celui de l'eq.A3-1 :  $\Delta S_{cor} = x_0 \Delta S_{FM} + (1-x_0) \Delta S_t$ .

Or, ce que l'on mesure à partir des courbes  $C(T)$  enregistrées sans champ (après ZFC, i.e. dans l'état GS) et sous champs forts (5T et 9T), c'est :

$$\Delta S_{\text{brut}}(T) = S_{FM}(T, B) - S_{GS}(T, 0) = \Delta S_t$$

Il s'avère donc que le  $\Delta S_{\text{brut}}$  mesuré de manière standard n'est qu'un terme du  $\Delta S_{\text{cor}}$ . Il peut être noté que cette fois le problème est plus spécifique à notre famille de composé, car cet écart entre  $\Delta S_{\text{brut}}$  et  $\Delta S_{\text{cor}}$  combine l'existence de PS et le fait que l'état de base n'est pas ferromagnétique.

Pour déterminer  $\Delta S_{\text{cor}}$ , une estimation de  $\Delta S_{FM}(T, B) = S_{FM}(T, B) - S_{FM}(T, 0)$  est ici encore nécessaire. Comme en aimantation, le  $S_{FM}(T, 0)$  peut être obtenu en enregistrant une courbe  $C(T)$  en champ nul après application puis annulation d'un champ fort (5T) à basse température (2K). En combinant avec les  $S_{FM}(T, B)$  déduits des mesures sous champs, on obtient un  $\Delta S_{FM}$ , qui, réinjecté dans (eq.A3-1), conduit à une courbe de  $\Delta S$  calorimétrique corrigée.

Les résultats de  $\Delta S_{\text{cor}}(T)$  par méthode calorimétrique sur  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  sont montrés sur la Fig.A3-10. On observe que l'élargissement vers les basses températures a disparu.

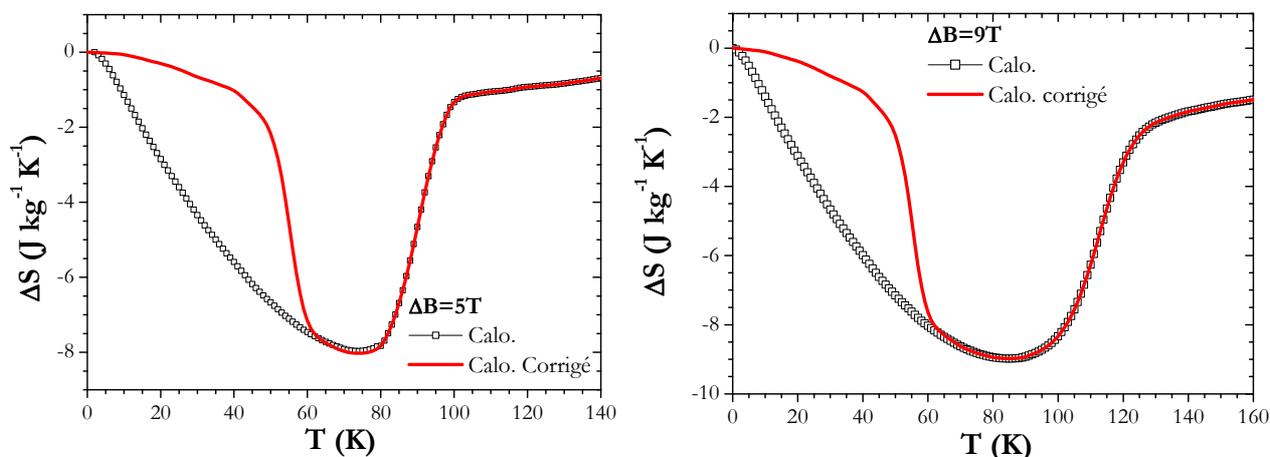


Fig.A3-10  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$  :  $\Delta S(T)$  Calorimétrique « brut » et « corrigé » pour  $\Delta B=5\text{T}$  et  $9\text{T}$ .

# Bibliographie

## A

- [ABB93] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev.* **47**, 16124 (1993).
- [ABR02] A. I. Abramovich, L. I. Koroleva, A. V. Michurin, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, M. K. Mashaev, R. Szymczak, B. Krzymanska, *Phys. Solid State* **44**, 927 (2002).
- [ABR04] A. I. Abramovich, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, L. I. Koroleva, et A. V. Michurin, *Phys. Solid State* **46**, 1657 (2004).
- [ABR04b] A. I. Abramovich, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, L. I. Koroleva, et A. V. Michurin, *J. Exp. Theoret. Phys.* **99**, 820 (2004).
- [AGA10] S. K. Agarwal, N. Kumar, N. Panwar, B. Gahtori, A. Rao, P.C. Chang, Y.-K. Kuo, *Solid State Comm.* **150**, 684 (2010).
- [ALE91] M. Alexander, H. Romberg, N. Nücker, P. Adelman, J. Fink, J. T. Markert, M. B. Maple, S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, A. C. W. P. James and D. W. Murphy, *Phys. Rev. B* **43**, 333 (1991).
- [ALI11] A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov, A. S. Mankevich, I. E. Korsakov, *Physica B* **406**, 885 (2011).
- [ALI11b] A. M. Aliev, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, V. S. Kalitka, A. R. Kaul, *J. All. and Comp.* **509**, L165 (2011).
- [AKA03] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 177203 (2003).
- [AKS07] S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 251915 (2007).
- [AMA10] J.S. Amaral, V.S. Amaral, *J. Mag. Mag. Mat* **322**, 1552 (2010).
- [ARB06] T. I. Arbuzova, S. V. Naumov, E. A. Kozlov, V. L. Arbuzov, K. V. Shal'nov, B. A. Gizhevskii, Y. G. Chukalkin, V. I. Voronin, *J. Exp. and Theoretical Phys.* **102**, 931 (2006).
- [AST88] H. U. Aström and G. Benediktsson, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 2113 (1988).

