HAL
open science

Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnetocalorique .

Rafik M'Nassri

▶ To cite this version:

Rafik M'Nassri. Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnetocalorique .. Matériaux. Université de Grenoble; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2013. Français. NNT : 2013GRENY076 . tel-01560653

HAL Id: tel-01560653
https://theses.hal.science/tel-01560653v1

Submitted on 11 Jul 2017

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE SFAX &
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

préparée dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université De Grenoble_France et l'Université De Sfax_Tunisie

Spécialité : **PHYSIQUE DES MATERIAUX**

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 -7 août 2006

Présentée par

Rafik M'NASSRI

Thèse dirigée par : **Abdelwahab CHEIKHROUHOU**

et **Nassira BOUDJADA**

préparée au sein des Laboratoires **: Laboratoire de Physique de Matériaux et l'Institut Néel, département Matière Condensée Matériaux et Fonction**

dans **L'Ecole Doctorale Sciences Fondamentales de la Faculté des Sciences** de Sfax et **l'École Doctorale de Physique** de Grenoble

Elaboration et Caractérisations Physiques des Manganites à Effet Magnétocalorique

Thèse soutenue publiquement le **« 26 Juin 2013»**,
devant le jury composé de :

Mr Bernard BARBARA
Directeur de recherche, CNRS Grenoble (France), (Examinateur)
Mme Wissem CHEIKHROUHOU-KOUBAA
Maître de Conférences, Université de Sfax (Tunisie), (Examinateur)
Mme Souad AMMAR
Professeur, Université de Paris 7 (France), (Rapporteur)
Mr Mohamed OMEZZINE
Professeur, Université de Monastir (Tunisie), (Rapporteur)
Mme Nassira BOUDJADA
Maître de Conférences, Université Joseph Fourier (France), (Directeur)
Mr Abdelwaheb CHEIKHROUHOU
Professeur, Université de Sfax (Tunisie), (Directeur)

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

Le fruit de ce travail de recherche n'aurait pu aboutir si, sur ma route, je n'avais pas rencontré bon nombre de personnes qui m'ont parfois accompagné, parfois arrêté et parfois relancé.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique des Matériaux à la Faculté des Sciences de Sfax et au département Matière Condensé Matériaux et Fonction à l'Institut Néel de Grenoble.

Ce travail a été dirigé par Mr Abdelwaheb CHIEKHROUHOU, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax et Mme Nassira BOUDJADA, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourrier de Grenoble. Je tiens à les remercier tout spécialement pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant ce sujet de recherche et pour les précieux conseils. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance pour leur soutien.

Je remercie sincèrement Mme Souad AMMAR Professeur à Université Paris Diderot - Paris 7 et Mr Mohamed OMEZZINE Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, 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 Wissem CHEIKHROUHOU-KOUBAA Maître de à la Faculté des Sciences de Sfax et Mr Bernard BARBARA directeur de recherche à l'institut Néel pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Alain IBANEZ, directeur du département Matière Condensé Matériaux et Fonction à l'Institut Néel pour m'avoir accueilli.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à chaque membre des deux laboratoires, tunisien et français en particulier, Fadhel SAADAOUI, Ahmed SELMI, Yassine REGAIEG, Safa OTHMANI, Mme Wahiba BOUJELBEN , Akrem KRICHEN et tous les membres du Labo LPM et à tous les ingénieurs de l'Institut NEEL qui m'ont beaucoup aidé dans les mesures, j'en cite : Didier, Olivier, Sylvain et Jacques MARCUS. Mes remerciements à mon ami Léopold DIOP.

Merci à Kamel MNASRI, Dalila MNASRI, Wissal SAKKA, Abdelkader OUNI, Yves WABENE, Moez FARHANI, Abdelkader KAHOULI, Mohamed Ali EDDALI et Anwer SADEK pour leurs aides précieuses.

Merci à mes chefs à E2S (Engineering and Supervision Society) Amine et Rafik OMRI.

Je voudrais aussi remercier mes amis Mohamed Taib NCIRI, Mohamed ALI, Haithem RAHMOUNI, Manaa BARHOUMI, Wadii ISSAOUI, Anis NEFZI, Jihed MAYOUFI, Noureddine KAISSI, Ahmed SAADLI, Ali MLEIKI, Imed MESSAOUI, Imed Rebai, … les fidèles de la pause café.

Je remercie également toute ma famille, mes parents qui m'ont certainement donnée le goût de la connaissance, mes frères et mes sœurs qui sont des exemples que j'ai grand-peine à égaler.

A toi Maman
Je dédie ce travail….

Aux personnes qui m'ont
parfois accompagné,
parfois arrêté
et parfois relancé :

La lettre d'Abraham Lincoln au professeur de son fils

Il aura à apprendre, je sais, que les hommes ne sont pas tous justes, ne sont pas tous sincères. Mais enseignez-lui aussi que pour chaque canaille il y a un héros; que pour chaque politicien égoïste, il y a un dirigeant dévoué... Enseignez-lui que pour chaque ennemi il y a un ami.
Cela prendra du temps, je sais, enseignez-lui, si vous pouvez, qu'un dollar gagné a bien plus de valeur que cinq dollar trouvés.
Apprenez-lui à savoir perdre mais également à apprécier une victoire.
Éloignez-le de l'envie, si vous pouvez, enseignez-lui le secret d'un rire apaisé. Qu'il apprenne de bonne heure que les tyrans sont les plus faciles à flatter...
Enseignez-lui, si vous pouvez, les merveilles des livres... Mais laissez-lui un peu de temps libre pour considérer le mystère éternel des oiseaux dans le ciel, des abeilles au soleil et des fleurs au flanc d'un coteau vert.
À l'école, enseignez-lui qu'il est bien plus honorable d'échouer que de tricher...
Apprenez-lui à avoir foi en ses propres idées, même si tout le monde lui dit qu'elles sont erronées...
Apprenez lui à être doux avec les doux, et dur avec les durs.
Essayez de donner à mon fils la force de ne pas suivre la foule quand tout le monde se laisse entraîner...
Apprenez-lui à écouter tous les hommes... mais apprenez-lui aussi à filtrer tout ce qu'il entend à travers l'écran de la vérité, et à n'en retenir que ce qui est bon
Apprenez-lui si vous pouvez, à rire quand il est triste...
Apprenez-lui qu'il n'est aucune honte à pleurer,
Apprenez-lui à se moquer des cyniques et à prendre garde devant une douceur excessive...
Apprenez-lui à vendre ses muscles et son cerveau au plus haut prix, mais à ne jamais fixer un prix à son cœur et à son âme.
Apprenez-lui à fermer les oreilles devant la foule qui hurle et à se tenir droit et combattre s'il pense avoir raison.
Traitez-le doucement, mais ne le dorlotez pas... parce que seule l'épreuve du feu forme un bon acier.
Qu'il ait le courage d'être impatient et la patience d'être courageux.
Apprenez-lui toujours à avoir une immense confiance en lui même, parce que dès lors, il aura une immense confiance envers l'Humanité.
C'est une grande exigence, mais voyez ce que vous pouvez faire... Il est un si bon garçon, mon fils!

Abraham Lincoln

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre 1 : Généralités

I. Introduction....8
II. Substances magnétiques....8
1. Substances diamagnétiques....9
2. Substances paramagnétiques....9
3. Substances ferromagnétiques....9
4. Substances antiferromagnétiques....10
5. Substances ferrimagnétiques....11
III. Détermination de la température de Curie dans les matériaux ferromagnétiques....12
1. Méthode du point d'inflexion....13
2. Méthode d'Arrott....14
3. Méthode de l'effet magnétocalorique....15
IV. Les manganites à structure pérovskite....15
1. Structure cristalline....17
2. Manganites déformées....18
3. Maille orthorhombique....18
4. Effet de la taille des ions....19
5. Champ cristallin :....21
a. Définition :....21
b. Effet du champ cristallin....21
6. La règle de Hund....23
7. L'effet Jahn-Teller....23
8. Le modèle de double échange (DE)....24
9. Le modèle super-échange....25
10. Diagramme de phase....26
V. Paramètres influençant les propriétés physiques des Manganites :....29
1. Influence du taux de substitution....29
2. Influence du rayon ionique des cations du site A....29
3. Effet du désordre....30

4. Influence du rayon ionique des cations en site B 31
5. Les composés lacunaires 31
VI. Effet magnétocalorique 32
1. Equations thermodynamiques 36
2. Méthodes de caractérisation de l'EMC 37
a. Mesures directes 37
b. Mesures calorimétriques 38
c. Mesures magnétiques 39
d. Application de l'EMC à la production du froid 40
e. Critères de sélection 40
VII. Conclusion 43
Références

Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

I. Introduction 46
II. État de l'art de la synthèse des pérovskites de manganèse 46
1. Elaboration des échantillons 47
2. Matières premières 47
3. Mélange - Broyage 48
4. Chamottage ou calcination 48
5. Broyage de la chamotte 49
6. Mise en forme et frittage 50
III. Caractérisation des solides 51
1. Analyse de la structure cristalline 51
a. Diffraction des Rayons X 51
b. Le diffractomètre θ-2θ 52
c. Principe 53
d. Exploitation des résultats 55
e. Affinement de la structure par la méthode Rietveld 55
i. Principe: 56
ii. Les facteurs de désaccord ou résidus de l'affinement Rietveld 58
2. Caractérisations magnétiques 59
a. Magnétométrie à extraction 59
b. Mesure 60

IV. Critères de modification des conditions de synthèse 61

V. Conclusion 62

Références

Chapitre 3 : Etude des propriétés physiques et magnétocalorique dans les manganites $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$

I. Introduction..... 64

II. Elaboration des échantillons 64

III. Caractérisation structurale 66

IV. Etudes magnétiques 72

1. Etude des propriétés magnétiques en champ appliqué faible 72

2. Etude des propriétés magnétiques sous champ magnétique appliqué..... 77

V. Effet magnétocalorique :..... 81

VI. Conclusion :..... 90

Références

Chapitre 4 : Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des manganites $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$

I. Introduction..... 90

II. Erbium comme élément de substitution..... 90

III. Elaboration des échantillons 91

IV. Caractérisation structurale 92

V. Caractérisations magnétiques 99

1. Etude des propriétés magnétiques en champ appliqué faible 99

2. Etude des propriétés magnétiques sous champ magnétique appliqué 106

VI. Effet magnétocalorique :..... 110

VII. Conclusion..... 120

Références

Chapitre 5 :

Partie 1: Synthèse et Caractérisation physiques des manganites lacunaires de formule générale $La_{0,6}Sr_{0,2}\,Ba_{0,2-x}\square xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$)

I. Introduction..... 124

II. Elaboration des échantillons : 125

III. Caractérisation structurale 125

IV. Caractérisations magnétiques 133

1. Etude des propriétés magnétiques en champ appliqué faible 133
2. Etude des propriétés magnétiques sous champ magnétique appliqué 137
V. Mesures de l'entropie magnétique 139
VI. Analyse de Landau – Nature de transition et détermination de l'entropie magnétique : 147
VII. Conclusion 151

Partie 2: Synthèse et Caractérisation Magnétique et magnétocalorique des composites à base de manganites

I. Introduction 152
II. Composites : 152
III. Synthèse : 153
IV. Courbes d'aimantation en fonction de la température : 154
V. Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué 155
VI. Effet magnétocalorique dans les composites 156
VII. Conclusion 159

Références

Conclusion générale

Introduction Générale

Les dangers de l'impact des fluides frigorigènes synthétiques sur l'environnement occupent une place centrale sur la scène écologique mondiale. Le réchauffement planétaire par sa complexité et son ampleur, pose plusieurs points d'interrogation sur l'avenir écologique de la terre. Une des solutions proposées pour ralentir ce processus est la diminution de la production des gaz à effet de serre. Tandis que la demande est de plus en plus forte, les domaines du froid et de la climatisation tentent à se renouveler pour répondre aux nouvelles exigences écologiques. De tels développements amèneront à de nouvelles technologies applicables aux usages domestiques et industriels des microtechnologies, systèmes CVC, réfrigérateurs, pompes à chaleur et touchant les industries automobiles, ferroviaires, aéronautiques et aérospatiales. Le refroidissement par effet magnétocalorique (MCE) est une solution possible et devient une tentative prometteuse. La réfrigération magnétique est une technologie qui repose sur l'effet magnétocalorique, de manière analogue à la compressibilité du réfrigérant pour la réfrigération à gaz.

L'effet magnétocalorique étant présent dans toutes les substances magnétiques, cela donne un grand champ d'activité de recherche pour trouver des matériaux actifs adaptés à chaque utilité. Le gadolinium constitue le matériau de référence pour le froid magnétique à température ambiante. Cet élément présente aussi l'avantage d'être un composé facile à obtenir grâce à sa pureté. Il trouve son essor technologique grâce à la facilité de mise en œuvre traduite par sa grande ductilité et malléabilité. C'est pour cela qu'il est utilisé dans la plupart des dispositifs actuels de réfrigération magnétique à température ambiante. Cependant, son prix prohibitif (jusqu'à 3500 €/kg) et ses réserves limitées l'écartent des matériaux magnétoréfrigérants possibles pour des applications grand public. Il est donc important de trouver un autre matériau magnétocalorique. Les manganites constituent une alternative énergétiquement propre pour remédier à ce problème et peuvent être des matériaux potentiels pour la réfrigération magnétique.

Les manganites ont fait l'objet d'intenses recherches au cours des dernières années. Si les raisons d'un tel engouement sont multiples, la cause principale est la découverte de magnétorésistance colossale dans ces systèmes. Récemment, un large effet magnétocalorique a été observé et étudié dans les manganites. Cet effet correspond à une variation de l'entropie magnétique ΔS sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, il est à la base de la nouvelle technologie des réfrigérateurs magnétiques. Ces manganites ont la propriété de s'élever en température lorsqu'elles sont soumis à un champ magnétique, et se refroidissent avec un abaissement de température égal à ce même ΔT lorsque ce champ est annulé. L'absorption et l'élimination de la chaleur se fait par le processus aimantation/désaimantation adiabatique du matériau réfrigérant.

La chimie combinatoire a permis de synthétiser une famille vaste de manganites, dont les membres possèdent des propriétés variées. Cette richesse de caractères est le résultat d'une forte corrélation entre les électrons par la présence de plusieurs interactions en compétition et de l'interdépendance entre les propriétés de transport et les ordres magnétiques, de charge et d'orbitales qui apparaissent dans les différentes régions de leurs diagrammes de phases souvent complexes. Cette compétition est également la source de propriétés inhabituelles telles que la magnétorésistance colossale et les phénomènes de séparation de phase électronique ainsi que l'effet magnétocalorique. En se référant au modèle de Double Échange, proposé par Zener, Anderson et ultérieurement De Gennes, l'amplitude de saut des porteurs de charge est fortement accrue quand leurs spins, alignés aux spins localisés des ions manganèses par la règle de Hund, sont couplés ferromagnétiquement. En effet, dans le cas des manganites l'établissement du ferromagnétisme s'accompagne le plus souvent d'une transition isolant - métal.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude des propriétés physiques et plus particulièrement des propriétés magnétocaloriques de nouveaux manganites en vue de leur application dans le domaine du froid magnétique. Le manuscrit se compose comme suit :

Dans le chapitre 1 nous commençons par une présentation des comportements magnétiques qui peuvent être rencontrés dans les manganites et par présenter la structure cristalline de ces composés ainsi que les différents paramètres agissants sur les propriétés physiques de ces matériaux. Nous présentons par la suite la définition de l'effet magnétocalorique (EMC) et les principes de base de la réfrigération magnétique.

Dans le chapitre 2, nous décrivons les différentes méthodes expérimentales et les techniques d'analyses utilisées dans cette étude : le procédé d'élaboration, la diffraction X, la méthode d'affinement Rietveld et les mesures magnétiques.

Dans le chapitre 3, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et surtout magnétocaloriques des manganites de composé mère $Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ et de formule $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ (x = 0,00 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,2).

Nous analysons dans le chapitre 4 les caractéristiques structurales des composés appartenant à la famille $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$). L'effet de la substitution du praséodyme par l'erbium sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques a été étudié.

Finalement, dans le chapitre 5 nous nous intéressons principalement dans une première partie à l'étude de l'effet de la lacune dans la série $La_{0,6}\ Sr_{0,2}\ Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Les propriétés structurales magnétiques et magnétocaloriques sont étudiées par les mesures magnétiques et analysées par la méthode de Landau. Ensuite et dans une deuxième partie, nous proposons une série de matériaux composites basé sur le composé mère et le Co_2O_3 dans le but d'élargir la gamme de réfrigération pour les applications au voisinage de l'ambiante. Des mesures magnétiques ont été effectuées sur ces matériaux afin d'évaluer les propriétés magnétocaloriques dans ces composites.

"It is a capital mistake to theorize before one has data.
Insensibly one begins to twist facts to suit theories,
instead of theories to suit facts."
Arthur Conan Doyle , A Scandal in Bohemia

1

Généralités

I. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons par une présentation des comportements magnétiques qui peuvent être rencontrés dans les manganites à valence mixte et par rappeler la structure cristalline de ces composés ainsi que les différents paramètres agissants sur leurs propriétés physiques. Par la suite nous présentons la définition de l'effet magnétocalorique (EMC) et les principes de base de la réfrigération magnétique.

II. Substances magnétiques

Les propriétés magnétiques de la matière découlent directement des atomes et de la nature des interactions s'instaurant au sein de sa structure cristallographique [1]. Les mouvements des charges négatives sur les électrons et des charges positives sur les noyaux sont à l'origine des propriétés magnétiques d'une substance. Le magnétisme engendré par les noyaux est beaucoup plus faible que celui du aux électrons.

Le spin d'un électron peut être comparé à une petite tige aimantée [2]. De même, le mouvement orbital, qui est une circulation de charge autour du noyau, est analogue à l'aimantation d'un solénoïde. Ainsi l'interaction que fait l'électron ressemblant à un aimant avec un champ magnétique produit une levée de dégénérescence de spin et d'orbitales. En effet, un électron placé dans un champ magnétique, interagit avec les moments magnétiques orbitaux et de spin [2].

Une substance peut avoir, en général, trois types de magnétisme : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme [1]. Ce dernier se manifeste également par plusieurs états ferromagnétiques : le ferromagnétisme proprement dit, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Seul le ferromagnétisme est véritablement associé à des transitions de phases.

1. Substances diamagnétiques

La matière est généralement diamagnétique [3] en raison de l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique qui se comporte comme un circuit électronique induisant un champ magnétique de sens opposé au champ externe appliqué conformément à la loi de Lenz. La susceptibilité magnétique est négative et caractérisé par sa grandeur très faible en valeur absolue. Le diamagnétisme est une caractéristique des atomes de gaz rares. Cette forme de magnétisme peut être observée dans certains composés où les ions possèdent des couches électroniques complètes.

2. Substances paramagnétiques

Les spins des électrons engendrent le paramagnétisme de la matière. Les spins auxquels sont associés des moments magnétiques individuels, ont l'aptitude d'être orienté dans une certaine direction mais cette tendance est contrariée par l'agitation thermique. Cette forme de magnétisme est très sensible à la variation de température. La matière paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température selon la loi de Curie : $\chi = \frac{C}{T}$ où C, la constante de Curie. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques.

3. Substances ferromagnétiques

Dans des substances ferromagnétiques, même en l'absence de champ magnétique, on peut avoir un moment magnétique macroscopique c'est-à-dire une aimantation. Ces systèmes

ont une aimantation spontanée, du moins dans certaines conditions de température ; celle-ci a pour origine le couplage des spins qui sont localisés sur différents sites du réseau solide. Le couplage entre la structure cristalline et les spins détermine le type d'état magnétique que l'on observe. Ainsi l'état ferromagnétique correspond à un état où tous les spins sont alignés dans une même direction. A une température relativement élevée, 1'agitation thermique conduit à une susceptibilité semblable à celle d'une substance paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T - T_C}$ où T_C, la température de Curie.

Cependant la susceptibilité magnétique - au lieu d'être infinie à 0 Kelvin comme dans une substance paramagnétique - devient infinie à la température de Curie T_C et ceci est en raison de l'existence des interactions magnétiques. En dessous de cette température, 1'agitation thermique est dominée par les interactions magnétiques et une aimantation spontanée (M_S) apparait en l'absence de champ appliqué. Cette aimantation atteint sa valeur maximale à 0 Kelvin correspondant à l'alignement de tous les moments individuels. Une substance ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimantée malgré 1'existence d'une aimantation spontanée en dessous de T_C. Dans ce cas, son moment magnétique peut être nul et on dit alors que la substance est désaimantée. Ceci est une conséquence du fait que 1'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques spontanément aimantés, appelés domaines de Weiss. D'un domaine à 1'autre l'aimantation spontanée locale varie de sorte que le moment magnétique total de 1'échantillon soit nul. En effet, sous l'application d'un champ magnétique, la répartition des domaines sera modifiée et il en résulte une variation de 1'aimantation appelée courbe de première aimantation. Ainsi, à l'échelle macroscopique, une substance ferromagnétique mise sous 1'action d'un champ magnétique acquiert généralement une forte aimantation qui tendra à saturer sous champs magnétiques suffisamment élevés. Aussi une variation continue du champ appliqué entre deux valeurs extrêmes $\pm\mu_0 H_0$ permet d'enregistrer une variation irréversible de1'aimantation et décrit un cycle d'hystérésis dont la plupart des applications technologiques sont basées sur 1'existence de ce cycle. En fin, La forte aimantation, la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis fait l'essor technologique des substances ferromagnétiques.

4. Substances antiferromagnétiques

Contrairement aux substances ferromagnétiques, un matériau antiferromagnétique possède un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité

est faible et positive. Dans ce cas, la variation thermique de 1'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance polycristalline, trouve son minimum à une température critique dite température de Néel T_N. En dessous de cette température, un tel comportement a pour origine 1'apparition d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques individuels présents dans le matériau sous forme de deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en 1'absence de champ magnétique appliqué, 1'aimantation totale est nulle. Cet arrangement antiparallèle des spins est le résultat d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives). Celles-ci s'opposent à 1'action du champ magnétique appliqué qui renforce le parallélisme des moments magnétiques individuels. La susceptibilité diminue quand la température décroit en dessous de T_N. Cela est expliqué par la diminution de l'impact de 1'agitation thermique sur 1'ordre antiferromagnétique des moments. A haute température, 1'agitation thermique s'oppose à l'établissement de l'ordre antiferromagnétique et l'emporte. Ceci permet d'avoir une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique.