## B

- [BAL10] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, and R. Zach, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 072509 (2009).
- [BAK80] P. Bak and J. von Boehm, *Phys. Rev. B* **21**, 5297 (1980).
- [BAR82] J.A. Barclay, W. A. Steyert, US Patent n° 4 332 135 (1982).
- [BAS08] V. Basso, M. Küpferling, C. P. Sasso, and L. Giudici, *Rev. Sci. Instr.* **79**, 063907 (2008).
- [BEJ07] M. Bejar, N. Sdiri, M. Hussein, M. Mazen, E. Dhahri, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e566 (2007).
- [BEN92] L. H. Bennett, R. D. McMichael, L. J. Swartzendruber, R. D. Shull and R. E. Waston, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 1094 (1992).
- [BER82] A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, R. Rammal and R. Tournier, *J. Physique Lettres* **43**, L153 (1982).
- [BOU66] J.-P. Bouchard, R. Fruchart, R. Pauthenet, M. Guillot, H. Bartholin, F. Chaisné, *J. Appl. Phys.* **37**, 971 (1966).
- [BOU71] B. Boucher, R. Buhl and M. Perrin, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2429 (1971).
- [BOU10] D. Bourgault, J. Tillier, P. Courtois, D. Maillard, and X. Chaud, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 132501 (2010).
- [BRU08] E. Brück, O. Tegus, D. T. Cam Thanh, N. T. Trung, K. H. J. Buschow, *Int. Journ. Refrig.* **31**, 763 (2008).
- [BRO76] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* **47**, 3673 (1976).

## C

- [CAS02] F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, J. Marcos, L. Mañosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B* **66**, 100401R (2002).
- [CAS05] F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, F. J. Pérez-Reche, E. Vives, L. Mañosa, and A. Planes, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262504 (2005).
- [CAR03] C. A. Cardoso, F. M. Araujo-Moreira, V. P. S. Awana, E. Takayama-Muromachi, O. F. de Lima, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Phys. Rev. B* **67**, 020407 (2003).
- [CAR08] G. Z. Gadioli, F. P. Rouxinol, R. V. Gelamo, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, and M. A. Bica de Moraes, *J. Appl. Phys.* **103**, 093916 (2008).
- [CHA86] B. Chardon and F. Vigneron, *J. Mag. Magn. Mater.* **58**, 128 (1986).
- [CHA99] S. Chaudhary, V. S. Kumar, S. B. Roy, P. Chaddah, S. R. Krishankumar, V. G. Sathe, A. Kumar, D. D. Sarma, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 47 (1999).
- [CHA06] M. K. Chattopadhyay, M. A. Manekar and S. B. Roy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 1006 (2006).
- [CHA09] L. J. Chang, D.J. Huang, W. -H. Li, S. -W. Cheong, W. Ratcliff, and J. W. Lynn, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 456008 (2009).
- [CHE00] P. Chen, Y. W. Du and G. Ni, *Europhys. Lett.* **52**, 589 (2000).
- [CHE06] Y. Chen, J. W. Lynn, Q. Huang, F. M. Woodward, T. Yildirim, G. Lawes, A. P. Ramirez, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, and A. B. Harris, *Phys. Rev. B* **74**, 014430 (2006).