5. Substances ferrimagnétiques

Le ferrimagnétisme est une caractéristique d'une substance de type antiferromagnétique dans laquelle l'arrangement antiparallèle des moments magnétiques individuels présents dans le matériau se manifeste sous forme de deux sous-réseaux d'aimantations de grandeurs différentes. Ceci ne permet pas la compensation exacte de 1'aimantation des deux sous-réseaux. A l'intérieur d'un domaine, les moments de spins des atomes constituants peuvent être opposés ; le moment résultant étant positif, négatif ou nul.

En résumé, nous venons de décrire brièvement quatre comportements non diamagnétiques schématisés dans la figure 1:

- Cas de composés paramagnétiques avec une orientation désordonnée de spins.
- Cas d'un matériau ferromagnétique pour des températures inférieures à T_C, pour lesquelles les spins sont orientés parallèlement.
- Cas d'un matériau antiferromagnétique pour des températures inférieures à T_N avec une orientation antiparallèle des spins.

- Cas d'un matériau ferrimagnétique présentant pour des températures inférieures à T_C une orientation antiparallèle et non compensée des spins.

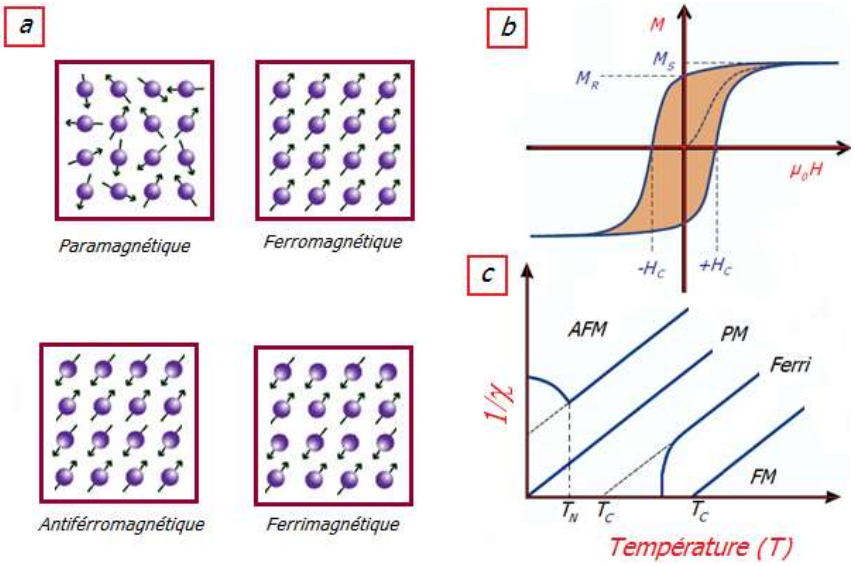


Figure 1: a) Réseaux de spins. b) Courbe de première Aimantation (trait discontinu) Cycle d'hystérésis (trait plein). c) Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour chaque comportement magnétique.

III. Détermination de la température de Curie dans les matériaux ferromagnétiques

La température de Curie d'une substance ferromagnétique correspond à la température à laquelle la longueur de corrélation passe d'une valeur infinie à une valeur finie [3]. Cette temperature correspond à la température au dessous de laquelle l'aimantation spontanée apparaît. Mesurer cette température avec précision est une opération très incommode. En effet, la définition théorique de la température de Curie constitue une problématique pour des échantillons de taille finie. En outre, cette température peut être influencée par plusieurs facteurs (champs magnétiques, effet de taille, contraintes internes, etc.).

Pour les pérovskites, comme l'objectif est de les utiliser pour des applications visées d'avance, la détermination de la température de Curie est indispensable. Comme les températures de transition des pérovskites dépendent de plusieurs facteurs, il est important de tenter de déterminer celles-ci avec précision.

Il existe plusieurs méthodes d'analyse des données expérimentales pour déterminer la température de Curie dans les échantillons massifs dont on a choisi trois :

1. **Méthode du point d'inflexion**

La méthode du point d'inflexion est la méthode la plus utilisée. En effet, sa rapidité et sa simplicité la rendent très avantageuse quand la détermination de la température de Curie n'est pas l'objectif premier d'une étude. Cette méthode consiste à mesurer, sous l'action d'un un champ magnétique suffisant pour éliminer la structure en domaines de l'échantillon, l'aimantation M d'une substance en fonction de la température T. Cette méthode ne nécessite donc qu'une courbe de M en fonction de T, ce qui la rend beaucoup plus rapide que les autres méthodes. Une fois cette courbe est obtenue, la température de Curie est approximée par son point d'inflexion. Un point d'inflexion est un point d'une courbe où la dérivée première atteint un extrema (maximum ou minimum) alors que la dérivée seconde s'annule.

Pour déterminer la T_C, une dérivée numérique de la courbe M (T) doit être obtenue. Pour cette fin, il suffit tout simplement d'approximer la dérivée en chaque point par :

$$\frac{\partial M}{\partial T} \mid_{T=Ti} = \frac{1}{2}\left[\frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} - \frac{M_i - M_{i-1}}{T_i - T_{i-1}}\right]$$

La figure 2 illustre la méthode de détermination de la dérivée numérique de l'aimantation au point i.

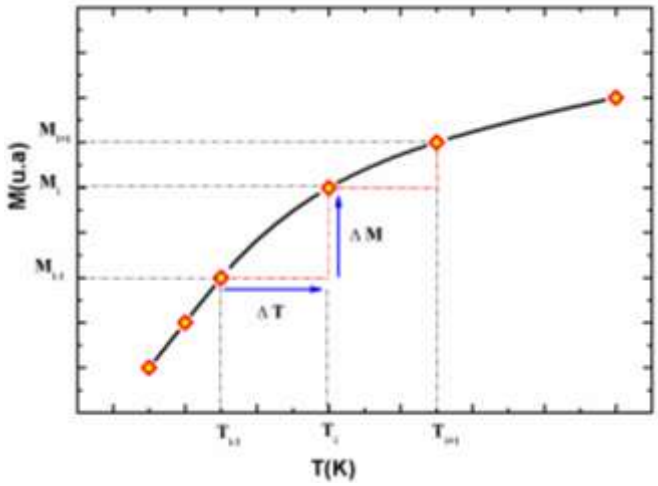


Figure 2: Méthode de calcul de la dérivée au point i.

Ensuite, un lissage de cette courbe autour de son extrema doit être effectué pour obtenir la valeur la plus précise possible. Pour la même fin, on peut aussi lisser la courbe de M(T) directement et de dériver le lissage obtenu. Les lissages consistent en des polynômes de degré 2 ou 3 selon le cas.

Cette méthode est la plus utilisée dans la littérature pour sa simplicité et sa rapidité. Toutefois, elle présente également plusieurs inconvénients. En effet, le choix du champ magnétique appliqué à la substance magnétique peut affecter la valeur de la température de

Curie mesurée. Il est donc essentiel de considérer une incertitude sur T_C tenant compte de cet effet.

2. Méthode d'Arrott

La méthode d'Arrott tente d'exploiter le comportement des isothermes en fonction de $\mu_0 H$ autour du point de Curie et propose une extrapolation pour mieux cerner ce point critique [4]. Selon la théorie du champ moyen, cette méthode est basée sur un raisonnement mathématique permettant d'affirmer qu'à la transition de phase l'aimantation élevée au cube est linéaire par rapport au champ magnétique appliqué. Le critère d'Arrott, stipule que les isothermes ayant un comportement linéaire pour M^3 en fonction de $\mu_0 H$ aux alentours de T_C. La courbe passant par l'origine permet donc de déterminer la température de Curie T_C.

Pour des raisons pratiques de détermination de χ^{-1}, les graphiques utilisés pour la détermination de T_C sont généralement présentés sous la forme M^2 ($\mu_0 H$ /M).

Pour exploiter le critère d'Arrott il suffit de mesurer l'aimantation de l'échantillon sous différents champs magnétiques appliqués pour plusieurs températures, de tracer le graphique de M^2 en fonction de $\mu_0 H/M$ pour chaque isotherme. Il est à préciser que $\mu_0 H$ et $|T - T_C|$ ne doivent pas être trop grands. Cependant, $\mu_0 H$ doit être suffisant pour éliminer des domaines. Une fois que le graphique est tracé, il suffit de retirer les points qui ne suivent pas une droite. Il s'agit normalement de l'aimantation à haut-champs (quasi-saturation) ou à bas-champs (mouvement des domaines). Puis, faire passer la meilleure droite possible par ces points en extrapolant jusqu'à l'origine; l'isotherme passant par l'origine a été mesurée à la température de Curie. La figure suivante illustre bien la méthode de détermination de la T_C.

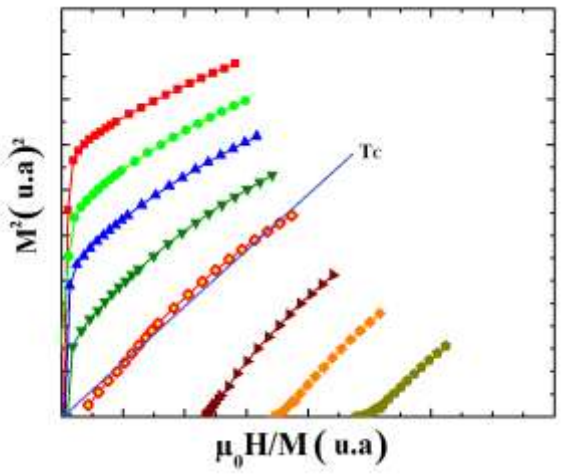


Figure 3: Méthode d'Arrott.

3. Méthode de l'effet magnétocalorique

Cette méthode ne constitue pas une mesure directe de la température de Curie, mais plutôt il s'agit d'une détermination de la variation de l'entropie magnétique (ΔS_M) lors de l'application d'un champ magnétique. La variation d'entropie est obtenue par définition à partir de ($\partial M / \partial T$) à un champ $\mu_0 H_0$ constant après intégration. Cette variation d'entropie atteint son maximum (en valeur absolue) près des transitions de phase et cela permet donc de déterminer indirectement la température de transition de Curie. Cette méthode est similaire à la méthode du point d'inflexion vu que la variation d'entropie est calculée à partir d'une dérivée ($\partial M / \partial T$) à un champ $\mu_0 H_0$ constant. Comme on intègre pour différentes valeurs $\mu_0 H$, la méthode de l'effet magnétocalorique consiste à trouver la position du point d'inflexion moyen pour plusieurs champs appliqués. Il est important de signaler lors de l'utilisation de cette méthode que le choix du champ magnétique maximal appliqué à la substance magnétique ne doit pas dépasser le champ magnétique maximal qui pourrait être utilisé dans la méthode du point d'inflexion. Un champ magnétique trop élevé aurait pour effet de surestimer la valeur de la température de Curie et d'augmenter les incertitudes.

Une mesure de l'aimantation en fonction de plusieurs champs magnétiques permet donc d'obtenir la valeur de T_C comme l'illustre la figure 4 :

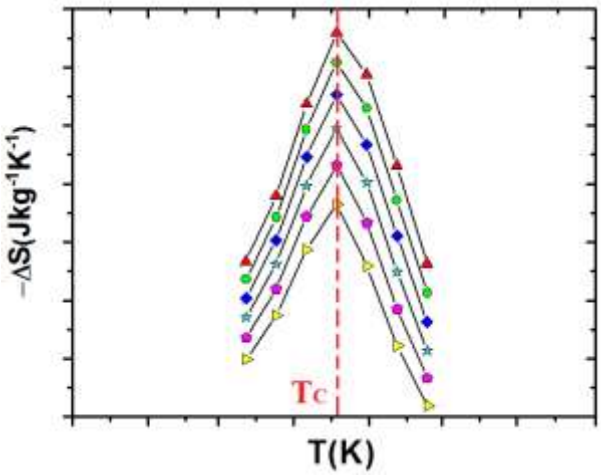


Figure 4: Méthode de l'effet magnétocalorique.

IV. Les manganites à structure pérovskite

Les pérovskites constituent un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ils sont des substances fonctionnelles aux caractéristiques sur mesure [5-6-7]. En effet, ces matériaux ont montré des diagrammes de phase très riches et une grande aptitude à encaisser de forts effets de nonstoechiométrie permettant de moduler dans des limites très

larges leurs propriétés électroniques, magnétiques et voire magnétocaloriques. Encore, selon leurs compositions chimiques et leurs structures cristallographiques, ces pérovskites peuvent être des matériaux supraconducteurs à des températures relativement élevées, convertir la chaleur ou la pression mécanique en un courant électrique, accélérer les réactions chimiques ou voire chuter leur résistance électrique sous l'effet d'un champ magnétique appliqué. En conséquence, les pérovskites ont des propriétés prometteuses pour de nombreuses applications technologiques dans des domaines aussi variés que l'électronique moderne (mémoires, condensateurs, électronique ultrarapide…) [8-9-10-11], la dépollution automobile [12-13], les cellules photovoltaïques [14-15] ou les piles à combustible [16-17] et les céramiques transparentes [18-19]…

Les pérovskites à base de manganèse dites manganites ont connu un regain d'intérêt majeur avec la découverte de la magnétorésistance colossale en 1993 dans des couches minces de $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ [20]. Cette propriété, mise en évidence par Jonker et Van Santen en 1950 [21], consiste en une variation très importante de la résistivité électrique de ces manganites lors de l'application d'un champ magnétique. Cette caractéristique constitue une solution technologique permettant d'augmenter les capacités de mémoire des disques durs et rend ces pérovskites utilisables comme têtes de lectures.

Ces manganites à structure pérovskite adoptent pour formulation générale $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ où RE est un cation terre rare trivalent (La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}, etc.) et AE est un alcalino-terreux divalent (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, etc.). Il est certainement possible d'obtenir des solutions solides complètes ($0 \leq x \leq 1$) comme dans le cas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [22] ou de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (sous certaines conditions d'élaboration) [10]. Ces manganites avec des compositions stœchiométriques non substitués de type $REMnO_3$ ou $AEMnO_3$ ne contiennent respectivement que du manganèse à l'état trivalent Mn^{3+} et tétravalent Mn^{4+}. La substitution de RE par AE (et vice versa) emmène à un dopage par trous (ou par électrons) et engendre une valence mixte Mn^{3+}/Mn^{4+} qui est à l'origine des propriétés spectaculaires des manganites telle que la magnétorésistance. Cette dernière est l'une des caractéristiques fondamentales des manganites qui se traduit par les fortes corrélations entre la structure, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques. Après avoir rappelé quelques généralités sur la structure de ces matériaux et la nature des interactions magnétiques à l'origine des comportements observés, nous mettrons en avant le rôle prépondérant joué par la valence mixte Mn^{3+}/Mn^{4+}.

1. Structure cristalline

Les oxydes de manganèse auquel nous nous somme intéressés cristallisent dans une structure pérovskite de formule générique ABO_3. Pour cette structure, le réseau de Bravais des sites B est cubique simple. Le cation A occupe le centre du cube et les ions oxygène occupent les milieux des arrêtes. Le site A accueille un alcalino-terreux : Ca, Sr, Ba ou le Pb et/ou un élément trivalent comme le La, Pr, Nd… Le site B quant à lui, peut être occupé par un métal de transition comme le manganèse dans le cas des manganites. Le métal de transition se trouve en coordinence VI octaédrique et la sphère de coordination de l'atome A peut varier de IV à XII. La pérovskite idéale est cubique adoptant une symétrie Pm3m (**Figure 5**) et grâce à son aptitude de se déformer, cette structure accommode une grande variété d'atomes à des valences variées. Ceci permet d'avoir une grande variété de compositions résultant d'une insertion d'un composé parent $AMnO_3$ avec un atome alcalino-terreux ayant deux cases vacantes dans sa structure électronique, ce qui donne le bilan des charges suivant :

$$A^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-} \Rightarrow A_{1-x}^{3+}A_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$$

où x désigne le pourcentage de la substitution. D'après l'équation du bilan de charges et dans les cas où il n'y a pas de lacunes d'oxygène ou de lacunes dans le site A, le pourcentage x contrôle le niveau d'ionisation de l'ion manganèse. En effet, l'introduction d'un atome divalent dans le composé mère engendre des pourcentages additionnels des ions de Mn^{4+} et Mn^{3+}. Ces ions caractérisés par leurs structures électroniques différentes ont une forte contribution sur les mécanismes de transitions structurales, électronique et magnétiques par le biais du mécanisme de double échange et de la distorsion de Jahn -Teller.

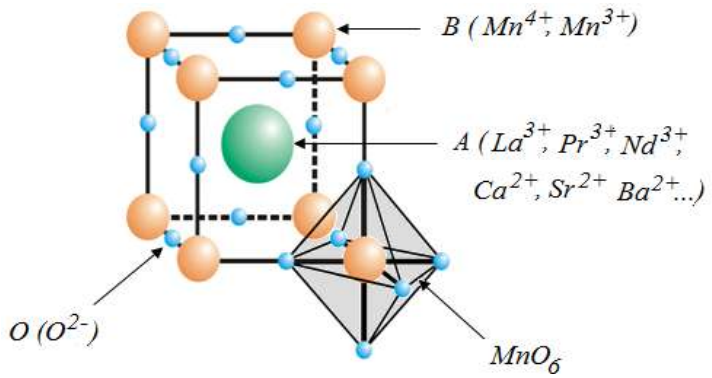


Figure 5: Structure Pérovskite $AMnO_3$ idéale [23]

2. Manganites déformées

La majorité des composés ABO_3 ne cristallisent pas dans la maille cubique de base mais présentent des structures déformées qui peuvent être quadratique, monoclinique, triclinique, orthorhombique ou rhomboédrique. La plupart des manganites ayant l'aptitude de se distordre légèrement et de perdre leur symétrie cubique. Les distorsions cristallographiques observées par rapport à la maille cubique proviennent de déplacements atomiques et s'expliquent en général par un changement de la taille relative des ions ou par des phénomènes d'ordre électronique des électrons dit localisés ou des électrons délocalisés [24]. Cela emmène au polymorphisme de la structure pérovskite.

3. Maille orthorhombique

La structure pérovskite orthorhombique est déterminée pour la première fois par Geller [25] à partir d'un monocristal de $GdFeO_3$. Cette structure appartient au groupe d'espace Pbnm. Elle dérive de la structure cubique idéale, par un basculement de l'ensemble des octaèdres. Il est facile alors de décrire les structures orthorhombiques en considérant deux rotations indépendantes, l'une suivant l'axe [110] de la maille cubique (axe [010] de la maille orthorhombique) et la seconde autour de l'axe [001].

La maille élémentaire représentée sur la figure 6, peut être décrite comme un parallélépipède d'axes $a_o = b_o = \sqrt{2}a_c$ et $c_o = 2a_c$. Les indices o et c désignent respectivement la maille orthorhombique et la maille cubique. Dans le cas où le rapport des paramètres du réseau vérifie $c_o / a_o \prec \sqrt{2}$ et $a_o \succ b_o$, la structure orthorhombique est notée "O'". Ce rapport n'existe que lorsqu'une distorsion Jahn-Teller coopérative vient se superposer à la structure orthorhombique "O'". Dans le cas où le rapport serait supérieur à $\sqrt{2}$, la structure orthorhombique est notée "O". Cette structure "O" résulte pour le réseau ABO_3 d'un assemblage coopératif d'octaèdres à sommets communs. Ce qui conduit à la plus petite distance A-O possible.

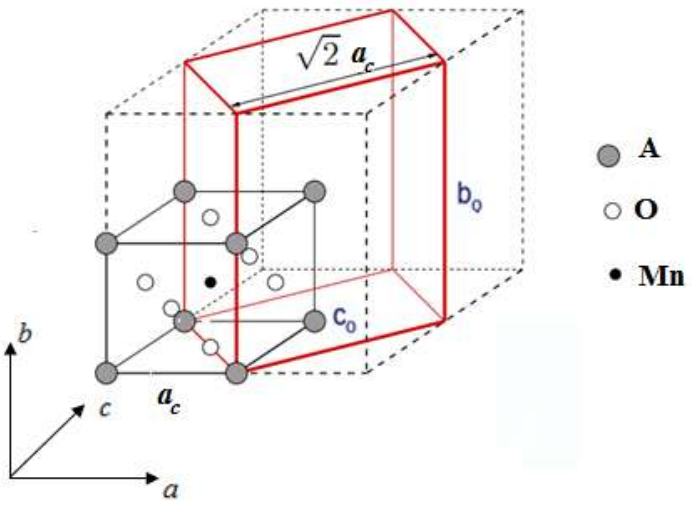


Figure 6: Relation entre la maille cubique et la maille orthorhombique.

4. Effet de la taille des ions

La stabilité de la structure est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. La taille de l'élément B dans la structure ABO_3 doit être obligatoirement supérieure à 0,51Å afin de former avec les oxygènes des octaèdres dont l'arrangement définit le squelette de la structure. La taille de l'élément A, grâce aux distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette, devient un facteur prépondérant et fait basculer la structure d'un groupe d'espace à un autre. Les liaisons que fait l'oxygène avec les atomes du site A et B sont de nature iono-covalente. Une condition de stabilité, énoncée par V.M. Goldschmidt [26], définissant la taille maximale du cation A (via un facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt) come suit :

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r_A, r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène.

Ce facteur t peut aussi se définir de la manière suivante :

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}\ * d_{B-O}}$$

Avec d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances moyennes inter-ioniques (cation–anion).

Ce rapport exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O. De cette différence de longueurs découle un certain nombre de propriétés qui sont très dépendantes des conditions de pression et de température. En effet, ces longueurs sont sujettes

aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité. D'après Goldschmidt [26], la liaison B-O est moins compressible que la liaison A-O. A l'inverse, cette dernière a un coefficient de dilatation plus élevé.

Goldschmidt a montré que la structure est stable si le paramètre t est proche de l'unité. Si t est légèrement différent de 1, la structure reste pérovskite mais se déforme. Si t est très différent de 1, la structure obtenue n'est plus une pérovskite. Pour Goldschmidt, la structure pérovskite est stable si $0,75 < t < 1,02$. La limite inférieure de stabilité impose $r_A >$ 0,91Å et $r_B <$ 0,51Å.

Le tableau 1, tiré de la table de Shannon [27], donne une estimation du rayon ionique de certains ions selon la coordinence:

Tableau 1: Rayon ionique estimé de quelques éléments.