## Bibliographie

- [CHI07] A. Chichev, J. Hetjmánek, Z. Jiráček, K. Knížek, M. Maryško, M. Dlouhá, S. Vratislav, J. Magn. Magn. Mater. **316**, e728 (2007).
- [CHH86] K. Chhor, J. F. Bocquet, C. Pommier, and B. Chardon, J. Chem. Thermodyn. **18**, 89 (1986).
- [CHO09] Y. J. Choi, J. Okamoto, D. J. Huang, K. S. Chao, H. J. Lin, C. T. Chen, M. van Veenendaal, T. A. Kaplan, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **102**, 067601 (2009).
- [COU92] L. Couture, R. Zitoun "Physique Statistique", ed. Ellipses, 1992.
- [COM68] A. de Combarieu, J. Mareshal, J. C. Michel, J. Peyrard et J. Sivaedière, C.R. Acad. Sc. B Paris **267**, 1169 (1968).
- [CUI10] W. Cui, W. Liu, Z. Zhang, Appl. Phys. Lett. **96**, 222509 (2010).
- D**
- [DAI07] N. V. Dai, D. V. Son, S. C. Yu, L. V. Bau, L. V. Hong, N. X. Phuc, and D. N. H. Nam, Phys. Stat. Sol. (b) **244**, 4570 (2007).
- [DAM98] F. Damay, Thèse de doctorat de l'université de Caen, « *Synthèses, structures et propriétés de nouveaux oxydes de manganèse à magnétorésistance géante* », 1998.
- [DAS07] S. Das, T.K. Dey, J. of Alloys and Comp. **440**, 30 (2007).
- [DAS10] S. Das, J.S. Amaral, V. S. Amaral, J. Appl. Phys. **107**, 09A912 (2010).
- [DAS10b] S. Das, J. S. Amaral and V. S. Amaral, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 152002 (2010).
- [DEB26] P. Debye, Ann. Phys. **81**, 1154 (1926).
- [DIN05] A. R. Dinesen, S. Linderoth, S. Mørup, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 6257 (2005).
- [DWI60] K. Dwight and N. Menyuk, Phys. Rev. **119**, 1470 (1960).
- E**
- [EMR09] B. Emre, I. Dincer, Y. Elerman, E. Duman, Phys. Scr. **80**, 055703 (2009).
- [ENG11] K. Engelbrecht, C.R. H. Bahl, K.K. Nielsen, Int. J. Refrig. **34**, 1132 (2011).
- [ETO01] T. Eto, G. Oomi, E. V. Sampathkumaran, A. Sundaresan, M. Kosaka, et Y. Uwatoko, Physica B **294-295**, 111 (2001).
- F**
- [FIO86] D. Fiorani, J. Tholence and J. L. Dormann, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 5495 (1986).
- [FOL00] M. Földeàki, R. Chahine, T. K. Bose, and J. A. Barclay, Phys. Rev. Lett. **85**, 4192 (2000).
- [FUJ01] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima, Appl. Phys. Lett. **79**, 653 (2001).
- [FUJ03] S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi, Sci. Technol. Adv. Mater. **4**, 339 (2003).
- [FUJ03b] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, Phys. Rev. B **67**, 104416 (2003).
- [FUJ04] T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Shimojo, N. Igawa, Y. Ishii, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Ohishi, and M. Takata, J. Phys. Soc. Jap. **73**, 1987 (2004).
- [FUJ05] T. Fujita, S. Kawabata, M. Sato, N. Kurita, M. Hedo and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jap. **74**, 2294 (2005).
- [FRU09] D. Fruchart, D. Gignoux, Techniques de l'ingénieur RE130-1 (2009).
- G**
- [GAM04] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus, G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
- [GAR83] J. García, J. Bartholomé, D. González, R. Navarro, D. Fruchart, J. Chem. Thermodynamics **15**, 1041 (1983).
- [GIP04] A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina, A. V. Zalesky, A. A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **70**, 020406(R) (2004).
- [GIG99] A. Guiguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman, and J. A. Barclay, Phys. Rev. Lett. **83**, 2262 (1999).
- [GON10] A. J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, J. Blasco, J. Phys.: Conf. Series **200**, 012010 (2010)
- [GON10b] A. J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, J. Blasco and C. Ritter, Phys. Rev. B **81**, 054427 (2010).
- [GON10c] A. J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, J. Blasco, C. Ritter, S. Valencia, R. Feyerherm, E. Dudzik, Phys. Procedia **8**, 73 (2010).
- [GRE81] R. D. Greenough, G. N. Blackie, and S. B. Palmer, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 9 (1981).
- [GSC00] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, E. Brück, H. G. M. Duijn, E. M. Levin, Phys. Rev. Lett. **85**, 4190 (2000).
- [GSC05] K.A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [GUN88] K. Gunnarsoon, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, A. Ito, Phys. Rev. Lett. **61**, 754 (1988).
- [GUO97] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, and D. Feng, Phys. Rev. Lett. **78**, 1142 (1997).
- [GUY83] C. N. Guy and J. G. Park, J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 1955 (1983).

## H

- [HAN06] Z. Han, H. Wu, D. Wang, Z. Hua, C. Zhang, B. Gu, and Y. Du, *J. Appl. Phys.* **100**, 043908 (2006).  
[HAN08] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, J. R. Zhang, B. X. Gu, and Y. W. Du, *J. Appl. Phys.* **104**, 053906 (2008).  
[HAR03] V. Hardy, A. Maignan, S. Hébert, and C. Martin, *Phys. Rev. B* **67**, 024401 (2003).  
[HAR09] V. Hardy, Y. Bréard and C. Martin, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 075403 (2009).  
[HAV06] M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).  
[HEI84] V. Heine and J. D. C. McConnell, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 1199 (1984).  
[HEJ02] J. Hejtmánek, E. Pollert, Z. Jiráček, D. Sedmidubský, A. Strejček, A. Maignan, C. Martin, V. Hardy, R. Kužel, Y. Tomioka, *Phys. Rev. B* **66**, 014426 (2002).  
[HEJ10] J. Hejtmánek, E. Šantavá, K. Knížek, M. Maryško, and Z. Jiráček, T. Naito, H. Sasaki, and H. Fujishiro, *Phys. Rev. B* **82**, 165107 (2010).  
[HIE02] N. T. Hien, N. P. Thuy, *Physica B* **319**, 168 (2002).  
[HU00] F.-X. Hu, B.-G. Shen, and J.-R. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3460 (2000).  
[HU00b] Z. Hu, G. Kaindl, H. Ogasawara, A. Kotani, I. Felner, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 241 (2000).  
[HU01] F.-X. Hu, B.-G. Shen, J.-R. Sun, Z.-H. Cheng, G.-H. Rao, and X.-X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3675 (2001).  
[HUA85] C. Y. Huang, *J. Mag. Mag. Mat.* **51**, 1 (1985).  
[HUA05] S. Huang, X. Cui, D. Wang, Z. Han and Y. Du, *J. of Alloys and Comp.* **398**, 184 (2005).  
[HWA95] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).  
[HWA96] J. S. Hwang, K. Jan Lin, and C. Tien, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 94 (1996).