	Rayon (Å) en coordinence XII	**ion**	**Rayon (Å) en coordinence XII**	**ion**	**Rayon (Å) en coordinence VI**
La^{3+}	1,36	Ca^{2+}	1,34	Mn^{3+}	0,65
Pr^{3+}	1,29	Sr^{2+}	1,44	Mn^{4+}	0,53
Nd^{3+}	1,27	Ba^{2+}	1,61	O^{2-}	1,40
Sm^{3+}	1,24				

Dans le cas des manganites, quand le rayon cationique diminue, t devient plus petit que l'unité et l'angle Mn− O −Mn devient inférieur à 180°. Plus cet angle s'écarte de 180°, plus l'amplitude du saut des porteurs d'un ion Mn vers un autre diminue réduisant ainsi la largeur de la bande. La diminution du facteur t a une grande influence sur les propriétés magnétiques du matériau. Cette influence a été observée expérimentalement dans le cas des manganites substitués. La figure 7 montre que lorsque t diminue, la température de curie T_C baisse témoignant d'un mécanisme de double échange moins efficace.

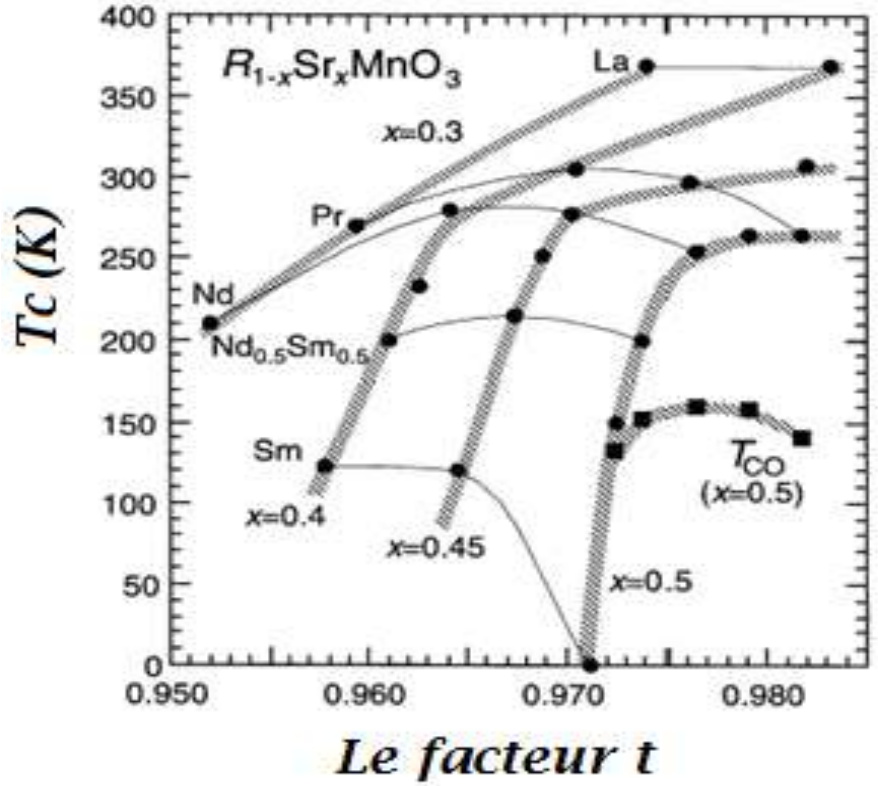


Figure 7: Evolution de la T_C en fonction de t pour $R_{1-X}Sr_xMnO_3$ avec R=La, Nd, Pr, Sm [10]

5. Champ cristallin :

a. Définition :

Contrairement à un atome libre, un atome lié à d'autres atomes dans un matériau voit l'énergie de ses orbitales électroniques modifiée par la présence des atomes voisins. En effet, du fait des liaisons chimiques présentes, la charge électrostatique des atomes n'est pas nulle, ce qui produit un champ électrostatique que l'on appelle le champ cristallin.

b. Effet du champ cristallin

Les pérovskites à base de manganèse possèdent des propriétés électroniques ayant un caractère anisotrope qui découle en partie de la distribution particulière de la fonction d'onde des électrons de valence des métaux de transition occupant le site B de la pérovskite. Contrairement à un électron de type s caractérisé par une distribution de charge uniforme, les orbitales de type d des atomes de manganèse possèdent des nœuds, sont directionnels et ont une distribution de charge non-uniformes. Les niveaux électroniques du manganèse sont remplis jusqu'au niveau 3d. Ce dernier est 10 fois dégénéré en tenant compte du degré de liberté des spins. C'est précisément la dégénérescence de ce niveau électronique qui

emmènera à la richesse des propriétés des matériaux à base de manganèse, quand il interagit avec les atomes environnant. La dégénérescence du niveau 3d est partiellement levée sous l'effet de la symétrie du champ cristallin où baigne le métal de transition (Figure 8) [28]. L'action de ce champ cristallin est donc de scinder les niveaux d'énergie des cinq orbitales d en deux groupes : 3 orbitales t_{2g} : d_{xy}, d_{yz} et d_{zx} et 2 orbitales e_g : d_x^2-$_y^2$ et d_z^2. Les orbitales t_{2g} possèdent une énergie plus basse que celle des orbitales e_g car elles sont moins sensible à la répulsion électrostatique des orbitales des ions oxygène O^{2-} vers lesquelles pointent les orbitales e_g. La largeur de ces bandes dans le réseau cristallin dépendra du recouvrement des orbitales d du l'élément de transition avec les orbitales p de l'oxygène. L'orientation et la distance de l'un par rapport à l'autre sont des facteurs influents du recouvrement. De plus, la nature des liaisons dépend de la valence du métal de transition. La valence des cations des métaux dans une structure manganite non dopée (ayant uniquement une terre-rare) sont Mn^{+3}. Le remplissage de ces deux bandes s'effectue en tenant compte de la règle de Hund [29].

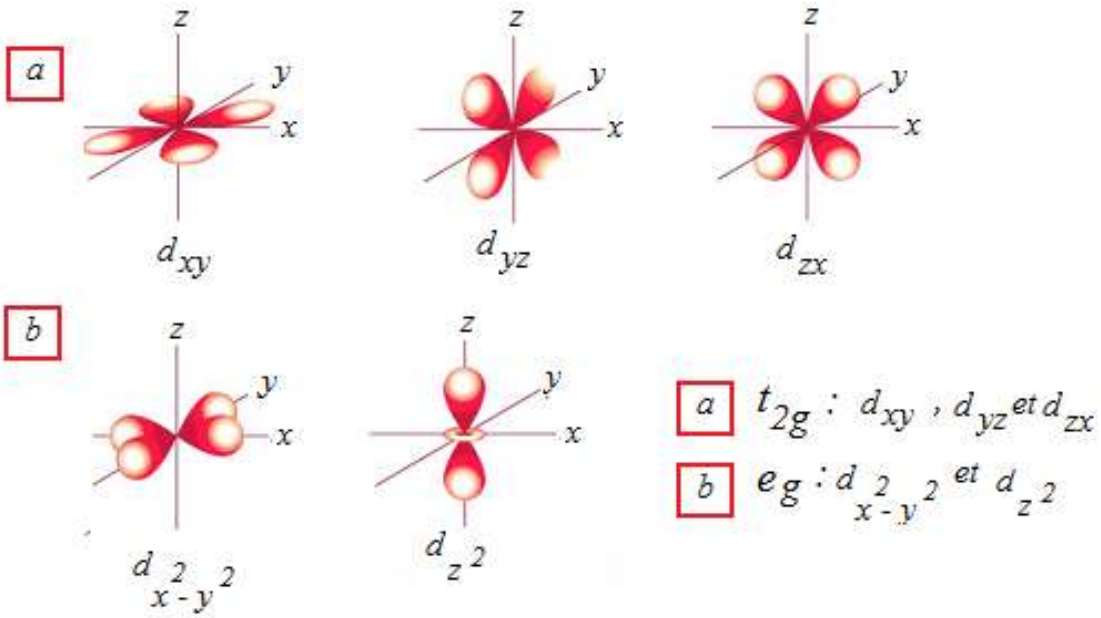


Figure 8: Levée de dégénérescence des niveaux d'énergies de la bande 3d.

Il est important de signaler que le moment orbital des 5 niveaux d'énergie est nul ; donc il n'y a pas de contribution orbitale au moment magnétique des ions Mn dans les manganites. Le champ cristallin crée un gap de 1,8 eV [30] inférieur à l'énergie d'échange intra-atomique de Hund, 2,5 eV [31].l'état de haut spin est énergétiquement plus favorable qu'un état de bas spin dans le cas où il y a quatre ou trois électrons sur les niveaux 3d pour les ions manganèse. En conséquence, tous les électrons d'un ion Mn auront leurs spins parallèles. Les ions Mn^{3+} ou

Mn^{4+} constituent donc autant de spins 2 et 3/2, respectivement, à l'origine de l'aimantation macroscopique.

6. La règle de Hund

La loi de Hund stipule que si plusieurs orbitales atomiques dégénérées (de même énergie) sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des spins parallèles (ou identiques) avant de se placer avec des spins antiparallèles. La connaissance de l'énergie de gap entre les niveaux e_g et t_{2g} est nécessaire pour savoir comment placer les électrons de valence dans une structure pérovskite. Dans le cas des manganites, l'énergie de gap entre ces deux niveaux est aux alentours de 1,5 eV [32]. Les 4 électrons de valence de l'ion Mn^{3+} vont peupler les trois niveaux t_{2g} ainsi qu'un niveau e_g en vertu de la loi de Hund. La présence de l'électron sur un niveau e_g s'explique par un bilan énergétique inférieur du système en comparant l'énergie d'interaction entre deux électrons de spins opposés sur un même niveau (environ 2 eV [33]) et l'énergie du gap (1,5 eV) entre les niveaux t_{2g} et e_g (Figure 9).

7. L'effet Jahn-Teller

Le théorème de Jahn-Teller énoncé en 1937 stipule que : Toute configuration moléculaire non linéaire est instable pour un état électronique ayant une dégénérescence orbitale [33]. Donc la présence de certains ions comme le Cr^{2+}, Cu^{2+} ou Mn^{3+} (caractérisés par une configuration électronique particulière) dans un environnement moléculaire non linéaire permet à l'effet Jahn-Teller de se manifester. Dans le cas des oxydes de manganèse et à cause de la présence d'un électron (nombre impair) sur le niveau e_g doublement dégénéré du manganèse, la structure cristalline peut subir une déformation de type Jahn-Teller (Figure 9). Cette loi n'as un sens que si et seulement si le nombre d'électrons sur ce niveau dégénéré est impair. L'octaèdre formé des atomes d'oxygène et d'un ion manganèse subira une déformation si l'énergie élastique du cristal n'est pas trop élevée. Cette analyse laisse prévoir des propriétés physiques différentes et fortement influencés pour une substance sous l'effet du métal de transition qui le compose et de son environnement ionique.

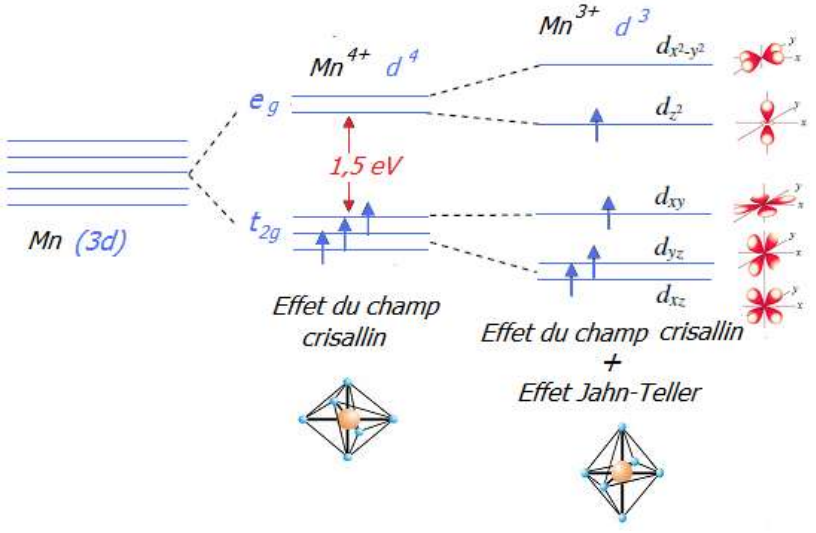


Figure 9: Effet du champ cristallin et Effet Jahn – Teller

8. Le modèle de double échange (DE)

Pour expliquer les propriétés de transport et de magnétisme instaurées dans les manganites plusieurs modèles ont été développés. Ces modèles sont appuyés sur l'aspect qualitatif des propriétés à savoir la résistance et la polarisation des spins. Le premier modèle était présenté par Zener [34] dont il a imaginé un processus simultané de déplacement d'un électron du niveau e_g d'un ion Mn^{3+} vers l'orbitale p d'un oxygène voisin entraînant un électron de même spin vers le niveau e_g de l'ion Mn^{4+} de la liaison Mn-O-Mn (Figure 10). Toutefois il n'a pas pris en compte l'hybridation des orbitales p et d. Ce modèle à double échange (DE) a été présenté autrement par Anderson et Hasegawa [35] tout en tenant compte de l'orbitale p via un état intermédiaire dans le processus d'échange (processus de 2ème ordre). Dans cet état intermédiaire, un électron de même spin se retrouve sur chacun des ions manganèses. Selon leur modèle, deux termes de saut t_{pd} sont pris en compte dans le processus complet de DE. En plus, le spin de l'électron est considéré comme classique. Ce dernier fait un angle θ avec son plus proche voisin. Pour tenir compte de la déformation du réseau ou bien d'un environnement antiferromagnétique, Anderson et Hasegawa ont postulé que le terme de saut était proportionnel à cos(θ/2). En effet, le saut est interdit c.-à-d. ne peut pas être effectué si l'angle θ est égal 180° c'est une caractéristique d'un environnement antiferromagnétique. Par contre, le saut est maximum si l'angle θ est nul. Ce mécanisme simple qui sous-entend un couplage de Hund important permet de tenir compte du comportement isolant des manganites lorsque l'environnement est antiferromagnétique. Ce processus de DE à été développé d'une manière quantique par Kubo et Ohata [36].

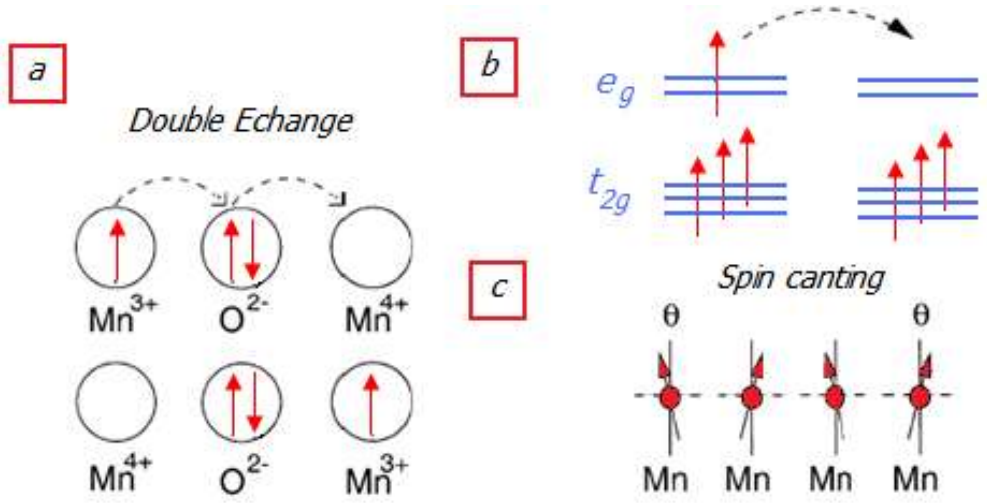


Figure 10: (a) et (b) Représentation du processus de double échange (DE), (c) l'angle θ influence le terme de saut.

9. Le modèle super-échange

Le modèle de double échange (DE) n'était pas le seul modèle donnant une explication des propriétés de transport et du magnétisme dans les manganites, d'autres modèles ont étés développés. La description du modèle d'échange semi-covalent est particulièrement intéressante pour ce travail. Les règles semi-empiriques de Goodenough [37] représentées dans la Figure 11permettent de déterminer le type de couplage entre deux ions de manganèse en fonction des configurations orbitales des électrons e_g localisés. En effet dans le cas 1, où les électrons localisés sur deux sites Mn voisins occupent deux orbitales eg qui pointent l'une vers l'autre, le couplage sera antiferromagnétique et fort. Si deux orbitales eg vides pointent l'une vers l'autre, le couplage sera aussi antiferromagnétique mais faible (cas 2). Enfin, si l'échange est du au recouvrement entre une orbitale occupée et une orbitale vide, l'interaction résultante est ferromagnétique faible (cas 3).

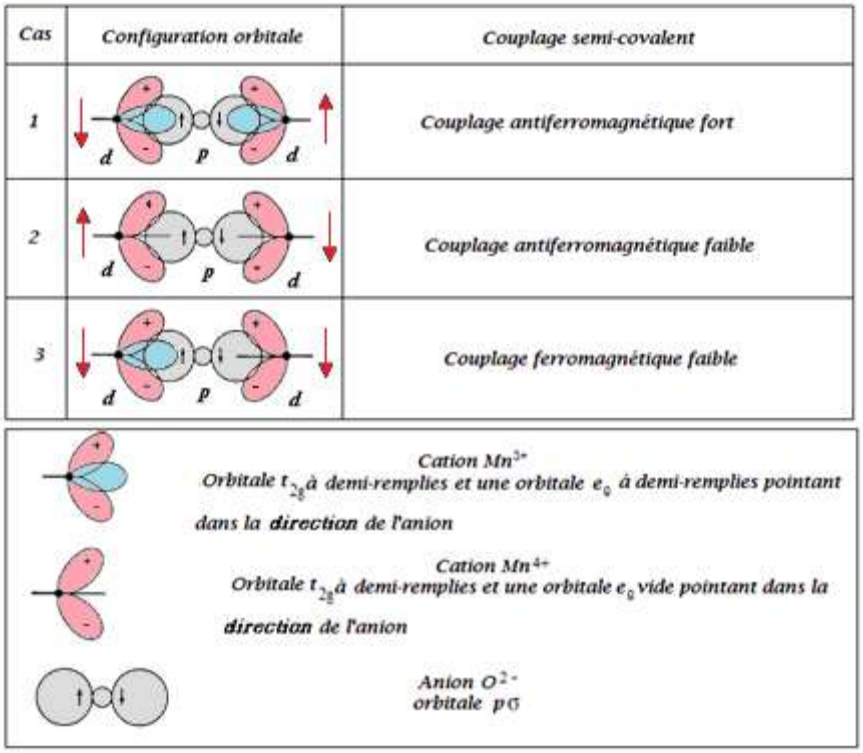


Figure 11: Représentation de l'interaction semi-covalente de Goodenough.

10. Diagramme de phases

Les manganites et selon la nature et la stichométrie des éléments occupant le site A et B ont un diagramme de phases très riches. Le diagramme de phases magnétiques n'est qu'une représentation des différentes phases magnétiques d'une solution solide en fonction de deux composantes : le pourcentage de dopage x et la température T. Pour montrer cette richesse et de visualiser ces différentes phases magnétiques, il est préférable d'analyser quelques diagrammes de phases typiques d'une solution solide de pérovskite à base de manganèse. A travers ces diagrammes, on constate qu'il est possible voire très aisé de provoquer des transitions magnétiques en balayant l'axe des abscisses, c'est-à-dire en changeant le pourcentage de dopage x. En fait, dans un diagramme de phase spécifique comme celui présenté par Choeng and Hwang [38] et décrivant le système $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (Figure 12), toutes les phases magnétiques qui s'établissent dans les manganites sont observées. La solution solide $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ est un système à largeur de bande moyenne ($W \alpha \omega / d^{3,5}_{<Mn-O>}$; ω=1/2*(180°-<Mn-O-Mn>) ayant un facteur de tolérance compris entre 0,89 et 0,91[21]. Ceci permet un diagramme de phases dont le ferromagnétisme métallique (FM) et l'antiferromagnétique isolant AF à ordre de charge CO s'établissent sur une grande gamme de

substitution x à basse température. Pour x = 0, un état isolant paramagnétique (PI) s'établit à haute température et le système subit une distorsion par effet Jahn-Teller. En deçà de la température de Néel (T_N), le système est un antiferromagnétique canté isolant (CAF) de type A. Pour x = 1, il y a établissement d'un PI au dessus de la T_N et un CAF de type G à basse température.

À faible pourcentage de x, plusieurs phases sont installées : un isolant ferromagnétique (IF), un ordre de charges (CO) et un ordre antiferromagnétique canté (CAF) traduisant ainsi la complexité de régime dans cette gamme de composition. En réalité, Les phases à spins cantés décrivent un phénomène de séparation de phase électronique (ferromagnétique et antiferromagnétique). Pour x compris entre 0,18 et 0,5, une transition de type isolant paramagnétique (PI) - métal ferromagnétique (FM) s'établit dans ce système à la température de Curie (T_C) qui varie de 200 à 250 K conformément au processus de DE. Pour x varie de 0 ,5 à 0,88 et quand la température diminue, la solution solide subit deux transitions consécutives. Tout en restant d'abord PI, le système subit une transition de localisation des charges en passant d'une phase PI de type charges désordonnées à une phase ordonnée CO à une température d'ordre de charges (T_{CO}) d'environ 200-250 K. A cette température, les orbitales s'ordonnent de manière à parler tout naturellement d'une température d'ordre de charges et d'orbitales (T_{CO-OO}). Pour une valeur inferieure de T_N ~ 100-150 K, le système sera un isolant antiferromagnétique (CAF) tout en restant isolant à ordre de charge CO. De ce fait il y a transition d'une phase PI - CO à une phase CAF - CO. Le mécanisme du DE n'est pas l'unique moyen pour expliquer la richesse du diagramme de phase du $La_{1-x}Ca_xMnO_3$:

- Le processus de Double Échange (DE) inclurait un état ferromagnétique dès que la substitution x est différent de 0 ou 1,

- Le DE seul n'explique pas l'asymétrie trou – électron (x < 0,5 ; x > 0,5) du diagramme de phase.

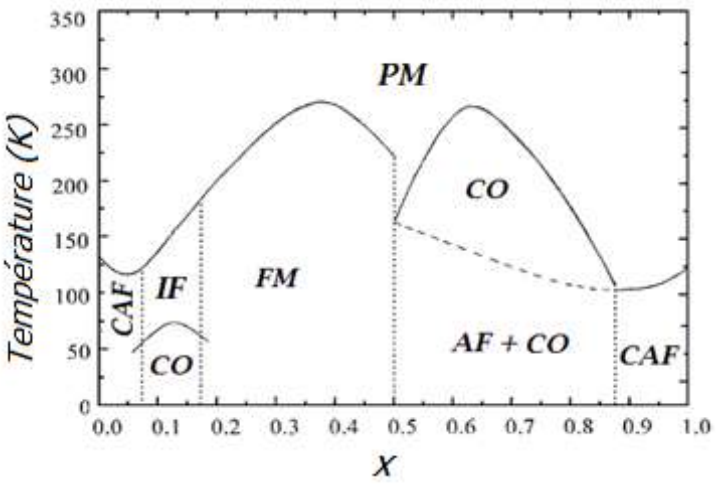


Figure 12: Diagramme de phase du $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [41]

Ceci permet l'établissement d'autres interactions qui entrent nécessairement en compétition avec le mécanisme de DE. Cette concurrence serait en particulier à l'origine de la magnétorésistance aux frontières de la phase FM.

L'existence d'une phase d'ordre de charge stable à x = 0,5 comme pour le système $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ou $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ les rend des systèmes à largeur de bande intermédiaire à celles de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ et $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Cette phase apparaît seulement à basse température dans le cas de faible densité et peut être détruite facilement sous l'action d'un champ magnétique [37]. Leurs diagrammes de phase [39,40] sont effectivement à mi-chemin des deux. La figure 13 illustre l'évolution de l'état fondamental en fonction de la substitution et de la largeur de bande. Les parties F, A, C, CE et G montrent les déférentes phases antiferromagnétiques habituelles alors que la phase C_xE_{1-x} constitue une représentation en zigzag des ions manganèse où les spins des ions Mn^{4+} sont ordonnés de façon antiparallèle selon les trois axes cristallins. Quant aux ions Mn^{3+}, leurs spins ont un ordre AFM selon les axes b et c alors qu'ils ont un ordre FM selon l'axe a qui est compatible avec la phase d'ordre de charges et qui correspond à une phase CO/OO incommensurable. Les deux principales observations que nous faisons sur la figure 13 sont :

- une tendance à l'AFI dans les systèmes à petite largeur de bande et au FM dans les composés à grande largeur de bande,
- un ordre de charge, pour un dopage autour de 0,5, est bien stabilisé pour des solutions solides à faible largeur de bande alors qu'il est inexistant pour ceux à grande largeur de bande.

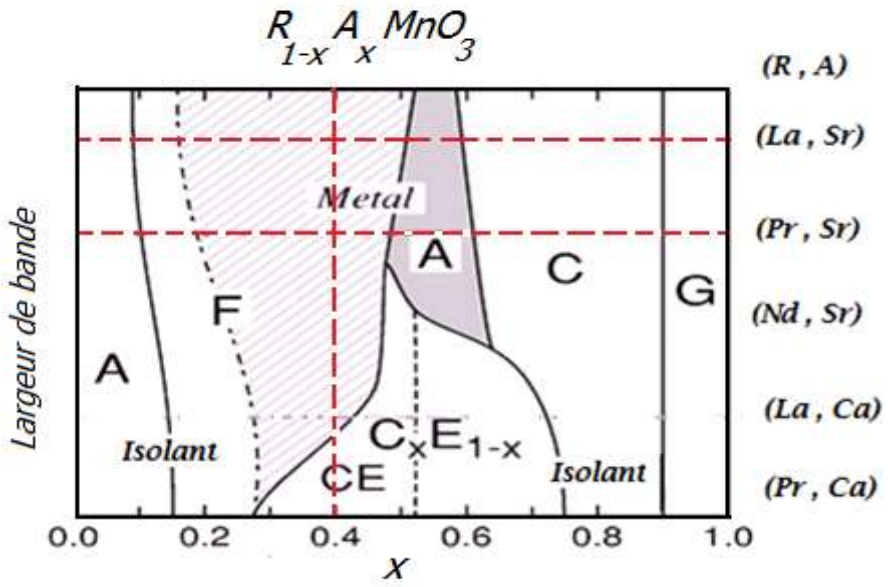


Figure 13: Diagramme de phase basse température de $R_{1-x}A_xMnO_3$ [44].

V. Paramètres influençant les propriétés physiques des Manganites :

1. Influence du taux de substitution

Les substitutions au niveau du site A ont fait l'objet de nombreuses recherches. Le principe est de modifier le rayon ionique moyen du site A. On agit ainsi, directement sur la distorsion structurale. L'angle de la liaison Mn-O-Mn se trouve changé. On modifie ainsi le recouvrement des orbitales du manganèse et de l'oxygène. La théorie du double échange prévoit, un couplage ferromagnétique et une conduction électrique maximisée pour une configuration linéaire de la liaison Mn-O-Mn. Dans le système $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, le taux de strontium a une influence directe sur les propriétés électriques et magnétiques des composés. Urushibara et coll. [41] ont publié un diagramme de phases magnétiques donnant la température de transition en fonction du taux x de substitution. L'augmentation du taux de strontium conduit au passage :

- d'un état isolant canté à un état métallique ferromagnétique en passant par un état isolant ferromagnétique intermédiaire à basse température,
- d'un état isolant paramagnétique à un état métallique paramagnétique à haute température.

2. Influence du rayon ionique des cations du site A

Le rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ des cations dans le site A dépend de la composition. La variation de la magnétorésistance en fonction de $\langle r_A \rangle$ a été étudiée par Mahesh et coll. [42]

qui ont montré que l'augmentation de la valeur $<r_A>$ entraînait une diminution de la magnétorésistance. Ces mêmes auteurs ont mis en évidence une corrélation entre la température de Curie T_C et $<r_A>$ dans les manganites $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ en établissant un diagramme de phases séparant les domaines métal ferromagnétique et isolant paramagnétique. Mahendiran et coll. [43] mentionnent qu'une valeur maximale de magnétorésistance peut être attendue quand l'angle Mn–O–Mn (des octaèdres MnO_6) est proche de 180°, avec une valeur optimale pour la distance Mn–O égale à ~1,94 Å. Des études réalisées par Fontcuberta et coll. [44] et Hwang et coll. [45] ont montré que lorsque on garde constante la densité de Mn^{3+} mais en faisant des substitutions sur le site A de manière à diminuer le rayon $<r_A>$, une diminution de T_C est associée à cette diminution de $<r_A>$.

3. Effet du désordre

En plus de l'effet de taille du rayon ionique moyen $<r_A>$, est apparue récemment la nécessité de prendre en compte un autre aspect du réseau atomique : le désordre sur le site A de la pérovskite. Ce désordre résulte de la différence de tailles des différents cations occupant le site A, il est donc lié à tout système de type $R_{1-x}A_xMnO_3$. Cet effet est quantifiable par l'intermédiaire de la quantité σ^2 appelée variance de la distribution des rayons cationiques sur ce site. Si l'on considère sur ce site i cations ($i \geq 2$) avec un taux d'occupation x_i et de rayon ionique r_i la variance σ^2 des rayons ioniques par rapport au rayon moyen $<r_A>$ s'écrit :

$$\sigma^2 = \sum_i r_i^2 \; x_i \; - < r_A >^2$$

$$\sum_i x_i = 1$$

σ^2 permet de quantifier le désordre sur le site A ainsi que les déformations locales des octaèdres MnO_6 associées. La notion de désordre du site A des manganites est apparue pour la première fois dans les travaux de Rodriguez-Martinez et coll. [46] lors d'une étude du système $Ln_{0,7}A_{0,3}MnO_3$. La diminution de la température de transition isolant-métal qu'ils observent avec l'augmentation du désordre leur fait supposer qu'une valeur élevée de σ^2 peut être vue comme une pré-déformation de type Jahn-Teller de la maille, qui tendra à localiser les électrons et donc à abaisser la température de Curie T_C.

4. Influence du rayon ionique des cations en site B

La substitution du manganèse par d'autres cations d'un métal de transition M influe sur le rapport $Mn^{3+/}Mn^{4+}$. Cela modifie les couplages magnétiques entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} et traduit un affaiblissement du ferromagnétisme au fur et à mesure que le taux de dopage d'ion M^{3+} augmente. Dans le système $La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{1-x}M_xO_3$ tel que M = Ni, Cr, Co, Bi, Ti, Ge, Cd, Cu, Li, Al, Ru, Sc, ou Nb, le taux de substitution de Mn a une influence directe sur les propriétés électriques et magnétiques de ces composés [47].

Les effets de la substitution en site B de la pérovskite ont été étudiés dans différents composés. Au sein de notre laboratoire, Boujelben et coll. [51] ont étudié l'effet de la substitution du manganèse par le fer dans les composés $Pr_{0,67}Sr_{0,33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ et Ammar et coll.[48] ont étudié l'effet de la substitution du manganèse par le fer dans les composés $Pr_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{1-x}Fe_xO_3$. Ces travaux ont montré que la substitution du manganèse par le fer produisait une diminution de la température de curie T_C. Le fer affaiblit le ferromagnétisme dans les composés substitués. Les caractérisations électriques ont montré que la substitution du manganèse par le fer dans les composés $Pr_{0,67}Sr_{0,33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ conserve la transition semi-conducteur-métal avec une diminution importante de la température de transition électrique $T\rho$ et une augmentation du maximum de la résistivité. Ils ont montré également que tous les échantillons $Pr_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ présentent un comportement semi-conducteur dans toute la gamme de température 50K-325K.

5. Les composés lacunaires

Les travaux effectués par Boujelben et coll [49,50] ont montré qu'une lacune en strontium affaiblit fortement le ferromagnétisme dans les composés $Pr_{0,7}Sr_{0,3-x}\square_xMnO_3$ et abaisse par conséquent la température de Curie T_C de la valeur 265K pour x=0 à la valeur 90K pour x=0.3. Par contre le déficit en praséodyme renforce le comportement ferromagnétique à basse températures dans les composés $Pr_{0,7-x}\square_xSr_{0,3}MnO_3$ et induit une forte augmentation de la température de Curie T_C qui passe de 265K pour x=0 à la valeur 315 K pour x=0.23. Les déficits en strontium et en praséodyme ont également des effets sur les propriétés électriques. En effet tous les composés déficitaires en praséodyme présentent une transition semiconducteur – métal lorsque la température diminue. De plus la température de transition électrique se déplace vers les hautes températures lorsque le taux de déficit en praséodyme augmente. Par contre dans les composés déficitaires en strontium la transition semiconducteur–métal n'a été observée que dans les composés faiblement déficitaires en

strontium (x < 0,1). Ces résultats n'ont pas pu être interprétés en termes de taux Mn^{4+} puisqu'un déficit aussi bien en praséodyme qu'en strontium induit une augmentation du taux Mn^{4+} au-delà de 30 %. Par suite et conformément à la théorie de échange de cette augmentation du taux de Mn^{4+} affaiblit les interactions de double échange, réduit le ferromagnétisme et abaisse par conséquent la température de la transition magnétique. Les résultats obtenus ont été alors interprétés en termes de rayon ionique moyen $< r_A >$ du site A de la pérovskite. En effet et pour des raisons électrostatiques, une lacune ne doit pas avoir un rayon nul et par suite la valeur de ce rayon doit dépendre de la nature de la lacune et ceci influe fortement sur les propriétés physiques.

VI. Effet magnétocalorique

La technologie du froid magnétique est fondée sur l'effet magnétocalorique. Cet effet est découvert en 1881 par Warburg [51], le premier qui a observé une élévation suivie d'une chute de température d'un échantillon de fer lorsqu'il est introduit puis retiré d'un endroit où règne un champ magnétique [40].

En 1918 Weiss et Piccard ont exprimé théoriquement ce phénomène et lui ont attribué le nom d'effet magnétocalorique [52]. Cela est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques lorsqu'ils sont proches de leur température de mise en ordre magnétique. Par exemple la température de Curie, T_C ou la température de Néel,T_N.

En effet, au voisinage de cette température critique, les variations de l'aimantation sont importantes et se traduisent par de fortes évolutions de l'entropie relative à l'ordre magnétique du matériau, entraînant une modification de sa température. Dans le cas d'un matériau magnétique, considéré comme étant un système de spins paramagnétique ou ferromagnétique proche de sa température de transition, l'entropie de ce système peut être décrite comme la somme de deux contributions, l'entropie magnétique et celle apparentée à la température du système (entropie de réseau et entropie électronique). Dans des conditions adiabatiques, l'entropie totale reste constante et par conséquent cette diminution de l'entropie magnétique est compensée par une augmentation de l'entropie de réseau qui a pour effet une augmentation de la température du matériau. Lorsque le champ magnétique est annulé, le retour des moments magnétiques à leur état désordonné provoque une diminution de la température du matériau (Figure 14). La réponse d'un matériau magnétocalorique à un champ magnétique est similaire à la réponse d'un gaz à la compression et à l'expansion. Les flèches

dans le matériau sur la figure 14 symbolisent l'orientation des moments magnétiques. Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques on peut avoir un effet magnétocalorique dit inverse : ces matériaux se refroidissent lorsqu'on applique le champ et ils se réchauffent lorsqu'on élimine le champ.

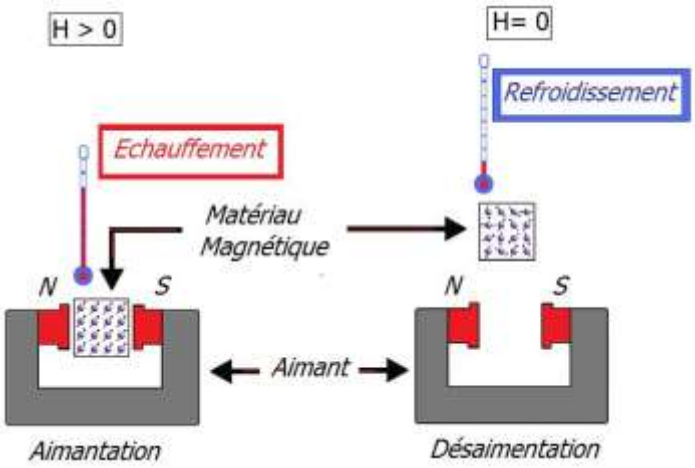


Figure 14: Effet magnétocalorique.

L'effet magnétocalorique est maximal au voisinage de sa température de transition magnétique et dépend de la nature des transitions. Il devient très important dans le cas des transitions du premier ordre où l'aimantation évolue très rapidement avec la température. On parle de transition du premier ordre quand la dérivée première de l'énergie libre de Gibbs est discontinue et de transition du second ordre quand la dérivé première de l'énergie de Gibbs est continue et la dérivée seconde discontinue. Plus simplement, une transition de premier ordre est abrupte alors qu'une transition de second ordre est plus étalée. Sur la figure 15 on peut voir la relation entre la nature de la transition et la variation d'entropie [53].

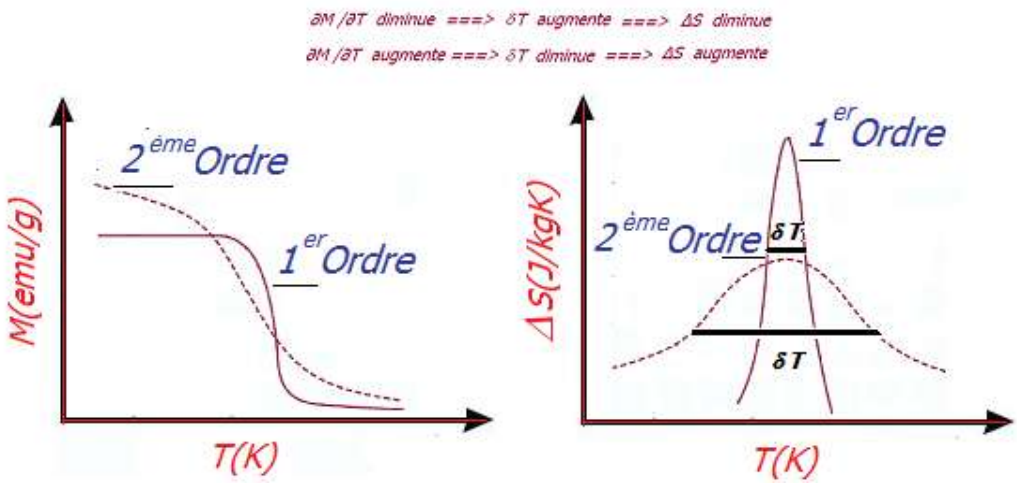


Figure 15: Transitions de phases et variations de l'entropie magnétique associées.

Dans le cas de transition de 1er ordre la variation de l'entropie est amplifiée considérablement. Mais, cela s'opère au détriment de la plage de température d'utilisation δT qui s'en trouve réduite [55].

L'entropie d'un matériau magnétique à pression constante dépend du champ magnétique $\mu_0 H$ et de la température T. En effet, L'effet magnétocalorique EMC est la conséquence directe du couplage magnétothermique entre les différentes contributions à l'entropie totale S qui sont l'entropie du réseau S_r, l'entropie électronique S_e et l'entropie magnétique S_m :

$$S(T,B) = S_r(T) + S_e(T) + S_m(T,B)$$

Lorsqu'on effectue une variation du champ de 0T à H_1 (H_1 > 0T) de manière adiabatique et réversible, le système subit une élévation de la température et une diminution de l'entropie magnétique ΔS_m. Cette élévation ΔT peut être évaluée comme la différence isentropique des courbes S(T) à 0T et H_1 représentées sur la figure ci-dessous (Figure16). La différence entre les courbes entropiques à 0T et H_1 à une température donnée correspond à la variation de l'entropie magnétique ΔS_m.

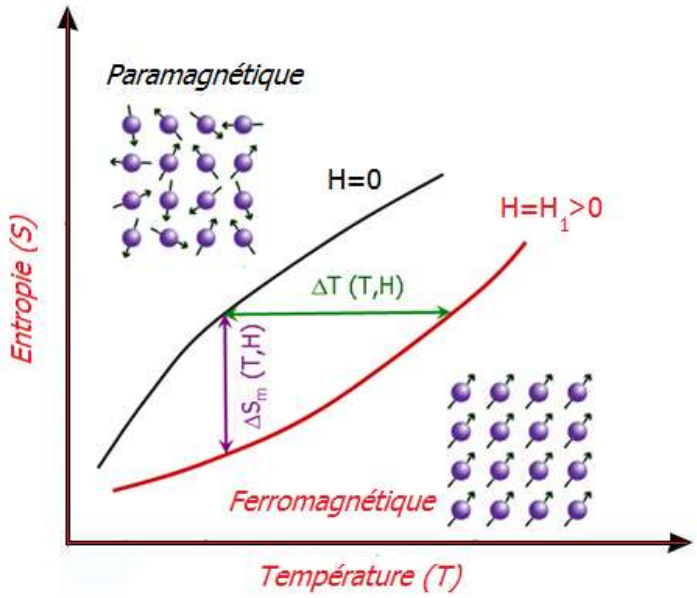


Figure 16: Principe thermodynamique de l'effet magnétocalorique

La variation de la température adiabatique ΔT et la variation de l'entropie magnétique ΔS_m représentent ainsi les deux grandeurs physiques permettant de quantifier l'effet magnétocalorique. La variation maximale d'entropie magnétique $\Delta S_m(T)$ et la variation de température adiabatique ΔT sont deux critères importants pour juger des propriétés

magnétocaloriques d'un tel matériau. Cependant, la comparaison indépendante de $\Delta S_m(T)$ et ΔT ne permet pas d'obtenir une estimation complète des performances magnétocaloriques des matériaux.

Deux autres valeurs caractéristiques, prenant en compte à la fois ΔS_m et ΔT, permettent d'évaluer plus précisément et de comparer les matériaux réfrigérants (figure 17): le pouvoir de refroidissement relatif et la capacité de réfrigération [54,55]. Le pouvoir de refroidissement relatif ou RCP (Relative Cooling Power) qui peut être calculé à partir de $\Delta S_m(T)$, on a alors un RCP qui correspond au produit de la variation d'entropie maximale de $\Delta S_m(T)$ par sa largeur à mi hauteur δ_{TFWHM} :

$$RCP = -\Delta S_m^{max} * T\delta_{TFWHM}$$

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

$$Q = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m\ (T)dT$$

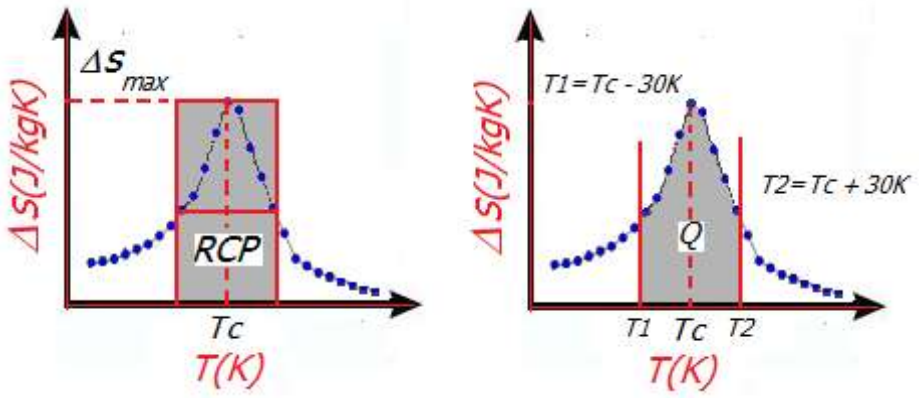


Figure 17: pouvoir de refroidissement relatif RCP et Capacité de réfrigération Q

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

La variation de la température adiabatique ΔT et la variation de l'entropie magnétique $\Delta S(T)$ sont déterminées à partir de mesures physiques : mesures d'aimantation et/ou mesures

de chaleur spécifique. Les relations thermodynamiques qui les lient entre elles sont décrites dans les paragraphes suivants.

1. Equations thermodynamiques

Il est nécessaire de rappeler les propriétés thermodynamiques d'une substance magnétique plongée dans un champ magnétique pour mieux comprendre l'origine physique de l'effet magnétocalorique [56]. Le potentiel thermodynamique adapté à la description d'un tel système est l'enthalpie libre G (énergie libre de Gibbs). Elle est uniquement fonction des variables intensives, c'est-à-dire de la température T, de la pression P et de l'induction magnétique B. B étant directement lié au champ magnétique extérieur H par la relation suivante $B = \mu_0 H$.