## I

- [ITO04] M. Ito, S. Sakamoto, K. Asada, T. Fujita, K. Kojima, K. Hiraoka, T. Suzuki, *J. Mag. Mag. Mat.* **272**, e37 (2004).  
[ITO07] W. Ito, Y. Imanor, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa and K. Ishida, *Metallurgical and Materials Transactions A* **38**, 759 (2007).  
[IVA07] N.B. Ivanova, N. V. Kazak, C.R. Michel, A. D. Balaev and S. G. Ovchinnikov, *Phys. of Solid State* **49**, 2126 (2007).

## J

- [JAY82] K. D. Jayasuriya, A. M. Stewart, S. J. Campbell, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **15**, 885 (1982).  
[JEN74] G. B. Jensen and O. V. Nielsen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 409 (1974).  
[JIA06] L. Jia, G. J. Liu, J. Z. Wang, J. R. Sun, H. W. Zhang and B.G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122515 (2006).  
[JIA06b] L. Jia, G. J. Liu, J. R. Sun, H. W. Zhang, F. X. Hu, C. Dong, G. H. Rao, and B. G. Shen, *J. Appl. Phys.* **100**, 123904 (2006).

## K

- [KAI06] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, *Nature* **439**, 957 (2006).  
[KAL09] N. Kallel, S. Kallel, A. Hagaza, M. Oumezzine, *Physica B* **404**, 285 (2009).  
[KAL10] A. V. Kalinov, O. Yu. Gorbenko, A. N. Taldenkov, J. Rohrkamp, O. Heyer, S. Jodlauk, N. A. Babushkina, L. M. Fisher, A. R. Kaul, A. A. Kamenev, T. G. Kuzmova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, and T. Lorenz, *Phys. Rev.* **81**, 134427 (2010).  
[KEN04] B. J. Kennedy, L. Li, Y. Lee and T. Vogt, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 3295 (2004).  
[KEN07] C. A. Kennedy, M. Stancescu, R. A. Marriott, M. A. White, *Cryogenics* **47**, 107 (2007).  
[KHA03] D. D. Khalyavin, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov, I. O. Troyanchuk, A. Furrer, P. Allenspach, H. Szymczak and R. Szymczak, *Phys. Rev. B* **67**, 214421 (2003).  
[KHO10] V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolomé, and R. Burriel, *Phys. Rev. B* **81**, 214406 (2010).  
[KHO10b] V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, R. Kainuma, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 052503 (2010).  
[KIM02] D. Kim, B. Revaz, B. L. Zink, F. Hellman, J. J. Rhyne, J. F. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 227202 (2002).  
[KIM05] J.-H. Kim, F. Inaba, T. Fukuda, T. Kakeshita, *Acta Mat.* **54**, 493 (2006).  
[KIM10] M. Kim, X. M. Chen, Y. I. Joe, E. Fradkin, P. Abbamonte and S. L. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136402 (2010).  
[KIT06] A. Kitanovski, P. W. Egolf, *Int. J. Refrig.* **29**, 3 (2006).  
[KLI07] R. F. Klie, J. C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047203 (2007).  
[KNI10] K. Knížek, J. Hejtmánek, P. Novák, and Z. Jiráček, *Phys. Rev. B* **81**, 155113 (2010).

- [KOU08] M. Koubaa, W. Cheikhhouhou-Koubaa, A. Cheikhhouhou, L. Ranno, *Physica B* **403**, 4012 (2008).  
[KRE07] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B* **75**, 104414 (2007).  
[KUM99] P.S. A. Kumar, P.A. Joy, S. K. Date, *Physica B* **269**, 356 (1999).  
[KUZ07] M. D. Kuz'min, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 251916 (2007).

### L

- [L01] Décret n° 2002-478 du 3 Avril 2002 Relatif aux réfrigérateurs à usage domestique ect..  
[LAS03] J.C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R. A. Fisher, N.E. Phillips, *Cryogenics* **43**, 369 (2003).  
[LAW04] G. Lawes, M.Kenzelmann, N. Rogado, K. H. Kim, G. A. Jorge, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, A. B. Harris, T. Yildirim, Q. Z. Huang, S. Park, C. Broholm, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247201 (2004).  
[LEB05] A. Lebouc, F. Allab, J.M. Fournier, J.P. Yonnet, *Techniques de l'ingénieur RE28-14* (2005).  
[LEG11] U. Legait, These de doctorat Université de Grenoble: « *Caractérisation et modélisation magnétothermique appliquée à la réfrigération magnétique* » (2011)  
[LEV01] E. M. Levin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., and G. J. Miller, *Phys. Rev. B* **64**, 235103 (2001).  
[LI09] B. Li, W. J. Ren, Q. Zhang, X. K. Lv, X. G. Liu, H. Meng, J. Li, D. Li, and Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 172506 (2009).  
[LIU05] G. J. Liu, J. R. Sun, Y. W. Xie, D. J. Wang, C. M. Xiong, H. W. Zhang, T. Y. Zhao, and B. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182502 (2005).  
[LIU06] G.J. Liu, J. R. Sun, J. Z. Wang and B. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222503 (2006).  
[LIU07] G. J. Liu, J. R. Sun, J. Shen, B. Gao, H. W. Zhang, F. X. Hu, and B. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 032507 (2007).  
[LIU07c] G. J. Liu, J. R. Sun, J. Z. Wang, T. Y. Zhao, and B.G. Shen, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 466215 (2007).  
[LIU08] J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina, and O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 102512 (2008).  
[LIU08b] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, and O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162509 (2008).  
[LIU09] G. J. Liu, J. R. Sun, B. G. Shen, *Solid State Comm.* **149**, 722 (2009).  
[LOF97] S. E. Lofland, V. Ray, P. H. Kim, S. M. Bhagat, M. A. Manheimer, and S. D. Tyagi, *Phys. Rev. B.*, **55**, 2749 (1997).  
[LOP02] J. López, O. F. de Lima, P. N. Lisboa-Filho and F. M. Araujo-Moreira, *Phys. Rev. B* **66**, 214402 (2002).  
[LUO02] N. H. Luong, N. Chau, P. M. Huong, D. L. Minh, N. N. Chau, B. T. Cong, M. Kurisu, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 760 (2002).  
[LUO06] X. G. Luo, X. Li, G.Y. Wang, G. Wu, X. H. Chen, *J. Solid State Chem.* **179**, 2174 (2006).

### M

- [MAN04] F.Casanova, A. Labarta, X. Batlle, E. Vives, J. Marcos, L. Mañosa, and A. Planes, *Eur. Phys. J. B* **40**, 427 (2004).  
[MAN08] L. Mañosa, X. Moya, A. Planes, O. Gutfleisch, J. Lyubina, M. Barrio, J. L. Tamarit, S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012515 (2008).  
[MAR79] D. L. Martin, *Phys. Rev. B* **20**, 368 (1979).  
[MAR80] D. L. Martin, *Phys. Rev. B* **21**, 1902 (1980).  
[MAR97] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).  
[MAR99] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).  
[MAR01] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, C. Autret, B. Raveau, D. I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **63**, 174402 (2001).  
[MAR07] N. Marcano, J. C. Gómez Sal, J. I. Espeso, L. Fernández Barquín, and C. Paulsen, *Phys. Rev. B* **76**, 224419 (2007).  
[MAR11] M. Maryško, Z. Jiráček, K. Knížek, P. Novák, J. Hejtmánek, T. Naito, H. Sasaki, and H. Fujishiro, *J. Appl. Phys.* **109**, 07E127 (2011).  
[MEN62] N. Menyuk, K. Dwight, D. Lyons, and T. A. Kaplan, *Phys. Rev.* **127**, 1983 (1962).  
[MER10] M. Merz, P. Nagel, C. Pinta, A. Samartsev, H. v. Löhneysen, M. Wissinger, S. Uebe, A. Assmann, D. Fuchs, and S. Schuppler, *Phys. Rev. B* **82**, 174416 (2010).  
[MIC92] R. D. McMichael, R. D. Schull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett and R. E. Waston, *J. Mag. Mag. Mat.* **111**, 29 (1992).  
[MOR61] V. L. Moruzzi, *J Appl. Phys.* **32**, 59S (1961).  
[MOR96] D. T. Morellia, A. M. Mance, J. V. Mantese and A. L. Micheli, *J. Appl. Phys.* **79**, 373 (1996)  
[MOR09] Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake, M. Fukuhara, H. Kimura, A. Inoue, *Cryogenics* **49**, 185 (2009).  
[MOS08] D. H. Mosca, F. Vidal and V. H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 125503 (2008).

## Bibliographie

[MOY07] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, J. Mag. Mag. Mat **316**, e572 (2007).

[MUK96] S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar and P. A. Joy, Phys. Rev. B **54**, 9267 (1996).

[MUK09] T. Mukherjee, S. Sahoo, R. Skomski, D. J. Sellmyer, and Ch. Binek, Phys. Rev. B **79**, 144406 (2009).

[MYD93] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, Washington DC, 1993).

### N

[NAI10] T. Naito, H. Sasaki, H. Fujishiro, J. Phys. Soc. Jap. **79**, 034710 (2010).

[NAK02] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jap. **71**, 2843 (2002).

[NAK03] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, K. Ohoyama, Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jap. **72**, 3237 (2003).

[NAK04] T. Nakajima, H. Kageyama, Y. Ueda, J. Mag. Mag. Mat. **272**, 405 (2004).

[NAK04b] T. Nakajima, H. Yoshizawa and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) pp. 2283-2291

[NAK99] S. Nakamura, Y. Tadokoro, Y. J. Shan, T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jap. **68**, 1485 (1999).

[NAY09] A. K. Nayak, K. G. Suresh, A. K. Nigam, A. A. Coelho, and S. Gama, J. Appl. Phys. **106**, 053901 (2009).

[NAY10] A. K. Nayak, K. G. Suresh, and A. K. Nigam, Appl. Phys. Lett. **96**, 112503 (2010).

[NIE71] O. V. Nielsen, J. de Physique Colloques **32**, C1-51 (1971).

[NIE76] O. V. Nielsen, L.W. Roeland, J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 1307 (1976).

### O

[OKI09] Y. Okimoto, X. Peng, M. Tamura, T. Morita, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Todoroki, T. Kyomen, and M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **103**, 027402 (2009).

[OUM10] M. Oumezzine, S. Zemni, O. Peña, J. All. and Comp. **508**, 292 (2010).

[OTE07] M. Otero-Leal, F. Rivadulla, and J. Rivas, Phys. Rev. B **76**, 174413 (2007).

[OLI08] N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, Phys. Rev. B **77**, 214439 (2008).