G s'exprime en fonction de l'énergie interne U et des variables extensives telle que l'entropie S, volume V et l'aimantation M.

$$G = G(T, P, B) = U + PV - MB - TS$$

Les substances en question étant généralement à l'état solide, on peut négliger tout effet dû au volume et à la pression (la pression autour de l'échantillon est inférieure à 10^{-6} mbar) et on peut écrire la différentielle totale exacte de l'enthalpie libre comme suit:

$$\mathrm{dG} = \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{B}} \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{B}}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{dB} = -\mathrm{MdB} - \mathrm{S\,dT}$$

Les dérivées partielles secondes croisées d'une différentielle exacte étant identiques:

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{B}}\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{T}}\right) = \frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{B}}\right)$$

D'où la relation de Maxwell–Weiss :

$$\left(\frac{\partial \mathrm{B}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{B}}\right)_{\mathrm{T}}$$

Dans le cas d'une transformation réversible, la différentielle de l'entropie S peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mathrm{dS} = \left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{B}} \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{B}}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{dB} = \frac{\mathrm{C_B}}{\mathrm{T}} \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{B}} \mathrm{dB}$$

Une variation de la température dT induit un effet sur l'entropie, décrit par la chaleur spécifique à champ constant

$$C_B = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_B$$

alors que l'effet d'une variation *dB* du champ est décrite par le coefficient de l'aimantation

$$\alpha_M = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = -\left(\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_B\right)_T$$

Ce dernier décrit l'effet magnétocalorique.

Dans le cas d'une transformation adiabatique, l'effet magnétocalorique s'exprime par :

$$EMC = \Delta T = -\frac{T}{C_B}\int_0^{B_{max}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB$$

Cette équation montre que la variation de l'entropie est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température et à la variation du champ magnétique.

2. Méthodes de caractérisation de l'EMC

a. Mesures directes

En utilisant un capteur de température en contact direct avec un échantillon magnétique, on peut mesurer l'échauffement de ce matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ magnétique. La figure 18 illustre bien le principe de la méthode de mesure. Ce principe ne permet que des mesures à température fixe et à des champs relativement faibles (de l'ordre de 1 T). Pour pallier ces limitations et utiliser cette méthode pour caractériser de manière complète et précise l'EMC des dispositifs plus sophistiqués ont été mis au point [57]. Dans ces systèmes, l'isolation thermique de l'échantillon a été améliorée pour assurer des conditions adiabatiques et des mesures différentielles de température utilisant des thermocouples de qualité ont été mises en œuvre pour augmenter la précision. De plus, des circuits électroniques ont été introduits pour compenser l'effet de la variation du champ magnétique sur la réponse des capteurs de température. Les erreurs de mesure estimées sont de l'ordre de 5 à 10 % [58].

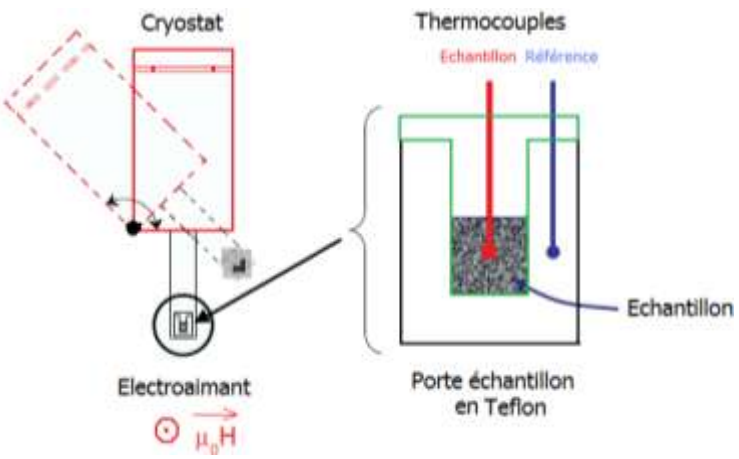


Figure 18: Principe de la mesure directe

b. Mesures calorimétriques

La chaleur spécifique ou la capacité calorifique d'un matériau est définie comme la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever sa température d'un degré. La capacité calorifique mesurée à pression constante en fonction de la température dans un champ magnétique constant, $C_p(T)_H$, constitue la caractérisation la plus complète d'un matériau magnétique par rapport à la détermination de son EMC [59]. En effet, elle donne accès à toutes les propriétés magnétocaloriques intervenant dans la réfrigération magnétique, à savoir, la capacité calorifique, les variations d'entropie magnétique ΔS_M et adiabatique de la température ΔT_{ad}. Ces différents paramètres sont liés selon les équations :

$$S_M(T,B) = \int_{T_f}^{T} \frac{C_p(T,B)}{T} dT$$

avec T_f est la température froide.

$$\Delta S_M(T,\Delta B) = S_M(T,0) - S_M(T,B)$$

$$\Delta T_{ad}(T,\Delta B) = \frac{T}{C_p(T,B)} \Delta S_M(T,\Delta B)$$

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

simultanément à toutes les propriétés magnétocaloriques intervenant dans la réfrigération magnétique. Cependant, elle reste une méthode lourde à mettre en œuvre et n'apporte pas plus de précision que la méthode directe.

c. Mesures magnétiques

La variation de l'entropie magnétique est reliée à l'aimantation M(T, B) par l'équation.

$$S_M(T,B) = \int_{T_f}^{T} \frac{C_p(T,B)}{T} dT$$

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)

L'intégration numérique de cette dernière donne les valeurs de ΔS_M à différents champs et températures:

$$\Delta S_M(T_i, \Delta B) = \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B_j) - M_i(T_i, B_j)}{T_{i+1} - T_i} \delta B_j$$

C'est la méthode la plus utilisée, en particulier au voisinage de la température ambiante ; elle permet une évaluation rapide des performances magnétocaloriques des matériaux. L'étude sur la précision de la méthode réalisée par Pecharsky et Gschneidner [64] montre qu'elle est meilleure que la méthode calorimétrique dans la gamme des températures proches de l'ambiante (3 à 10 % d'erreur relative).

Les courbe ΔS_M pour différents champs magnétiques permettent d'accéder à la variation de la chaleur spécifique ΔC_p à l'aide la formule suivante :

$$\frac{\partial(-\Delta S_M(T,H))}{\partial T} = \frac{\partial(\int_0^T \frac{C_P(T,0)-C_P(T,H)}{T} dT)}{\partial T} \Rightarrow$$

$$-T\frac{\partial(\Delta S_M(T,H))}{\partial T} = C_P(T,0) - C_P(T,H) = -\Delta C_P(T,H)$$

d. Application de l'EMC à la production du froid

La réponse d'un matériau magnétocalorique à un champ magnétique (aimantation /désaimantation) est similaire à la réponse d'un gaz à une compression ou à une détente. Une analogie entre la réfrigération à compression conventionnelle et la réfrigération magnétique est décrite sur la figure 19. Dans la réfrigération à compression, le gaz réfrigérant est comprimé et sa température augmente. La chaleur induite est alors évacuée vers la source chaude. Lors de sa détente le gaz réfrigérant se refroidit permettant ainsi d'absorber la chaleur de la source froide ou de l'espace à refroidir. C'est le cycle de fonctionnement de la réfrigération conventionnelle à compression. Ce cycle se reproduit n fois pendant la durée de fonctionnement. On peut reproduire ce cycle en remplaçant le gaz par le matériau magnétocalorique et les phases compression / détente par les phases aimantation / désaimantation. Ainsi, la répétition du cycle d'aimantation et de désaimantation jointe aux échanges thermiques avec les sources chaudes et froides appropriées remplace le fonctionnement du compresseur rencontré dans les systèmes conventionnels.

e. Critères de sélection

Comme le matériau magnétocalorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, il doit disposer de certaines caractéristiques pour être intéressant [60]. La prise en considération de certaines conditions importantes est inéluctable lors de la sélection du matériau :

- une température de transition proche de la température d'une application visée,
- un effet magnétocalorique le plus large possible couvrant une large gamme de température,
- une grande résistance électrique pour diminuer les pertes par courant de Foucault,
- une grande conductivité thermique pour améliorer l'efficacité des échanges,
- l'absence d'hystérèse magnétique pour l'efficacité du processus d'aimantation,
- l'absence d'hystérèse thermique pour la réversibilité du cycle thermodynamique,
- des hystérésis magnétique et thermique minimales permettant d'avoir des fréquences de fonctionnement élevées et donc une puissance frigorifique assez importante,
- de bonnes propriétés mécaniques afin de simplifier les processus de fabrication,
- des matériaux résistants à la corrosion,
- faible rugosité du matériau et faible viscosité du fluide pour réduire les pertes de charge à l'écoulement,
- un coût d'élaboration et de production faible, nécessaire pour les applications commerciales.

Ainsi, les matériaux intéressants pour la réfrigération magnétique sont principalement des intermétalliques à base de terre rare et/ou à base d'élément de transition 3d. Le défaut récurrent de tous ces matériaux est la faible étendue de leur domaine de travail. Du point de vue applicatif, ce critère est tout aussi important qu'un fort effet magnétocalorique, ainsi dans le but de pallier à ce défaut, plusieurs solutions sont envisageables :

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

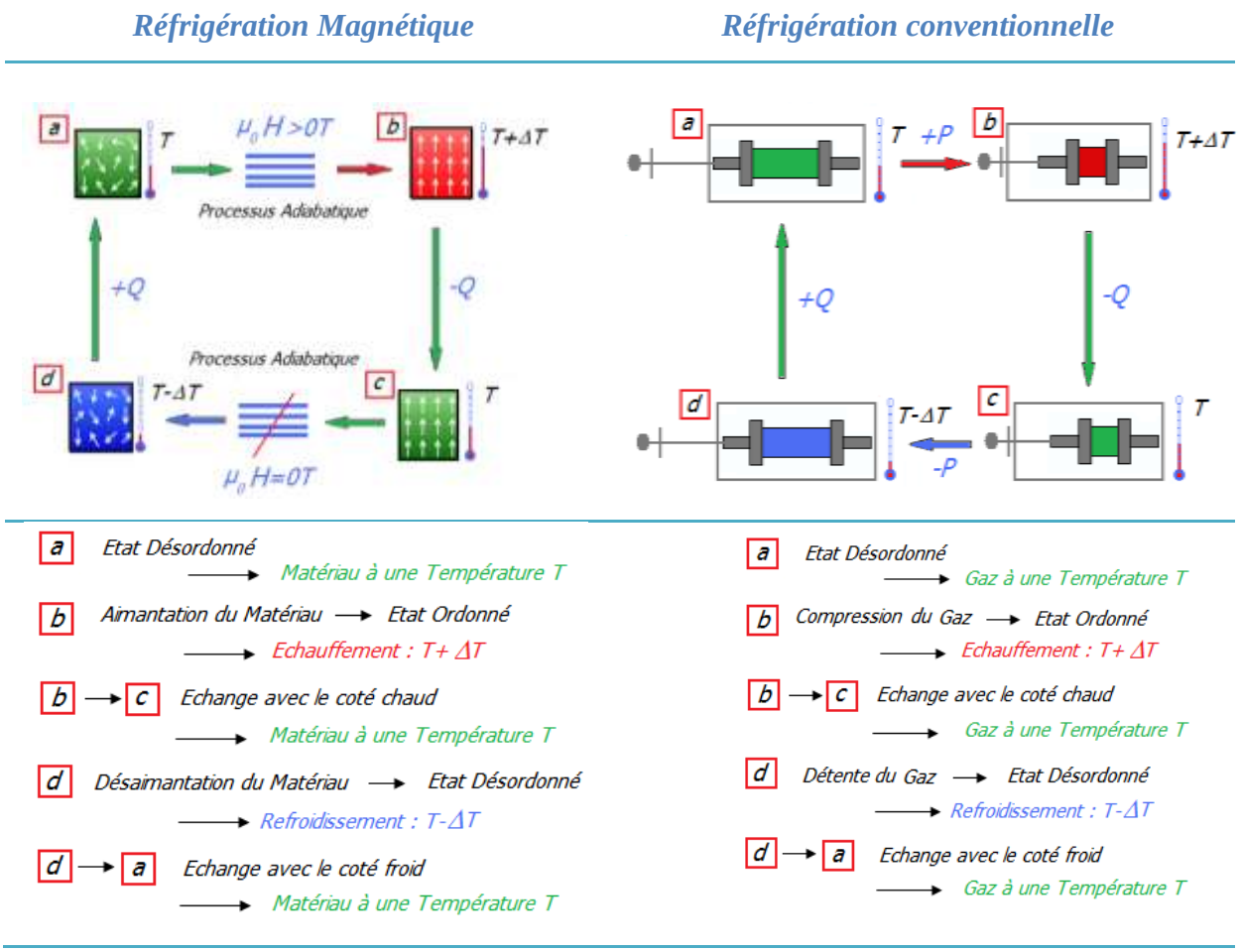


Figure 19: Analogie entre un cycle thermomagnétique et un cycle thermodynamique classique

Outre que le gadolinium, d'autres familles sont aujourd'hui étudiées et depuis une dizaine d'année des composés de terres rares ou d'éléments de transition, sous leur forme métallique, en alliage ou oxydes sont proposés. La découverte d'un EMC géant dans $Gd_5Ge_2Si_2$ au voisinage de 276 K par V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner en 1997 [61] a

révolutionné ce domaine de la physique. Cette découverte a augmenté l'intérêt pour la réfrigération magnétique autant sur le plan fondamental que sur le plan pratique. Des nombreuses publications scientifiques ont vu le jour et leur nombre ne cesse d'augmenter chaque année ce qui témoigne de la vigueur de la thématique.

Les manganites de terres-rares sont connues depuis plus de cinquante ans, pourtant ce n'est qu'en 1996 que leurs propriétés magnétocaloriques ont été révélées [62]. Depuis, beaucoup d'attention a été portée sur l'étude de ces manganites qui se composent de plusieurs familles de composés, dont certains possèdent un EMC comparable à celui de Gd. Leurs avantages sont qu'elles ne sont pas chères, qu'elles ne présentent pas de problème d'oxydation et de plus, qu'elles présentent un faible champ coercitif aussi bien qu'une importante résistance électrique. La famille de manganite la plus connue est constituée par les pérovskites de composition $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Il a été démontré que de petits écarts à la stœchiométrie, tel qu'un déficit en lanthane, entraînent d'importantes variations sur les propriétés magnétiques de ces composés. Par exemple, les composés $La_{0,8}\square_yCa_{0,2}MnO_3$ présentent une augmentation de leur température de Curie de 182K à 260K lorsque y passe de 0 à 0,05 puis reste constant ou bien diminue jusqu'à ce que y = 0,1. Concernant ΔS_m, elle augmente de 1,5 J/kg K à 3,8 J/kg K, respectivement lorsque y passe de 0 à 0,03 pour μ_0H = 1T puis parvient à une valeur constante 2,7 J/kgK pour $0,05 \leq y \leq 0,1$ [63]. D'autres travaux ont montré que T_C croît également lorsque la concentration en calcium est augmentée ou que d'autres éléments tels que le strontium ou le plomb sont ajoutés mais cela a pour conséquence une chute considérable de la valeur de ΔS_m. Le tableau 2 ci-dessous donne les caractéristiques magnétocaloriques (variation d'entropie et variation de température) de quelques familles de manganites.

Tableau 2: Propriétés magnétocaloriques de quelques manganites

Composition	T_C *(K)*	$\mu_0 H$ *(T)*	ΔSM *(J/kg K)*	*RCP (J/kg)*	*Référence*
$Pr_{0,25}Nd_{0,25}Sr_{0,5}MnO_3$	170	1,35	1,65	24	[64]
$Pr_{0,8}Pb_{0,2}MnO_3$	175	1,35	2,64	55	[65]
$Pr_{0,6}Pb_{0,4}MnO_3$	254	1,35	3,68	33	[70]
$Pr_{0,63}Sr_{0,37}MnO_3$	300	5	8,52	511	[66]
$La_{0,8}Pb_{0,2}MnO_3$	294	1,5	1,22	92	[67]
$La_{0,7}Pb_{0.3}MnO_3$	352	1,5	0,96	48	[74]
$La_{0,28}Nd_{0,42}Sr_{0,3}MnO_3$	302	1,5	1.25	-	[68]
$La_{0,8}K_{0,1}Na_{0,1}MnO_3$	330	5	4,39	238	[69]
$La_{0,8}Ag_{0,15}K_{0,05}MnO_3$	300	1	1,79	42,90	[70]
$La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_3$	332	1	0,80	40	[71]
$Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	320	2,5	2,3	3,5	[72]
$La_{0,75}Ca_{0,125}Sr_{0,125}MnO_3$	282	1,5	1,50	108	[73]
$La_{0,75}Ca_{0,1}Sr_{0,15}MnO_3$	325	1,5	2,85	72	[80]
$La_{0,7}Ca_{0,2}Sr_{0,10}MnO_3$	308	5	7,45	374	[74]
$La_{0,7}Ca_{0,2}Pb_{0,1}MnO_3$	295	1,35	2,53	45	[75]
$La_{0,7}Ca_{0,1}Pb_{0,2}MnO_3$	337	1,35	3,72	71	[82]
$La_{0,62}Bi_{0,05}Ca_{0,33}MnO_3$	248	2	5,30	125	[76]
$La_{0,60}Nd_{0,10}Ca_{0,30}MnO_3$	233	1	1,95	37	[83]
$La_{0,50}Nd_{0,20}Ca_{0,30}MnO_3$	213	1	2,31	60	[83]
$La_{0,6}Nd_{0,1}Ba_{0,3}MnO_3$	285	1	1,85	27	[77]
$La_{0,55}Nd_{0,15}Ba_{0,3}MnO_3$	269	1	2,22	31	[84]
$La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2}MnO_3$	354	1	2,26	67	[78]
$La_{0,7}Sr_{0,2}Na_{0,1}MnO_3$	345	5	118,4	307,1	[79]
$La_{0,7}Sr_{0,2}Ag_{0,1}MnO_3$	335	5	116,6	271	[86]
$La_{0,7}Sr_{0,2}K_{0,1}MnO_3$	315	5	121,1	337,9	[86]
$La_{0,67}Ba_{0,33}Mn_{0,98}Ti_{0.02}O_3$	314	5	3,24	307	[80]
$La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,6}Cr_{0,4}O_3$	242	2	0,47	110	[81]
$La_{0,6}Eu_{0,1}Ba_{0,3}MnO_3$	312	1	1,98	38,42	[82]
$La_{0,67}Ba_{0,33}Mn_{0,9}Cr_{0,1}O_3$	324	5	4,20	238	[83]

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous somme intéressé à rappeler certaine notions indispensables pour la compréhension de la suite de ce travail. Nous avons détaillé les propriétés physiques essentielles des oxydes de manganèse de structure pérovskite. Ce chapitre est donc une introduction pour définir la réfrigération magnétique et son concept de base, l'effet magnétocalorique ainsi que les caractéristiques générales des manganites matériau envisagé pour la réfrigération magnétique dans ce travail. Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude de l'influence des substitutions dans le site A des manganites à base de praséodyme et à introduire des lacunes en baryum dans les manganites à base du lanthane sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocalorique.

Références

[1] Etienne Du Tremolet De Lacheisserie ; Magnetisme. Tome 1, fondements, EDP Sciences (2000)

[2] S.F.A. Kettele, Physical inorganic Chemistry. A Coordination Chemistry Approch, Oxford University Press (1998)

[3] A.Michel , Magnétisme Généralité , Masson et Cie Editeur, (1966).

[4] A. Arrott, Phys.Rev., **108**, 1394 (1957)

[5] G.C. Lin, Wie Q, J. X. Zhang J. Magn. Magn. Mater **300** 392 (2006)

[6] M.H. Phan, S.B.Tian, D.Q Hoang, S.C. Yu, C. N.guyen, A .N. Ulyanos J. Magn. Magn. Mater **258**, 309 (2005)

[7] Z. M .Wang, G Ni, Q. Y. Xu, H. Sang , Y .W .J. Du. Appl. Phys **90,** 5689 (2001)

[8] G. Prinz Science, **282,** 1660 (1998)

[9] J.Coey, M.Viret, S. Von Molnar Advances in Physics, **48,** 167 (1999)

[10] Y.Tokura, Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1(1999).

[11] S.Wolf, D.Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S.Von Molnar, M. Roukes, A. Chtchelkanova, D. Treger Science, 294, 1488(2001)

[12] R.Voorhoeve, J. Remeika, P. Freeland, B. Matthias, Science, **177**, 353(1972)

[13] R.Hammami, S.Aissa, H. Batis Applied Catalysis A: General, **353**,145(2009).

[14] J.Sun, C. Xiong, B. Shen, P. Wang, Y. Weng , App. Phys. Lett, **84**, 2611(2004)

[15] K. Nonaka, M. Akiyama, T. Hagio, A. Takase Journal of the European Ceramic Society,. **19**, 1143(1999).

[16] H.Ullmann, N.Trofimenko, F.Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou Solid State Ionics,**138**, 79(2000).

[17] S. Skinner, Fuel Cells Bulletin, **4**(33), 6 (2001).

[18] H.Wang, X.Jiao, Q.Liu, X. Xuan, F.Chen, W. Wu Journal of Physics D: Applied Physics,. 43(3) (2010)

[19] H.Tetsuka, Y.Shan, K.Tezuka, H. Imoto, K. Wasa, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 24(2), L4(2006).

[20] R. von Helmot, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schulz, K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71 2331 (1993)

[21] Jonker G., Van Santen J. Physica, 1950. 16(3), 337

[22] P.Schiffer, A.Ramirez, W.Bao, S.W. Cheong, Phys Rev Lett, 75(18), 3336 (1995).

[23] J. B. Goodenough, W. Gräper, F. Holtzberg, D. L. Huber, R. A. Lefever, J. M. Longo, T. R. McGuire, S. Methfessel. (1970).

[24] K. Tezuka, Y.Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimoja, Y. Morii, J. Solide. State.Chem.**141** (1998) 404.

[25] S. Geller, J. Chem. Phys, **24**, 1236(1956).

[26] V. M. Goldshmidt, Geochemische Verteilungs gesetze du Elementen VII, VIII (1927) (1928).

[27] R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751(1976).

[28] D.Casa, V. Kiryukhin, , O.A.Saleh, B. Keimer, J.P.Hill, , Y. Tomioka, Y.Tokura, Europhys. Lett. 47, 90 (1999)

[29] Stéphane Savard, examen prédoctoral Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2004.

[30] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 75, 109 (1995).

[31] S. Satpathy, Phy. Rev. Lett. **76**, 960 (1996).

[32] Smolyaninova Vera Nikolaevna. Thèse de doctorat Université du Maryland : 164 (1999).

[33] H. A. Jahn , E. Teller Proc. R. Soc. Lond. A 161(1937)

[34] Zener, C. Phys. Rev. **82**, 403(1951).

[35] P.W. Anderson, H. Hasegawa. Phys. Rev. **100**, 675 (1955).

[36] K. Kubo, N. Otaha. J. Phys. Soc. Japan **33**,21 (1972).