[OLI10] N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, Phys. Reports **489**, 89 (2010)

### P

[PAD06] P. Padhan, W. Prellier, R. C. Budhani, Appl. Phys. Lett. **88**, 192509 (2006).

[PAS05] M. Pasquale, C. P. Sasso, L. H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, and D. Schlagel, Phys. Rev. B **72**, 094435 (2005).

[PAR99] J.-G. Park, M. S. Kim, H. -C. Ri, K. H. Kim, T. W. Noh, S. W. Cheong, Phys. Rev. B **60**, 14804 (1999).

[PEC97] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).

[PEC99b] V. K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. **86**, 565 (1999).

[PEC01] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).

[PEC01b] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., J. Appl. Phys. **90**, 4614 (2001).

[PEC06b] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., Int. Jour. Refrigeration **29**, 1239 (2006).

[PER07] C. Perca, Thèse de l'université Paris XI, « Structure cristalline et magnétique de pérovskite  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  où  $\delta=0-0.5$  » (2007).

[PER08] A.M. Pereira, J.C.R.E. Oliveira, J.C. Soares, J. Ventura, J.B. Sousa, J.P. Araújo, J. Non-Cryst. Solids **354**, 5295 (2008).

[PHA05] M. H. Phan, S. C. Yu and N. H. Hur, Appl. Phys. Lett. **86**, 072504 (2005).

[PHA05b] M.H. Phan, H. X. Peng, S.-C. Yu, J. of Appl. Phys. **97**, 10M306 (2005).

[PHA07] M.H. Phan and S.C. Yu, J. Magn. Magn. Mater. **308**, 325 (2007).

[PRO04] V. Provenzano, A. J. Shapiro and R. D. Shull, Nature **42**, 853 (2004).

### R

[RAN00] P. J. von Ranke, A.L. Lima, E.P. Nobrega, X.A. da Silva, A.P. Guimarães, I.S. Oliveira, Phys. Rev. B **63**, 024422 (2000).

[RAN05] P. J. von Ranke, N. A. Oliveira, C. Mello, A. Magnus, G. Carvalho, S. Gama, Phys. Rev. B **71**, 054410 (2005).

[RAN07] P. J. von Ranke, N. A. Oliveira, D. C. Garcia, V. S. R. de Sousa, V. A. de Souza, A. Magnus, G. Carvalho, S. Gama, and M. S. Reis, Phys. Rev. B **75**, 184420 (2007).

[RAN08] P. J. von Ranke, N. A. Oliveira, E. J. R. Plaza, V. S. R. de Sousa, B. P. Alho, A. Magnus, G. Carvalho, S. Gama, and M. S. Reis, J. of Appl. Phys. **104**, 093906 (2008).

[REC09] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, S. Alàrcos, V. A. Chernenko, and M. Ohtsuka, Appl. Phys. Lett., **95**, 141908 (2009).

[REC10] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, S. Kustov, and E. Cesari, J. Appl. Phys. **107**, 053501 (2010).

[RIC04] M.-A. Richard, A. M. Rowe, R. Chahine, J. Appl. Phys. **95**, 2145 (2004).

[ROB85] R. A. Robie and B. S. Hemingway, J. Chem. Thermodyn. **17**, 165 (1985)

[ROD96] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **54**, R15622 (1996).

**S**

- [SAK09] H. Sakai, Y. Taguchi, Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 113708 (2009).  
 [SAN01] P. Sande, L. E. Hueso, D. R. Miguéns, J. Rivas, F. Rivadulla and M. A. Lopez-Quintela, Appl. Phys. Lett. **79**, 2040 (2001).  
 [SAN06] K. G. Sandeman, R. Daou, S. Özcan, J. H. Durrell, N. D. Mathur, and D. J. Fray, Phys. Rev. B **74**, 224436 (2006).  
 [SAI05] T. Saitoh, Y. Yamashita, N. Todoroki, T. Kyômen, M. Itoh, M. Higashiguchi, M. Nakatake, K. Shimada, J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. **144**, 893 (2005).  
 [SAR08] P. Sarkar, P. Mandal and P. Choudhury, Appl. Phys. Lett. **92**, 182506 (2006).  
 [SCH95] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336(1995).  
 [SHA09] P. J. Shamberger and F. S. Ohuchi, Phys. Rev. B **79**,144407 (2009).  
 [SOU85] J. Souletie, J. L. Tholence, Phys. Rev. B **32**, 516 (1985).  
 [SRI83] G. Srinivasan and M. S. Seehra, Phys. Rev. B **28**, 1 (1983).  
 [SUN97] A. Sundaresan, A. Maignan, and B. Raveau, Phys. Rev. B **55**, 5596 (1997).  
 [SUN00] J. R. Sun, F. X. Hu, and B. G. Shen, Phys. Rev. Lett. **85**, 4191 (2000).  
 [SUZ08] T. Suzuki and T. Katsufuji, Phys. Rev. B. **77**, 220402(R) (2008).  
 [SUZ10] H. Suzuki, A. Inaba, C. Meingast, Cryogenics, **50**, 693 (2010).  
 [SZY06] R. Szymczak, M. Baran, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, M. Gutowska, A. Szewczyk, and H. Szymczak, Phys. Rev. B **73**, 094425 (2006).  
 [SZY08] H. Szymczak, R. Szymczak, Materials Science-Poland **26**, 807 (2008).