[37] Goodenough, J. Phys. Rev. **100**, 564(1955).

[38] S. W Cheong and H.Y. Hwang. by Y. Tokura (Gordon and Breach), (1999).

[39] R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, S. Okamoto, and S. Ishihara. Phys. Rev. B, **69**,054433, (2004).

[40] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau. Phys. Rev. B,**60**,12191, (1999).

[41] A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Amamitsu, G. kido,Y. Tokura,Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).

[42] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, J. Solid. Stat. Chem. **120**, 204 (1995).

[43] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnan, R.Mahesh, N. Rangavittal, C. N. R. Rao, Phys. Rev. B **53**, 3348 (1996).

[44] J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J. L. Garcia-Munoz, X.Obradors, Phys. Rev. Lett. **76**, 1122 (1996).

[45] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, Phys.Rev. Lett. **75**, 914 (1995).

[46] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield; Phys. Rev. B **54**, 15622 (1996)

[47] W. Boujelben, M. Ellouze, A. Cheikh-Rouhou, R. Madar, H. Fuess, Phys. Stat. Sol. (a) **201**, 1410 (2004).

[48] A. Ammar, S. Zouari, A. Cheikhrouhou, Phys. Stat. Sol. (c) **4441**,1 (2004).

[49] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou ,J .Pièrre.J.C.Joubert Physica B, **321**, 37(2002) .

[50] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J.C.Joubert, J .Pièrre. J.Alloys Com . **314**,15 ,(2001).

[51] E Warburg., Ann. Phys. Chem., **13**, 141(1881).

[52] P.Weiss, A.Piccard, Compt. Rend. Ac. Sc.166, 352 (1918).

[53] A.Lebouc, F. Allab, J.M. Fournier, J.P. Yonnet, Techniques de l'Ingénieurs (2005).

[54] A. M.Tishin, K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky. Phys. Rev. B **59**, 503(1999).

[55] A.M.Tishin, , Hand Book of Magnetic Material, Vol.12, Ed. Buschow K.H.J., North Holland, Amsterdam (1999).

[56] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen International Journal of Refrigeration **26**, 622(2003)

[57] Imada, Masatoshi, Atsushi FUJIMORI et Yoshinori TOKURA. Rev. Mod. Phys. **70**,1039 (1998)

[58] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, J. Magn. Magn. Mater. **200** , 44 (1999).

[59] V. Pecharsky, K. Gschneidner, J. App.Phys,**86,** 565(1999).

[60] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, J. Appl. Phys, **90**, 4614 (2001).

[61] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Phys. Rev. Lett., **78** 4494 (1997).

[62] D. T. Morelli, A. M. Mance, J. V. Mantese and A. L. Micheli. J. Appl. Phys. **79** 373(1996).

[63] W. Chen, W. Zhong, C. F. Pan, H. Chang and Y. W. Du, Acta Phys. Sin. **50**, 319(2001).

[64] N. Chau, D.H. Cuong, N.D. Tho, H.N. Nhat, N.H. Luong, B.T. Cong, J. Magn. Magn. Mater. **272**, 1292 (2004).

[65] M.H. Phan, H.X. Peng, S.C. Yu, D.T. Hanh, N.D. Tho, N. Chau, J. Appl. Phys. **99**

08Q108 (2006).

[66] M.H. Phan, H.X. Peng, S.C. Yu, J. Appl. Phys. **97**,10M306 (2005).

[67] S.G. Min, K.S. Kim, S.C. Yu, H.S. Suh, S.W. Lee, IEEE Trans. Magn. 41,2760(2005)..

[68] K. Cherif, S. Zemni, Ja. Dhahri, Je. Dhahri, M. Oumezzine, M. Ghedira, H. Vincent J. Alloys Compd. **396,** 29 (2005)

[69] M. Koubaa, Y. Regaieg, W. Cheikhrouhou Koubaa, A. Cheikhrouhoua,S. Ammar-Merah, F. Herbst, J. Magn. Magn. Mater. **323,** 252 (2011).

[70]Y. Regaieg, M. Koubaa,W. Cheikhrouhou Koubaa, A. Cheikhrouhou, L. Sicard, S. Ammar-Merah, F. Herbst. Mat. Chem.Phys **132** 839 (2012).

[71]M. Baazaoui, M. Boudard, S. Zemni, Mat. Let. **65** (2011) 2093

[72]S. Zemni, M. Baazaoui , Ja. Dhahri , H. Vincent, M. Oumezzine. Mat. Let. **63,** 489 (2009).

[73] Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen, Y.W. Du, Solid State Commun. 105, 89(1998).

[74] M.H. Phan, S.C. Yu, N.H. Hur, Appl. Phys. Lett. **86**, 072504. (2005)

[75] Phan M.H., Peng H. X., Yu S.-C., Tho N.D., Nhat H.N., Chau N. J. Magn. Magn. Mater.**316**, e562 (2007)

[76] H. Gencer, S. Atalay, H.I. Adiguzel, V.S. Kolat, Physica B **357**, 326(2005).

[77] W. Chen, L.Y. Nie, W. Zhong, Y.J. Shi, J.J. Hu, A.J. Li, Y.W. Du, J. Alloys Compd. 395 23(2005).

[78] M.H. Phan, S.B. Tian, D.Q. Hoang, S.C. Yu, C. Nguyen, A.N. Ulyanov, J. Magn. Magn. Mater. **309**, 258 (2003).

[79] W. Cheikh-Rouhou Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou Physics Procedia **2**, 989(2009).

[80] Ma. Oumezzine, S. Zemni, O. Pena J. Alloys Compd. **508,** 292 (2010).

[81]N. Kallel , S. Kallel, A.Hagaza, M. Oumezzine, Physica B **404**, 285 (2009).

[82] J. Dhahri, A. Dhahri, E. Dhahri, J. Magn. Magn. Mater. **321,** 412 (2009).

[83] Ma. Oumezzine, O. Pena, S. Kallel, M. Oumezzine, J. Alloys Compd. **539,**116 (2012).

"Research" means "to search again." Why not?
Sometimes, a new interpretation emerges that is of vast importance.
Isaac Asimov

2

Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les principales techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. Nous commençons d'abord par présenter la méthode d'élaboration des matériaux étudiés puis nous donnons une description des différentes techniques utilisées.

II. État de l'art de la synthèse des pérovskites de manganèse

Les pérovskites de manganèse ont été largement étudiées depuis soixante ans, que ce soit pour comprendre les différents phénomènes rencontrés au sein de cette structure ou encore pour développer de nouvelles applications (électronique, dépollution, pile à combustible, etc.). La synthèse des pérovskites par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. C'est une réaction en phase solide à haute température donc par voie sèche. Le but est d'obtenir à partir d'un mélange de composés solides en poudre, en proportion stœchiométriques, un nouveau produit par un traitement thermique approprié.

1. Elaboration des échantillons

L'organigramme général d'élaboration de nos échantillons peut être décrit en termes identiques à celui définissant la fabrication d'une céramique traditionnelle basée sur la technique de frittage (Figure 1). Cette technique est définie comme opération thermique au cours de laquelle s'effectue la liaison des particules de poudres en une masse suffisamment cohérente pour résister aux contraintes rencontrées en service [1-2-3].

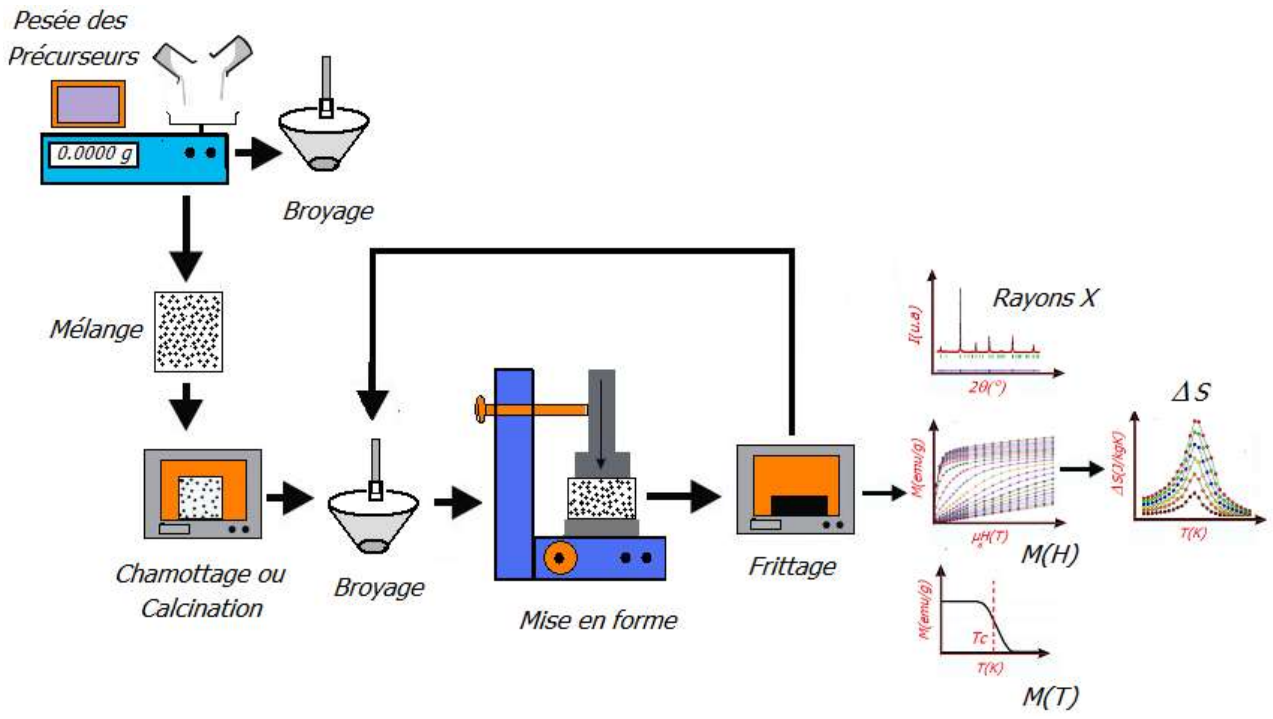


Figure 1: Principales étapes de fabrication d'une céramique afin d'être caractérisée

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du processus utilisé au cours de notre travail.

2. Matières premières

D'une façon générale, les matières premières sont constituées essentiellement d'une poudre de carbonates, d'oxydes, de nitrates etc. Une poudre est un état fractionné de la matière. Il s'agit d'un solide présent sous forme de grains de petite taille (de l'ordre de 1µm) ayant une forme régulière, avec un arrangement de taille très étroit. Le problème capital concernant les matières premières de base est l'embarras rencontré lors de l'évaluation des paramètres essentiels traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il

est manœuvré à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle primordial dans la fabrication d'une céramique.

3. Mélange - Broyage

Il s'agit d'une phase indispensable dans la fabrication d'une céramique. Au cours de cette opération on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant des proportions stœchiométriques déterminées par l'équation de la réaction. Le matériau de référence de masse comprise entre 2 et 5g est broyé dans de l'éthanol dans un mortier en agate pendant 30 mn. En utilisant une pastilleuse et une presse hydraulique, la poudre obtenue est mise sous la forme d'une pastille de diamètre 13 mm et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Cette pastille est alors mise dans un creuset de platine ou en alumine et introduite dans un four électrique réglable.

4. Chamottage ou calcination

Le chamottage a pour objectif de transformer un mélange de poudres en un matériau de structure cristalline et de composition chimique bien définis, ce matériau étant l'élément spécifique principal ou unique de la future céramique. Dans ce but, un traitement thermique des matériaux est effectué pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et l'obtention d'un corps homogène assurant la formation de la phase recherché. Dans le cas des carbonates et d'oxydes, les précurseurs sont mélangés à l'air libre (enrichie en dioxygène O_2) pour obtenir des matériaux exempts de lacunes d'oxygène. Au cours de cette réaction il y a dégagement de la vapeur d'eau de et du dioxyde de carbone [4].

Sans ce chamottage, les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient ainsi agir défavorablement sur la microstructure de la céramique.

Cependant, un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau suivant [5].

Tableau 1: Les problèmes et leurs causes.

Problèmes possibles	***Causes***
Défauts d'homogénéité	Mauvaise diffusion, Mélange mal préparé, particules de trop grande taille
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Cristallisation des grains avec grossissement, Apparition d'une phase liquide (température trop élevée)
Existences de phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, Réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Broyage inopérant, Mauvaise cohérence du mélange
Impuretés externes	Contamination par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li etc.) Réaction avec l'humidité atmosphérique, Pollution liée au broyeur où à la nacelle.

5. Broyage de la chamotte

Après le traitement thermique, le matériau est broyé afin de diminuer la taille des grains, d'homogénéiser la poudre et d'augmenter sa réactivité. Cette opération, malgré le fait qu'elle constitue toujours une source de pollution, est indispensable pour l'obtention des grains fins. Elle sert également à ajuster la surface spécifique du matériau en minimisant la porosité intergranulaire. Pour réduire les possibilités de contamination, le broyage s'effectue manuellement dans un mortier en agate ou encore à l'aide d'un broyeur à boule en agate.

L'obtention d'une poudre très finement broyée est indispensable pour la synthèse des oxydes et l'obtention de phases pures.

6. Mise en forme et frittage

La poudre ainsi obtenue est mise sous forme de pastilles de diamètre 13 mm et de 1 à 2 mm d'épaisseur par pressage uniaxial. Les pastilles ont été pressées sous 3,5 tonne/cm^2 durant 1 minute dans un moule en acier.

Le frittage est la phase la plus importante de l'élaboration de la céramique. Elle consiste à porter les pastilles dans des creusets en alumine ou en platine (afin de réduire les possibilités de contamination), dans un four sous air à une température élevée pendant une durée de recuit suffisamment longue pour la formation et la croissance des grains.

La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Les propriétés mécaniques et physiques sont profondément modifiées au cours du frittage tendant à répondre aux fonctions finales attendues.

Lorsqu'on augmente la température de frittage, certaines propriétés s'améliorent (conductivité thermique ou électrique, propriétés élastiques) et atteignent ensuite un plateau au-delà duquel plus aucune amélioration n'est constatée. De même d'autres propriétés, surtout mécaniques, passent par un maximum puis se détériorent. Souvent, une combinaison de plusieurs effets antagonistes est l'origine de la modification observée: par exemple, diminution de porosité suivie de croissance granulaire. Comme la porosité, au même titre qu'une seconde phase, est susceptible de limiter la croissance granulaire, celle-ci est empêchée tant que la porosité n'est pas réduite à un certain niveau. Ce niveau dépend de la poudre initiale (distribution de tailles), de la mise en forme (porosité initiale) et des paramètres de frittage (durée, température).

Lors de la croissance granulaire, la porosité intergranulaire peut devenir intra-granulaire. Dans ce cas, il est souvent plus difficile de résorber complètement la porosité (cinétiques de diffusions différentes) [6].

La méthode d'élaboration des céramiques que nous venons de décrire est très lente et implique une diffusion à longue distance des différents ions. Elle présente l'avantage d'être très facile à mettre en œuvre, cependant elle nécessite plusieurs cycles de broyage et de recuit à des températures élevées.

Nous avons accordé le plus grand soin à l'élaboration des manganites afin d'éviter toute sorte de contamination. Il est à préciser que tous les échantillons à base de Pr et de La

ont été élaborés au Laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté des Sciences de Sfax (L. P. M). Nous décrivons dans ce qui suit les méthodes et les techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

III. Caractérisation des solides

1. Analyse de la structure cristalline

a. Diffraction des Rayons X

La diffraction est une diffusion cohérente du rayonnement par la matière cristallisée. Dans le cas de rayon X le rayonnement interagit avec la densité électronique de l'atome de la matière cible et peut être dévié de différentes manières (Figure 2). Pour observer l'ordre des atomes dans un cristal, la longueur d'onde du faisceau doit être du même ordre de grandeur que les distances entre les atomes.

La diffraction des rayons X est en effet un moyen permettant la détermination de l'arrangement des atomes et des molécules dans les matériaux solides cristallisés. Elle permet donc d'atteindre non seulement les dimensions de la maille, mais encore la nature des liaisons chimiques et la forme des molécules. Toutes ces informations sont d'une importance fondamentale pour l'étude des propriétés des matériaux qui dépendent soit de leur structure atomique soit des défauts de cette structure.

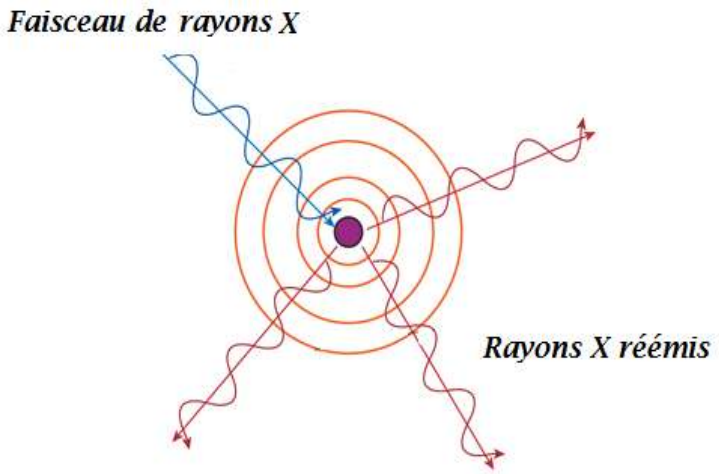


Figure 20: Déviation des rayons X par la matière

La diffraction des rayons X est donc indispensable à l'étude des matériaux céramiques pour différencier les diverses phases d'un mélange et pour déterminer leur domaine d'existence. De nombreuses configurations géométriques sont possibles pour les mesures de diffraction. Nous

avons utilisé un diffractomètre θ-2θ de type « Panalytical X'Pert PRO » appartenant à la Faculté des Sciences de Tunis.

La réalisation technique de ce dispositif peut varier d'un appareil à l'autre mais la géométrie se réduit toujours à la configuration suivante :

- la source est fixe ;
- l'échantillon peut tourner selon les trois angles d'Euler ;
- le détecteur peut tourner autour de l'échantillon.

Il y a bien quatre rotations possibles. Ces appareils permettent de nombreux types de mesures mais seuls deux types nous intéressent ici. En géométrie θ-2θ, la normale à l'échantillon est dans le plan formé par la source, le détecteur et l'échantillon. L'angle ω vaut 2θ, les autres angles sont fixes. On a donc une seule variable indépendante θ. On peut alors déterminer la direction (ou les directions) de croissance cristalline. En géométrie φ-scan, seul φ varie. En faisant varier φ, des pics de diffraction doivent apparaitre à intervalle régulier reflétant la symétrie du cristal.

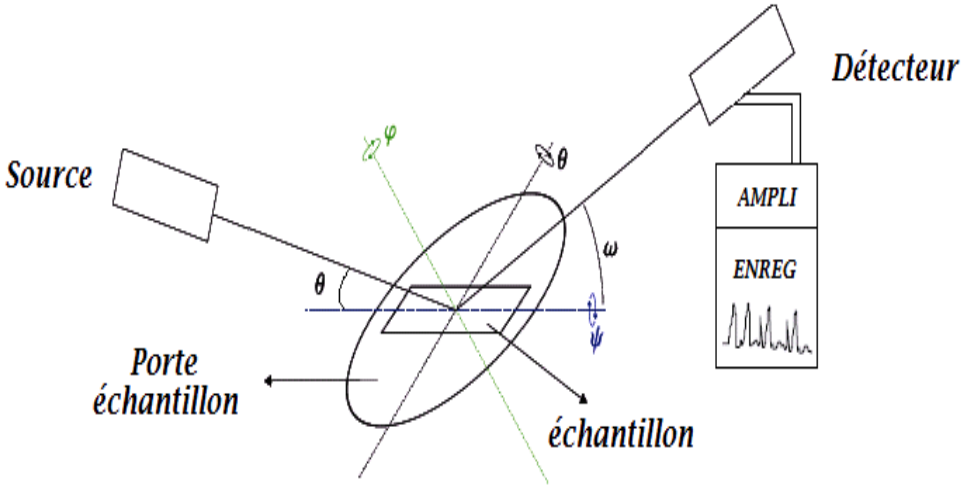


Figure 3: Schéma de principe d'un diffractomètre

b. Le diffractomètre θ-2θ

Pour déterminer les caractéristiques cristallographiques de nos échantillons, on a utilisé un diffractomètre de type « Panalytical X'Pert PRO » équipé d'une source de rayons X à anticathode en cuivre ($\lambda K_{\alpha 1}$=1,5406Å) ou en cobalt ($\lambda K_{\alpha 1}$=1,7889Å), d'un goniomètre de rayon 240 mm, d'un détecteur (X'Celerator) et d'un système électronique d'amplification et

d'enregistrement [7]. La figure 4 présente un tel type de diffractomètre qui est similaire à celui de la Faculté des Sciences de Tunis où nos mesures ont été effectuées.

Figure 4: Diffractomètre Panalytical X'Pert PRO

c. Principe

Le matériau élaboré est réduit en minuscules particules qu'on peut assimiler à des petits cristaux dispersés (poudre). Il y a alors une distribution statistique de cristallites ayant toutes les orientations possibles et, parmi ceux-ci, un grand nombre satisfont à la condition de Bragg pour toutes les familles de plans réflecteurs. Lorsque l'échantillon est irradié ou bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ, chaque atome diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions. Les faisceaux diffusés peuvent être recueillis soit dans un compteur, soit sur un film photographique placé dans une chambre cylindrique dont l'axe est perpendiculaire à la direction du faisceau incident. A l'aide de la relation de Bragg, les distances réticulaires des différentes familles de plans réflecteurs peuvent être calculées. On peut en déduire les paramètres cristallins et le mode de réseau.

La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre monochromateur). On enregistre alors l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le " diffractogramme ".

Le faisceau incident est diffracté par chaque famille de plan réticulaire, caractérisée par les indices de Miller (hkl) selon la loi de Bragg [8]:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \qquad (2.1)$$

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, n l'ordre de la réflexion et d_{hkl} représente la distance réticulaire (distance entre deux plans parallèles consécutifs de la même famille (hkl)) et θ l'angle de diffraction correspondant.