**T**

- [TAC07] R. Tackett, G. Lawes, B. C. Melot, M. Grossman, E. S. Toberer, and R. Seshadri, Phys. Rev. B **76**, 024409 (2007).  
 [TAD98] Y. Tadokoro, Y. J. Shan, T. Nakamura, and S. Nakamura, Solid State Ionics **108**, 261 (1998).  
 [TER00] T. Terai, T. Sasaki, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, H. Kitagawa, K. Kindo, M. Honda, Phys. Rev. B **61**, 3488 (2000).  
 [THO11] S. Thota, F. Guillou, V. Hardy, A. Whal, W. Prellier, J. Kumar, J. Appl. Phys. **109**, 053902 (2011).  
 [TIS03] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*. (Institute of Physics, Bristol, Philadelphia, 2003), et références à l'intérieur.  
 [TOC09] L. Tocado, E. Palacios, R. Burriel, J. Appl. Phys. **105**, 093918 (2009).  
 [TOK06] Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).  
 [TOM04] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys Rev. B **70**,014432 (2004).  
 [TON09] P. Tong, Y. Wu, B. Kim, D. Kwon, J. M. S. Park, B. G. Kim, J. Phys. Soc. Jpn **78**,034702 (2009).  
 [TOU01] O. Toutlemonde, N. N'Guyen, F. Studer and A. Traverse, J. of Sol. State Chem. **158**, 208 (2001).  
 [TSU02] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh, P. Ganguly, M. Oguni, Y. Shimojo, Y. Morii, and Y. Ishii, Phys. Rev. B **66**, 052418 (2002).  
 [TSU04] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh, M. Oguni, Phys. Rev. B **69**, 144406 (2004).  
 [TRU05] S. V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M. V. Bushinsky, V. V. Fedotova, I. O. Troyanchuk, A. V. Trukhanov, V. A. Ryzhov, H. Szymczak, R. Szymczak and M. Baran, J. Phys. :Condens. Matter **17**, 6495 (2005).

**V**

- [VAS10] A. N. Vasiliev, O. Heczko, O. S. Volkova, T. N. Vasilchikova, T. N. Voloshok, K. V. Klimov, W. Ito, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa and S. Fähler, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 055004 (2010).  
 [VLE47] J. H. Van Vleck, Annales de l'I.H.P. **10**, n°2, 57 (1947).  
 [VOK06] A. P. Vokhmyanin, S. Lee, K. H. Jang, A. A. Podlesnyak, L. Keller, K. Prokeš, V. V. Sikolenko, J. G. Park, Y. N. Skryabin, and A. N. Pirogov, J. Mag. Mag. Mater. **300**, e411 (2006).

**W**

- [WAD99] H. Wada, S. Tomekawa, M. Shiga, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 689 (1999).  
 [WAD99b] H. Wada, S. Tomekawa, M. Shiga, Cryogenics **39**, 915 (1999).  
 [WAD01] H. Wada and Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).  
 [WAN02] Z. M. Wang, T. Tang, Y. P. Wang, S. Zhang, Y. W. Du, J. Magn. Magn. Mater. **246**,254 (2002).  
 [WAN07] J. Z. Wang, J. R. Sun, G. J. Liu, Y. W. Xie, D. J. Wang, T. Y. Zhao, B. G. Shen, X. G. Li, Phys. Rev. B **76**, 104428 (2007).  
 [WEN76] L. E. Wenger and P. H. Keesom, Phys. Rev. B **13**, 4053 (1976).  
 [WEN09] M. Wencka, S. Vrtnik, M. Jagodič, Z. Jagličić, S. Turczynski, D. A. Pawlak, and J. Dolinšek, Phys. Rev. B **80**, 224410 (2009).  
 [WOO85] M.E. Wood, W. H. Potter, Cryogenics **25**, 667 (1985).  
 [WU03] J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).  
 [WU09] J. Wu, J. of Alloys and Comp. **476**, 859 (2009).

**X**

- [XU02] Y. Xu, M. Meier, P. Das, M. R. Koblischka and U. Hartmann, Cryst. Eng. **5**, 383 (2002).

**Y**

- [YAF52] Y. Yafet and C. Kittel, Phys. Rev. **87**, 290 (1952).  
[YAM06] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **96**, 207204 (2006).  
[YAM11] Y. Yamato, M. Matsukawa, T. Inomata, S. Kobayashi, R. Suryanarayanan, S. Nimori, K. Koyama, and N. Kobayashi, Cond. Mat. **1006**, 1459 v2.  
[YAS07] T. Yasuda, T. Kanomata, T. Saito, H. Yosida, H. Nishihara, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, J. Mag. Mag. Mat. **310**, 2770 (2007).  
[YAS07b] Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Soda, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 034706 (2007).  
[YU06] M. H. Yu, L.H. Lewis, A. R. Moodenbaugh, J. Magn. Magn. Mater. **299**, 317 (2006).  
[YU10] B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, A. Kitanovski, Int. Jour. Refrigeration **33** 1029 (2010).

**Z**

- [ZEM09] S. Zemni, M. Baazaoui, J. Dhahri, H. Vincent, M. Oumezzine, Mat. Lett. **63**, 489 (2009).  
[ZIE10] M. Ziese, I. Vrejoiu, E. Pippel, P. Esquinazi, D. Hesse, C. Etz, J. Henk, A. Ernst, I.V. Maznichenko, W. Hergert, and I. Mertig, Phys. Rev. Lett. **104**, 167203 (2010).  
[ZHA07] X. Zhang, B. Zhang, S. Yu, Z. Liu, W. Xu, G. Liu, J. Chen, Z. Cao, and G. Wu, Phys. Rev. B **76**, 132403 (2007).  
[ZHA08] X. Y. Zhang, Y. Chen, Z.-Y. Li, J. Alloys Comp. **459**, 51 (2008).  
[ZHO97] W. Zhong, W. Chen, W. Ding, N. Zhang, Y. Du and Q. Yan, Solid State Com. **106**,55 (1998).  
[ZHO99] W. Zhong, W. Chen, W. Ding, N. Zhang, A. Hu, Y. W. Du and Q. Yan, J. Mag. Mag. Mat. **195**, 112 (1999).  
[ZHO07] H. D. Zhou, J. Lu, and C. R. Wiebe, Phys. Rev. B **76**, 174403 (2007).  
[ZIE10] M. Ziese, I. Vrejoiu, E. Pippel, P. Esquinazi, D. Hesse, C. Etz, J. Henk, A. Ernst, I.V. Maznichenko, W. Hergert, I. Mertig, Phys. Rev. Lett., **104**, 167203 (2010).  
[ZIM98] C. Zimm, A. Jastrab, V. K. Pecharsky, K. Jr. Gschneidner, M. Osborne, I. Anderson, Adv. Cryog. Eng. **43**, 1759 (1998).  
[ZVE10] V. I. Zverev, A. M. Tishin, M. D. Kuz'min, J. Appl. Phys. **107**, 043907(2010).  
[ZVY02] S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, W. Moulton, L.-C. Brunel, A. Angerhofer, and J. E. Crow, Phys. Rev. B **66**, 064424 (2002).



## Différents matériaux à effet magnétocalorique : Aspects fondamentaux et applicatifs

Cette thèse est consacrée à l'étude de différents matériaux –en priorité des oxydes- pour la réfrigération magnétique (RM). Les travaux se sont articulés autour de quatre axes : (1) la recherche de matériaux à fort effet magnétocalorique (EMC), (2) la physique de l'EMC et ses caractérisations, (3) la production de matériau pour des tests directs à l'ambiante, et (4) quelques prolongements hors du cadre de la RM.

(1) La mise en ordre du site A des manganites ( $R_{1-x}AE_xMnO_3$ ) ou leur utilisation dans des super-réseaux se sont révélées être de nouveaux modes d'ajustement de l'EMC autour de la température ambiante. Autour d'une transition de premier ordre (TPO), il a été observé un EMC intense dans  $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$ . Des EMC significatifs ont aussi été mesurés autour d'une transition ferrimagnétique dans  $Mn_3O_4$ , ou autour d'une transition inédite de spin et de valence dans  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$ . L'existence d'un EMC géant a été confirmée dans  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  par mesures de capacité calorifique.

(2) Des questions sur la détermination de l'EMC par les méthodes magnétiques mais aussi calorimétriques ont fait l'objet d'études détaillées, en particulier dans le cas des TPO impliquant des phénomènes de séparation de phases et d'histoire magnéto-thermique.

(3) Deux systèmes  $La_{1-x}K_xMnO_3$  et  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$  ont été étudiés pour des applications à l'ambiante. Des premiers résultats sont rapportés sur un régénérateur en plaques de  $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ .

(4) Des phénomènes spécifiques dans  $Mn_3O_4$  (nouvelle transition en dessous de  $T_C$ ), dans  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$  (transition couplée de valence et de spin) ou dans  $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$  (état verre de spin) ont fait l'objet d'études complémentaires.

## Magnetocaloric effect in different materials: fundamental and applied aspects

This thesis reports on the study of several materials –mainly oxides– with the aim of applications in magnetic refrigeration (MR). Four main aspects were addressed: (1) Research of materials with high magnetocaloric effect (MCE), (2) MCE physics and its experimental characterizations, (3) production of material for direct tests in a MR device at room temperature, and (4) additional studies beyond the scope of MR.

(1) The A-site ordering in manganites ( $R_{1-x}AE_xMnO_3$ ) or their incorporation in super-lattices were found to be new ways to adjust the MCE around room temperature. As an example of a first-order transition (FOT), we investigated the case of  $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$  which led to an intense MCE, as expected. Significant MCEs were also measured around the second-order ferrimagnetic transition in  $Mn_3O_4$ , and around a spin and valence states transition in  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$ . The existence of giant MCE was confirmed in the Heusler alloy  $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$  by heat capacity measurements.

(2) Some controversies about the MCE determination by magnetic and calorimetric methods were addressed in detail. Special attention was paid to the case of FOTs when they exhibit phenomena such as phase separation and/or magneto-thermal history.

(3) Two systems ( $La_{1-x}K_xMnO_3$  and  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) were investigated for applications at room temperature. Preliminary results are reported on a regenerator constituted of  $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$  plates.

(4) Peculiar phenomena encountered in  $Mn_3O_4$  (a new transition below  $T_C$ ), in  $Pr_{0.49}Sm_{0.21}Ca_{0.3}CoO_3$  (a coupling between valence and spin states transitions) or  $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$  (spin-glass state) were the subject of dedicated studies.

**Mots-Clés** : Réfrigération et appareils frigorifiques, Effet magnétocalorique, Transitions de phases, Magnétisme, Chaleur spécifique, Spectrométrie XANES, Manganites, Oxydes de cobalt.

**Dscipline** : Milieux denses, matériaux et composants

**Laboratoire** : CRISMAT, 6 Bd du M<sup>al</sup> Juin, F-14050 Caen Cedex 4, FRANCE