Lorsque les plans réticulaires (hkl) de l'échantillon se trouvent sous une incidence θ vérifiant la loi de Bragg (Figure 5), il y a diffraction sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

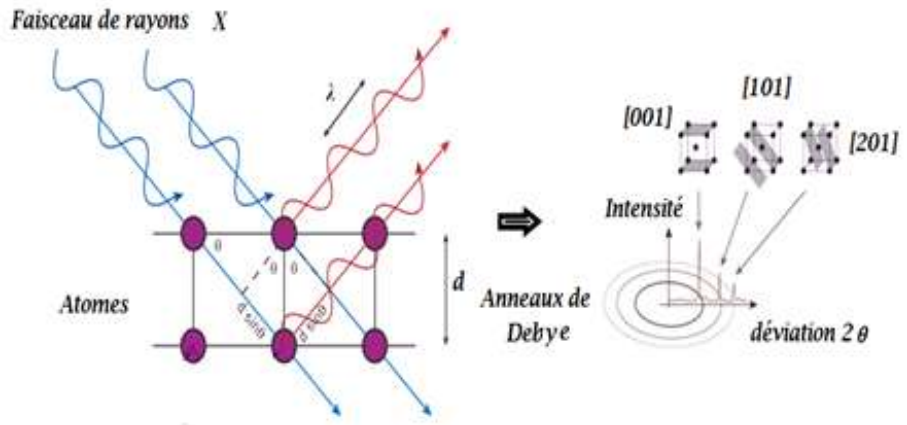


Figure 5: Loi de Bragg.

D'une manière générale, l'ensemble de ces distances réticulaires constitue une véritable fiche signalétique du matériau et permet son identification très rapide, même avec une quantité très faible de matière. Chaque diagramme de diffraction est défini par des positions angulaires θ_{hkl} et par des intensités diffractées I_{hkl}. Il est caractéristique des espèces cristallines et des phases présentes dans l'échantillon. L'ensemble du rayonnement diffracté est enregistré à l'aide d'un détecteur associé à une unité d'acquisition placée derrière L'échantillon. Les conditions d'enregistrement sont définies en fonction de l'emploi envisagé du diagramme :

- balayage du détecteur par pas de 0,02° en 2θ avec un temps de comptage de 5s pour un diagramme de routine, nécessaire pour une simple identification de phase et la mesure des paramètres de maille.

- balayage par pas de 0,01° en 2θ avec un temps de comptage de 10s pour un diagramme destiné pour faire des affinements de structure par la méthode de Rietveld.

L'identification des raies obtenues sur les spectres se fait par comparaison avec celles des fichiers de références établis par le JCDF (Joint Commitee For Power Diffraction File).

d. Exploitation des résultats

Le dépouillement des diffractogrammes obtenus est grandement facilité par l'acquisition numérisée des données et l'utilisation des logiciels. L'élimination de la composante $K_{\alpha 2}$ du doublet K_{α} de la raie utilisée, de façon à ne travailler que sur des données strictement monochromatiques est parfois nécessaire. Cette opération est automatique sur les appareils numérisés (Ceci se fait seulement par les programmes fournis par le constructeur du diffractomètre). Les erreurs systématiques sont ensuite corrigées. On dispose ainsi de la liste des angles expérimentaux θ_{obs}, avec leurs intensités relatives I_{obs}, des raies de diffraction caractéristiques de l'échantillon pour cette radiation. La méthode de poudre ne convient généralement que si l'on a une idée des paramètres de maille et du groupe d'espace de la phase étudiée. Pour être attribuée à une phase cristalline, une famille de raies doit pouvoir être indexée dans sa totalité par les indices de Miller des nœuds de son réseau réciproque, en tenant compte des extinctions systématiques, et avec des écarts entre les positions observées et théoriques inférieures, pour chaque réflexion, aux incertitudes de mesure prés.

e. Affinement de la structure par la méthode Rietveld

Rietveld a proposé une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons (qui a été étendue par la suite aux rayons X) [9]. Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en utilisant simplement les intensités diffractées et montrant la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Cependant, la méthode de Rietveld, est une méthode d'affinement basée sur la méthode de moindres carrés, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition de nouvelles sources synchrotron rendent possible les déterminations structurales ab-initio, à partir de données obtenues sur poudre. Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles

et de bonne qualité, car les informations principales (les paramètres de maille, le groupe d'espace, les postions atomiques, les facteurs d'occupation, les facteurs de température, les paramètres microstructuraux, etc...) obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'état de l'échantillon, en particulier par sa texture:

i. Principe:

Une analyse par diffraction des rayons X répond à la procédure suivante :

- indexation du diffractogramme à partir d'une hypothèse de symétrie et des paramètres de maille cristalline approchés.
- affinement des paramètres de la maille par la méthode des moindres carrés, cette détermination peut se faire en tenant compte de l'ensemble des points mesurés sur le diffractogramme et en affinant simultanément les paramètres de profil et de maille.
- détermination des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld

  Un affinement préalable des paramètres de profil et de maille est donc nécessaire.

La méthode Rietveld consiste, en prenant en compte le profil du diffractogramme de poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum_{i} w_i \, (y_i - y_{ci})^2$$

$$wi \; = 1/S_i^2$$

où w_i est le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion avec (S_i^2 étant la variance assignée à l'observation y_i)

y_i est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$

y_{ci} est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$

Le calcul d'intensité en chaque point i de position $2\theta_i$ sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Dans le cas d'une phase unique :

$$y_{ci}(2\theta) = y_{bi}(2\theta) + \; S \sum_{k} L_k \; P_k F_k^2 \Omega_{ik} \, (2\theta_i - 2\theta_k) A_k$$

où

y_{bi} est l'intensité du fond continu ;
S est le facteur d'échelle ;
L_k le facteur de Lorentz-polarisation ;
F_k le facteur de structure ;
Ω_{ik} la fonction de profil ;
A_k la fonction d'asymétrie ;
P_k la fonction traduisant l'effet d'orientation préférentielle.
L'intensité du fond continu (y_{bi}) est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynomiale.

La fonction de forme normalisée Ω_{ik} modélise la répartition de l'intensité autour du pic "k" à la position θ_k. La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\theta_{ik}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta)G(2\theta, H)$$

avec

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_k}\left[1 + 4\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right)^2\right]^{-1}$$

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_k}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\exp\left[1 + 4\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right)^2\right]$$

Cette fonction simule alors la fonction Voigt normalisée.

La largeur à mi-hauteur H_k est fonction de l'angle et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleottiet, Ricci, elle conduit à l'affinement de trois paramètres U, V et W [10]:

$$H_k^2 = U\mathrm{tg}^2 2\theta + V\mathrm{tg}2\theta + w$$

La minimisation par la méthode des moindres carrés conduit ainsi à l'affinement des paramètres regroupés dans le tableau 3. Le programme utilisé est FullProf. [11].

Tableau 2: Paramètres ajustables utilisés au cours d'un affinement par la méthode Rietveld

Paramètres structuraux	Paramètres de profils des raies	Paramètres relatifs au fond Continu
▪ Paramètres cristallins ▪ Positions atomiques ▪ Taux d'occupation des sites ▪ Facteurs d'agitation thermique	▪ Facteur d'échelle ▪ Décalage à l'origine ▪ Largeur à mi-hauteur (U, V, W) ▪ Asymétrie des raies	▪ Polynôme de degré 5 en 2θ

ii. Les facteurs de désaccord ou résidus de l'affinement Rietveld

Plusieurs résidus sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Les facteurs les plus couramment utilisés sont :

- le résidu de profil est défini par :

$$R_P = 100\frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i y_i^2}$$

le résidu pondéré du profil est défini par:

$$R_{wP} = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i y_i^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

le résidu de Bragg est défini par :

$$R_{Brag} = 100\frac{\sum_{ki} |I_i - I_{kc}|}{\sum_i I_i}$$

Où I_k est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction normalisée Ω_{ik} selon la relation :

$$I_k = \sum_i I_{kc}\,\Omega_{ik}\frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

Ce résidu permet de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la méthode traditionnelle d'intensité intégrée. C'est probablement le meilleur critère pour estimer l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural.

- le résidu attendu est défini par :

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N + P + C}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

où N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. La valeur N+P+C représente donc le nombre de degrés de liberté.

- la valeur du fit est défini par :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wP}}{R_{exp}}\right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C}$$

Dans le cas idéal, χ^2 devrait tendre vers 1, ce qui est rarement observé.

Il faut noter que les écarts-type, donnés dans le fichier résultat de l'affinement par le programme FullProf sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques introduites par un bruit de fond, une forme des raies et un modèle structural non adaptés ne peuvent être estimées. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts types des erreurs systématiques, dont celle qui consiste à systématiquement les multiplier par le facteur de Bérar (ou Scor), donné dans le fichier résultat de l'affinement par le programme FULLPROF. Le logiciel FullProf_Suite peut être trouvé à l'adresse suivante : http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html

2. Caractérisations magnétiques

Les mesures magnétiques ont été faites à l'Institut NEEL au pôle technologique, Ingénierie expérimentale en utilisant un magnétomètre à extraction dont nous décrivons ci-dessous le principe.

a. Magnétométrie à extraction

La loi de Faraday stipule que si le flux magnétique Φ clos par une boucle conductrice varie par l'application d'un champ magnétique externe, une force électromotrice e va apparaître dans la boucle :

$$e = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

Le courant électrique induit dans la boucle circule de façon (la loi de Lenz) que le champ créé par ce courant supplémentaire va être opposé au champ magnétique appliqué. Ce phénomène est à la base de la magnétométrie à extraction. Cette technique implique une détection de l'aimantation seulement dans une direction. Le schéma du magnétomètre à extraction est présenté sur la figure 6 :

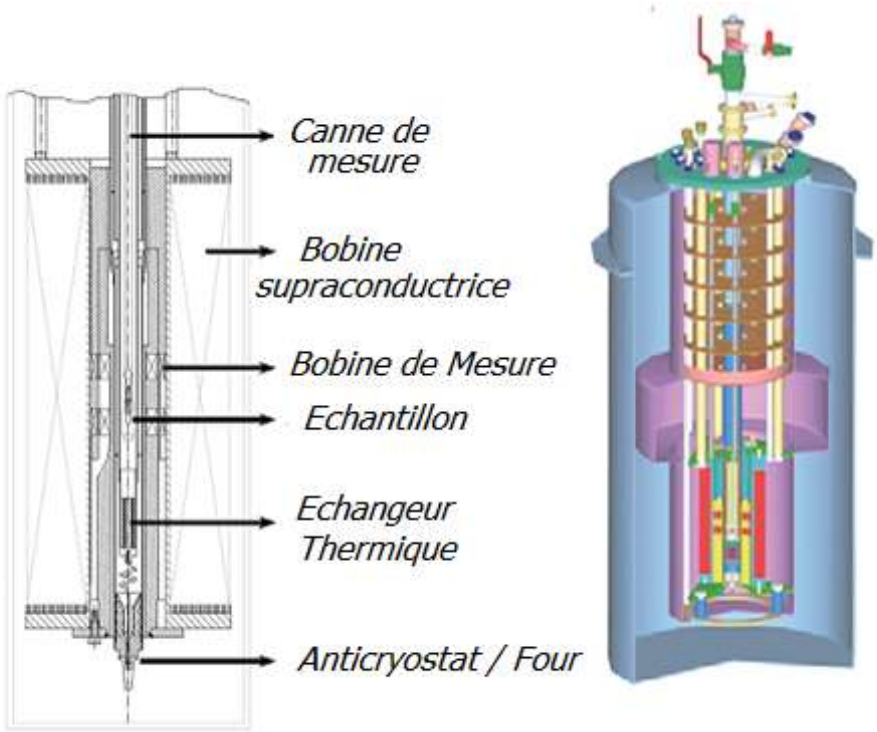


Figure 6 : Schéma du magnétomètre à extraction

b. Mesure

La mesure est basée sur la détection du flux magnétique déterminé par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les bobines de mesure. Conformément à loi de Lenz cette variation de flux induit une force électromotrice qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. Si l'échantillon peut être assimilé à un dipôle magnétique, la variation du flux $\Delta\Phi$ est proportionnelle à la composante verticale du moment magnétique de l'échantillon.

Du point de vue technique, les bobines supraconductrices peuvent produire des champs magnétiques de mesures allant jusqu'à 10 T. Le montage est prévu avec un anticryostat à l'hélium, permettant donc de faire des mesures entre 2 K et 300 K et équipé aussi d'un four permettant de mesurer l'aimantation de 300 à 900 K. La précision des mesures est de 10^{-}

$^{7}Am^{2}$. Le tableau suivant contient toutes les informations concernant les magnétomètres BS1 et BS2 utilisés.

Les mesures ont été faites sur des échantillons polycristallins en poudre. Deux types de mesures ont été pratiqués :

- des mesures en champ constant et température variable,
- des mesures en champ variable et température constante (courbes d'aimantations isothermes, $M(H)_{T=cte}$).

Ces types de mesures ont permis d'obtenir des informations sur le comportement magnétique à basse température, les transitions magnétiques, l'évaluation de l'aimantation à saturation. Il est vrai que seule la composante verticale de l'aimantation est mesurée, mais comme le champ de mesure est orienté verticalement si l'échantillon arrive à saturation, on peut dire que la majorité des moments magnétiques sont orientés selon z et donc que la valeur mesurée reflète l'aimantation totale de l'échantillon.

Tableau 3: Caractéristiques des Magnétomètre BS1 et BS2

Paramètres	*BS1*	*BS2*
Résolutions suivant	L'axe z 10^{-4} uem (10^{-7} A.m^2) L'axe x et y 5.10^{-4} uem	10^{-4} uem (10^{-7} A.m^2)
Températures	Basses 200 à 300K Hautes 300 à 900K	Basses 1.5 à 300K
Champ magnétique	± 7T pas 100 Oe	±11T pas 10 Oe
Dimension de l'échantillon	Basse T ∅=6mm, h= 6mm HautesT ∅=4,5mm, h=5mm	∅=6mm, h= 6mm
Fonctionnement	Automatique	Automatique

IV. Critères de modification des conditions de synthèse

Les diffractogrammes de poudre RX obtenus nous renseignent si la phase synthétisée se présente bien sous forme pure et sans phases supplémentaires. Les spectres des phases pérovskites présentent des pics très caractéristiques de fortes intensités. Lorsque ces pics caractéristiques sont de faibles intensités, nous prolongeons la durée de synthèse. De plus, l'absence de ces pics indique que la température choisie n'est pas la bonne et il va falloir augmenter cette température [12-13].

L'exploitation des mesures magnétiques a montré également que le magnétisme dans ces composés est fortement sensible aux inhomogénéités en composition. En effet, un échantillon bien monophasé selon l'analyse aux rayons X n'a pas forcément montré une transition magnétique bien définie (pente rapide de la transition d'ordre). Les mesures magnétiques peuvent nous informer sur l'homogénéité ou la présence de plusieurs phases proches dans l'échantillon. Il se pourrait que pour une composition globale donnée le système ne puisse pas se comporter comme une phase bien définie donc l'interprétation de la courbe d'aimantation pourra être un moyen primordial pour le choix des conditions de synthèse et de recuit. Une courbe d'aimantation à saturation avec une pente faible à été interprétée comme reflétant la superposition de plusieurs transitions à différentes températures. Ces températures correspondent à différents degrés de substitution et donc différentes concentrations de Mn^{4+} au sein d'une même poudre, voire à l'intérieur d'un même grain. Ce qui indique une mauvaise cristallisation de nos échantillons ou encore la présence de plusieurs phases.

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé, les principales techniques que nous avons utilisées durant ce travail. Ceci a pour but de préparer et caractériser une série d'échantillons à base de manganèse tout en introduisant des substitutions dans le site A dans le cas des manganites à base de praséodyme et en introduisant une lacune dans le site A de la pérovskite à base du lanthane.

Références

[1] M. F. Ashby, Acta Metallurica 22, 175 (1994).

[2] G. Cizeron, “Le frittage sous aspect physico-chimique”, L’industrie céramique **6**, 11 (1968).

[3] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlman, “Introduction to ceramic”, John Wiley, New York (2nd) (1976).

[4] Bruno Domenichini and Thierry Caillot, Acta Materialia, Volume 51, Issue 16, 15,

[5] H. Mostaghaci, R. J .Brook , Br. Ceram.Trans.J, **84**, 203 (1985).

[6] R. W. Rice "Porosity of Ceramics" Dekker Inc. New York, (1998).

[7] J. E. Johanson, T. Palm et P. E. Wernez, J. Phys. E: Sci. Instrum. **13**, 1289 (1980)

[8] G.Montel et A.Lattes , Introduction à la chimie structurale ,dunod (1969).

[9] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods, **3**, 223 (1958).

[10] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst., **2**, 65 (1969).

[11] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192,** 55 (1993). http://www.ill.eu/sites/fullprof/.

[12] W. Cheikh-rouhou, Habilitation Université du Sfax, Tunisie, (2008)

[13] W . Boujelben, Thèse de doctorat Université du Sfax,Tunisie, (2001)

"The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them."
William Lawrence Bragg

3

Etude des propriétés physiques et magnétocalorique dans les manganites $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$

I. Introduction

Dans ce chapitre nous effectuons l'étude des propriétés physiques des manganites $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$). Nos échantillons ont été préparés par la méthode céramique. La diffraction de rayons X et les mesures magnétiques ont été effectuées sur les échantillons synthétisés dans le but de connaître l'effet de la substitution sur les propriétés structurales et magnétiques. Ainsi, nous avons été conduits, comme la majorité des expérimentateurs « EMC» (Effet Magnétocalorique) à s'orienter vers la détermination indirecte de l'entropie magnétique afin d'évaluer l'effet magnétocalorique présent dans ces matériaux.

II. Elaboration des échantillons

La valence mixte a un effet très important sur la réponse magnétique dans les manganites. Un tel comportement est lié directement au rapport Mn^{3+}/Mn^{4+}. Il existe deux manières de faire varier ce rapport, soit on joue sur le taux de substitution en divalent, soit sur la stœchiométrie en oxygène. 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+}. Sur le diagramme $Pr_{1-y}Sr_yMnO_3$ [1], il apparaît que l'évolution de la température de Curie avec y présente un maximum pour y=0,4. Pour notre part, recherchant des aimantations élevées avec le maximum de Mn^{3+} nous nous sommes principalement intéressés à y=0,4 car c'est la composition qui permet d'avoir la température de Curie maximale. Des études antérieures montrent que pour y=0,37 l'entropie magnétique est de l'ordre de 2,6 $Jkg^{-1}K^{-1}$ pour 1T [2]

alors que pour y=0,4 elle est de l'ordre de 1,05 $Jkg^{-1}K^{-1}$ [3].Cette dispersion importante des résultats pour y autour de 1/3, nous conduit à fixer le rapport de Mn^{3+}/Mn^{4+}, fixer y à 0,4 , faire varier le rayon cationique moyen du site A et voir les effets de ce choix sur les propriétés thermomagnétiques. D'où la famille $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ pour ($0 \leq x \leq 0,2$) est choisie. Nous avons élaboré cette série d'échantillons tout en faisant une substitution du Pr (trivalent) par Eu (trivalent). Ce type de substitution permet donc de garder constant le taux Mn^{3+}/Mn^{4+}. La synthèse de ces matériaux se fait à l'air libre afin d'éviter tout déficit en oxygène.

Nos échantillons de formule $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) ont été élaborés selon la méthode d'élaboration classique des poudres céramiques connue sous le nom de réaction solide-solide décrite au chapitre 2. Nous avons utilisé comme précurseurs Pr_6O_{11}; Eu_2O_3 ; $SrCO_3$ et MnO_2 de pureté égale à 99,99%. Ces oxydes ont été préalablement chauffés puis pesés dans les proportions de la formule nominale souhaitée et mélangés par broyage dans un mortier en agate. L'étape de broyage a été effectuée avec beaucoup de soins pour obtenir un mélange homogène.

La réaction chimique est la suivante:

$$(0,6 - x)\ Pr_6O_{11} + 3xEu_2O_3 + 2,4SrCO_3 + 6MnO_2 \rightarrow 6Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3 + \delta CO_2 + \delta' O_2.$$

Ensuite, les mélanges obtenus ont été placés dans des creusets en alumine et mises au four à 1150°C pendant 20 heures. Une fois sorties du four, les poudres ont été à nouveau broyées pendant 30 minutes, puis mises sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur environ avec une presse hydraulique afin de favoriser le contact aux joints de grains. Les pastilles ont été ensuite mises au four. La température de recuit à été fixée à 1250°C en premier lieu et 1350°C en second lieu pendant 24 heures. Ces recuits sont nécessaires tant pour optimiser la cristallinité (taille de cristallites) que pour ajuster le degré d'oxydation du manganèse. Ces opérations de recuit ont été donc effectuées afin d'améliorer les propriétés magnétiques et électriques de nos échantillons (température de transition, comportement ferromagnétique, comportement métallique…). Ces échantillons ont été enfin refroidis à la température ambiante dans le four. Il est à noter que la réaction se fait à l'air libre. Des études antérieures [4] ont montré que lorsque les échantillons sont élaborés sous air, ils sont stœchiométriques en oxygène.

III. Caractérisation structurale

Avant de procéder à l'étude magnétique, nous devons nous assurer de la structure des matériaux. En utilisant la technique de diffraction des rayons X, il nous est possible de vérifier que tous les échantillons analysés dans ce travail possèdent un seul type de structure (monophasé) et que ceux-ci correspondent à la stœchiométrie donnée. Les échantillons sont réduits sous forme de poudre. Le temps de broyage est de deux minutes, ce qui est suffisant pour obtenir l'effet aléatoire d'orientation des structures sans les détruire. Pour contrôler la nature et la pureté des produits de synthèse, des diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés. Les échantillons préparés ont été caractérisés par diffractométrie de poudre RX à la température ambiante en utilisant le diffractomètre Panalytical X'Pert PRO qui est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda K\alpha_1$ = 1,54056 Å, $\lambda K\alpha_2$ = 1,54439 Å) et fournit des diffractogrammes de bonne qualité.

Nous présentons sur la figure 1, les diffractogrammes de poudre de rayons X de ces échantillons. Ces diagrammes présentent des raies étroites et intenses, ce qui traduit une bonne cristallisation de nos échantillons. De plus, nous n'avons pratiquement pas observé de raies supplémentaires caractérisant la formation des phases secondaires.

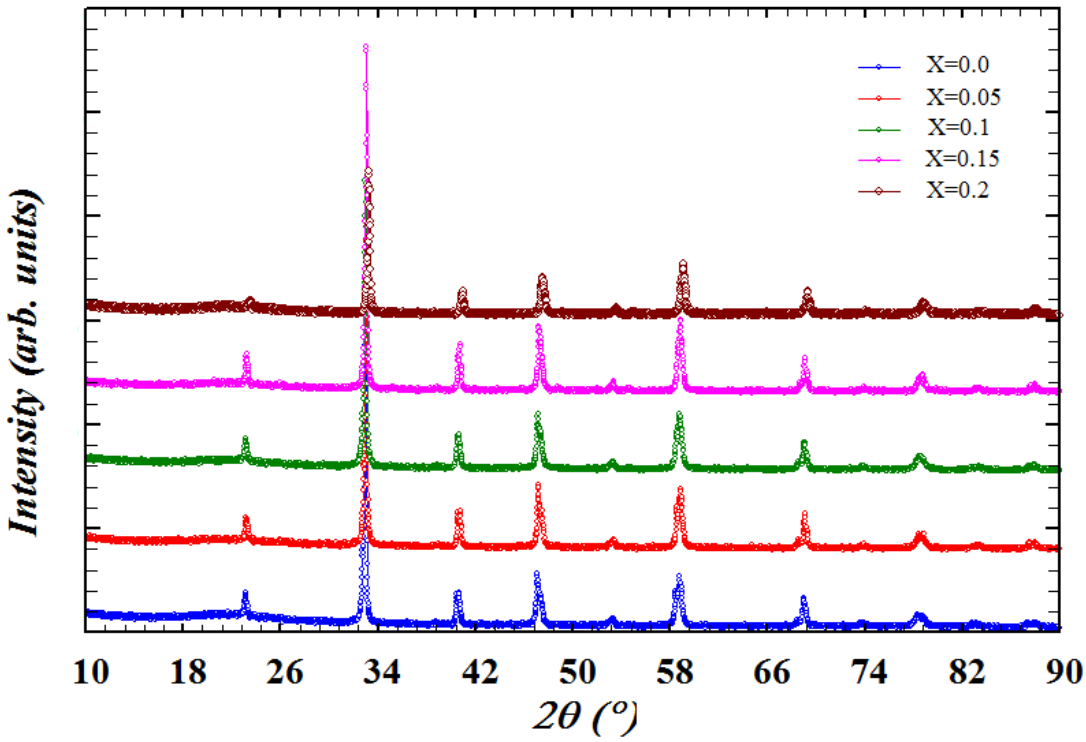
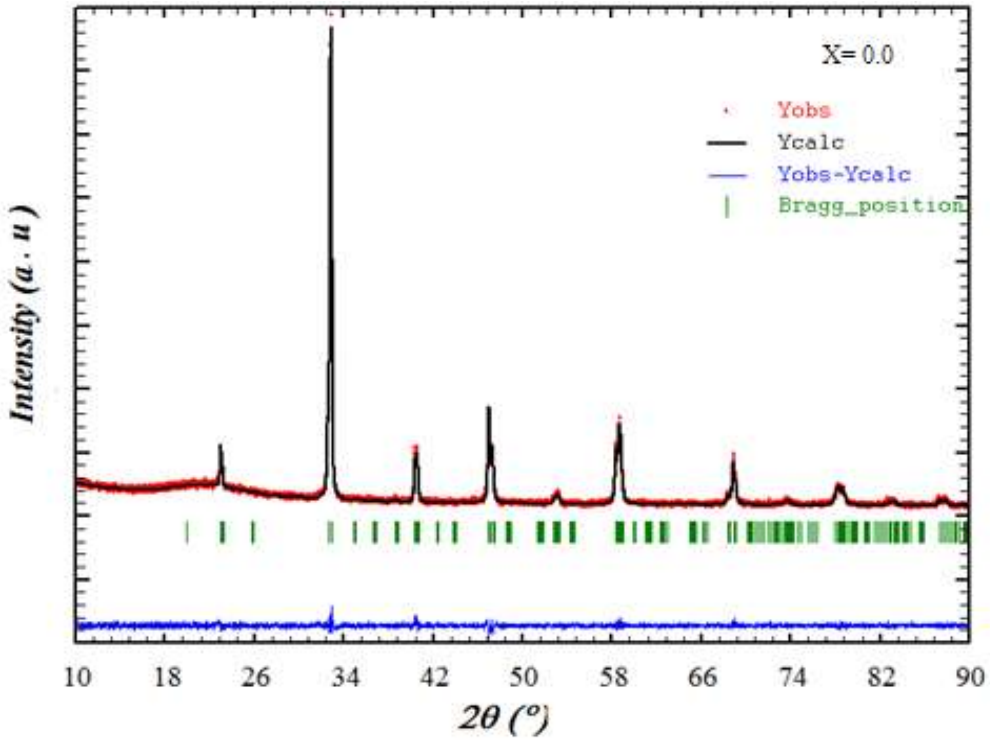


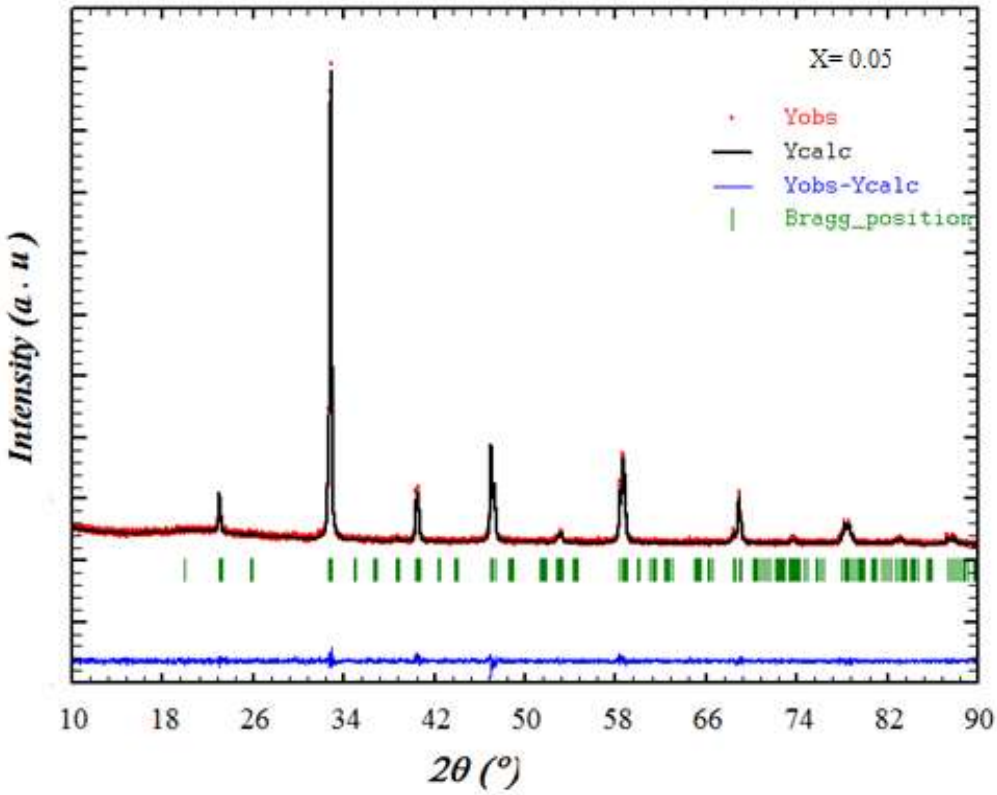
Figure 1: Diagrammes de rayons X pour $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$)

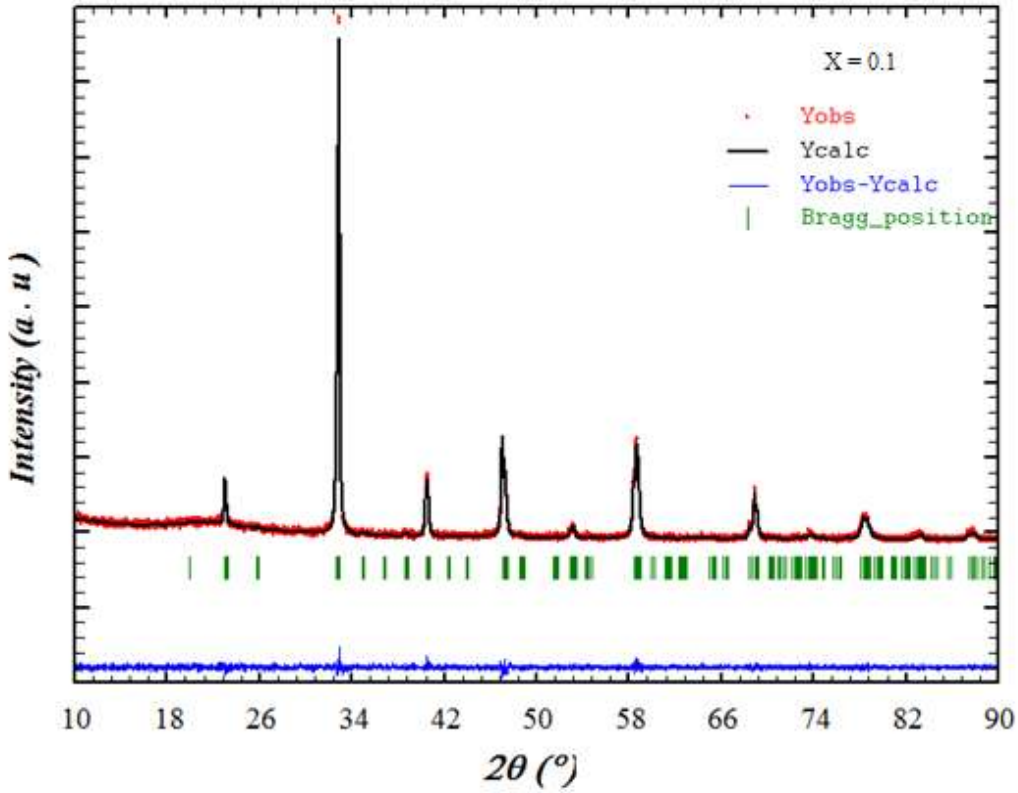
Le composé mère $Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma. Ce résultat confirme les résultats obtenus dans des études antérieures [5-6]. Sur toute la gamme de composition x, nos manganites adoptent une maille orthorhombique. L'affinement des diffractogrammes par la méthode Rietveld [7], intégrée dans le logiciel FullProf_Suite [8] (Figure 2), montre que tous les échantillons élaborés cristallisent dans la structure orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma. Cette méthode ajuste le diagramme de diffraction calculé au diagramme expérimental et permet de déterminer, avec une bonne précision, les paramètres de maille cristalline ainsi que les positions atomiques.

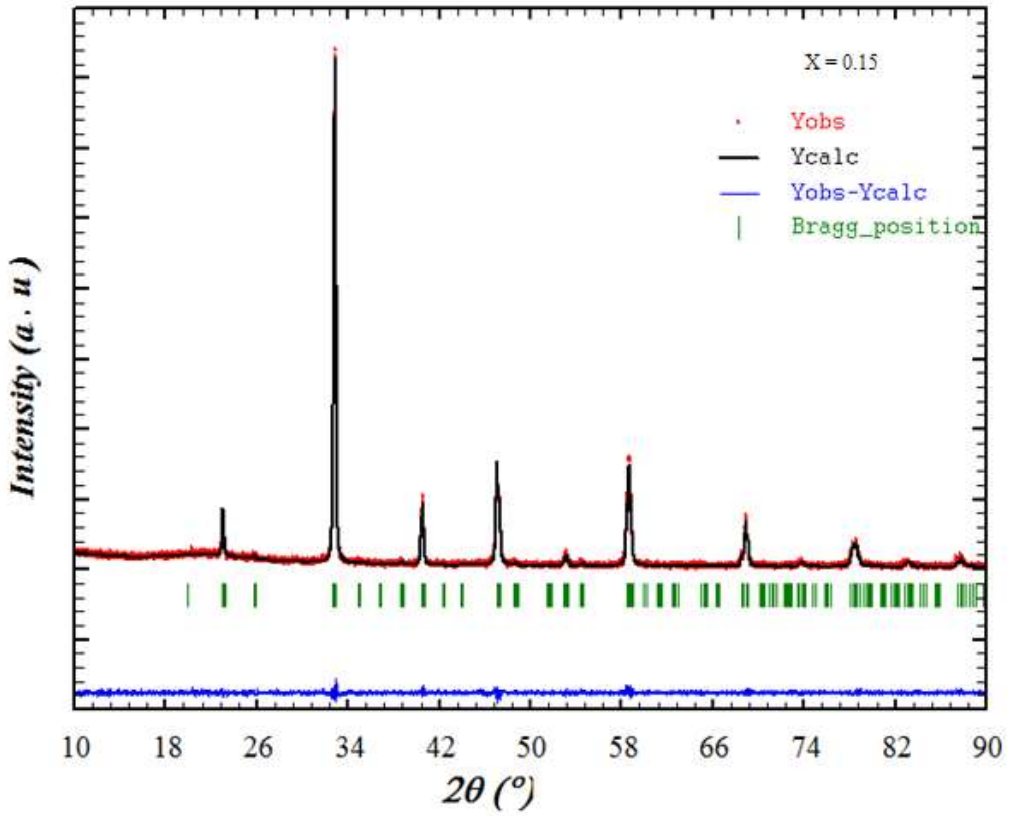
Nous avons commencé par un ajustement du profil total (pattern matching) pour disposer des bonnes valeurs des paramètres de maille (a, b et c), du profil (U, V, W...) et aussi les paramètres d'asymétrie si nécessaire. Au terme de cet affinement préliminaire un bon accord est atteint entre les diagrammes observés et calculés. Un affinement structural est poursuivi en libérant progressivement les différents paramètres structuraux : positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, etc…

La figure 2 présente les spectres expérimentaux de diffraction des rayons X affinés via l'interface graphique WinPlotr de FullProf_Suite : mesurés (en rouge), calculés (en noir), leurs différences (en bleu) ainsi que les positions de Bragg (en vert) relatifs à tous les échantillons synthétisés.




X= 0.05
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (a . u)
10
18
26
34
42
50
58
66
74
82
90
2θ (°)


X = 0.1
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (a . u)
10
18
26
34
42
50
58
66
74
82
90
2θ (°)



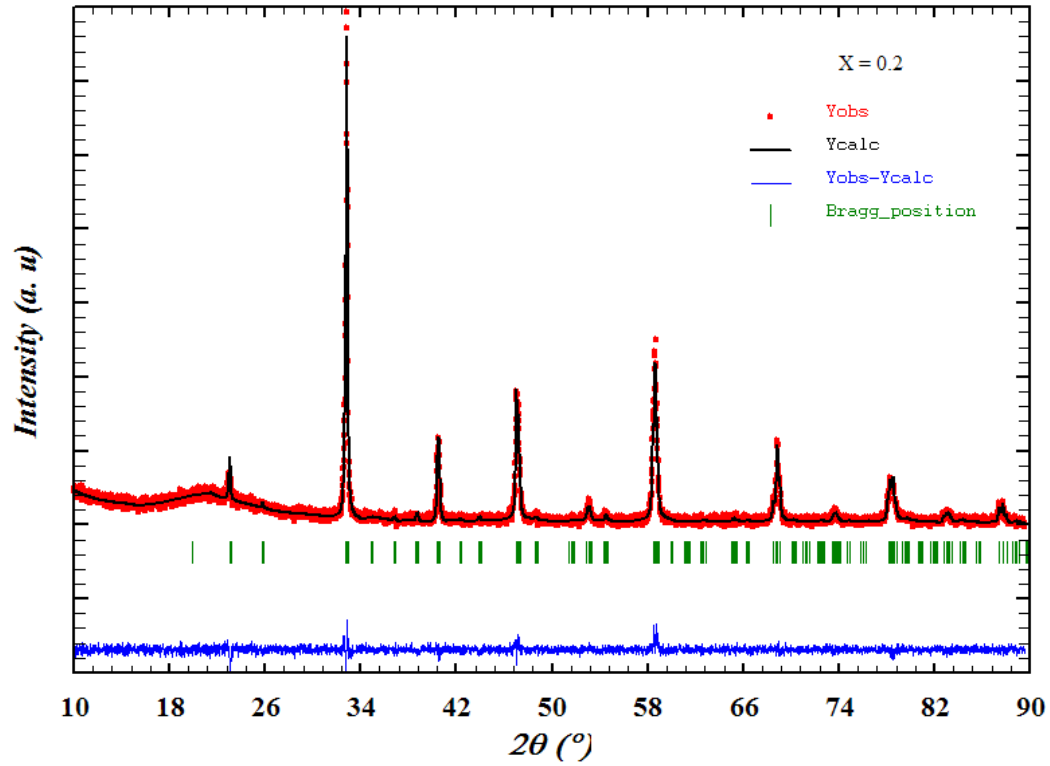


Figure 2: Profils mesurés (en rouge), Profils calculés (en noir), leurs différences (en bleu) et les positions de Bragg (en vert) des échantillons $Pr_{0.6-x}Eu_xSr_{0.4}MnO_3(0\leq x\leq 0,2)$.

La valence mixte dans ces manganites assure la neutralité de charge dans ces composés. La formule développée peut s'écrire $(Pr_{0,6-x}^{3+} Eu_x^{3+} Sr_{0,4}^{2+})(Mn_{0,6}^{3+} Mn_{0,4}^{4+}) O_3^{2}$. Ces matériaux présentent une déformation structurale par rapport à la structure pérovskite idéale (cubique). La substitution qu'on a fait engendre une variation monotone du rayon cationique moyen du site A et ceci est due à la différence de taille du rayon ionique occupant ce site. Ce facteur a une grande incidence sur les propriétés physiques (structurales, magnétiques et voir électriques). Pour avoir une idée sur le sens de variation de ce dernier on a recours à les tables de Shannon [9] qui mettent à notre disposition les différents rayons ioniques des éléments qui peuvent occuper le site A. Le rayon de site A, dans notre cas est défini par (0,6-x)* r[Pr^{3+}] + x* r[Eu^{3+}] + 0.4* r[Sr^{2+}] . Les valeurs de $<r_A>$ (Tableau-1) ont été calculées à partir des tables de rayons ioniques des éléments occupant le site A en considérant les atomes en coordinence 9. Dans la pérovskite idéale, la coordinence des atomes du site A est en réalité égale à 12, mais la distorsion des octaèdres MnO_6 est suffisamment importante dans nos composés pour que le polyèdre de coordination des atomes du site A soit déformé et que le nombre effectif de leurs atomes plus proches voisins puisse être considéré comme égal à 9 [10].

En utilisant le logiciel FullProf_Suite, nous avons pu affiner les différents paramètres de la maille avec la méthode Rietveld. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1: Résultats d'affinement du $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0.4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) à la température ambiante.

	x=0,0	*x=0,05*	*x=0,1*	*x=0, 15*	*x =0,20*
***a* (Å)**	*5,444(5)*	*5,444(9)*	*5,443(5)*	*5,444(5)*	*5 ,443(9)*
***b* (Å)**	*7,680(1)*	*7,682(9)*	*7,679(6)*	*7,684(4)*	*7,682(5)*
***c* (Å)**	*5,485(4)*	*5,481(6)*	*5,476(7)*	*5,471(7)*	*5.452(3)*
***V* ($Å^3$)**	*229,368(5)*	*229,309(1)*	*228,944(6)*	*228,918(7)*	*228,026(6)*
***Mn–O1* (Å)**	*1,947(1)*	*1,9347(9)*	*1,9400(6)*	*1,9502(4)*	*1,9420(6)*
***Mn–O2* (Å)**	*2,003(8)*	*1,9823(9)*	*2,0146(1)*	*1,9544(2)*	*2,0046(1)*
***Mn–O2* (Å)**	*1,9073(1)*	*1,9364(4)*	*1,8919(5)*	*1,95894(1)*	*1,8917(2)*
***Mn–O1–Mn* (°)**	*160,8499(6)*	*166,1703(5)*	*163,4644(2)*	*160,1580(5)*	*163,3544(2)*
***Mn–O2–Mn* (°)**	*162,251(2)*	*160,654(4)*	*162 ,451(5)*	*160,969(1)*	*162,4 30(2)*
<Mn–O–Mn>(°)	*161,784(1)*	*162,493(1)*	*162,789(2)*	*160,698(8)*	*162,738 (3)*
<Mn–O>(Å)	*1,952 (7)*	*1,951(2)*	*1,948(8)*	*1,954(5)*	*1,946 (1)*
<r_A>(Å)	*1,23141)*	*1,22845*	*1,2255*	*1,22255*	*1,2196*
σ^2(10^{-3} $Å^2$)	*4,11864*	*4,593*	*5,05*	*5,4899*	*5,912*
χ^2	*1,61*	*1,37*	*1,47*	*1,35*	*1,26*

A la température ambiante, nous remarquons qu'une substitution du praséodyme par l'europium induit une diminution du volume de la maille, une variation des paramètres a, b et c, de l'angle Mn-O-Mn et de la distance moyenne Mn-O. La diminution du volume nous permet de dire que les effets en site A sont plus marqués et l'écart à linéarité attendue dans le cas d'une loi de Végard est manifesté. Cette variation pourra être expliquée par l'effet de la taille des cations occupant le site A. En effet, le rayon ionique de l'europium r[Eu^{3+}] est plus petit que le rayon ionique du praséodyme r[Pr^{3+}].

Dans toute la gamme de composition x, on a substitué un cation par un autre de même valence mais de taille différente (Pr^{3+} par Eu^{3+}) c'est-à-dire on a modifié la pression chimique interne qui joue localement sur les distances Mn−O et les angles Mn−O−Mn plus précisément sur les atomes de manganèse. Or dans la structure pérovskite cubique idéale de facteur de tolérance t = 1, l'angle <Mn-O-Mn> doit être égal à 180° [11]. Donc la substitution x a une grande incidence sur cet angle qui se manifeste par un écartement de 180°-Φ (Φ désigne l'angle d'inclinaison entre les octaèdres autours des ions manganèse). Plus cet angle s'écarte de 180°, plus l'amplitude de saut des porteurs d'un Mn vers un autre diminue réduisant ainsi la largeur de bande ce qui induit une déformation des octaèdres et une diminution de l'espace autour du cation. Or, dans une vision grossière, cet angle peut être directement contrôlé par le rayon cationique moyen du site A $<r_A>$ qui a subi une variation décroissante se traduisant par une réduction de l'angle <Mn-O-Mn>, ceci a pour effet de défavoriser le ferromagnétisme c'est à dire on attendra une diminution de la T_C, voire même favoriser le super échange donc de l'antiferromagnétisme [12].

A partir des résultats de l'affinement des diffractogrammes RX des composés $Pr_{0.6-x}Eu_xSr_{0.4}MnO_3$ nous présentons sur la figure 3 la structure déformée (groupe d'espace Pnma) illustrant les liaisons ainsi que les octaèdres en utilisant FpStudio du logiciel FullProf_Suite.

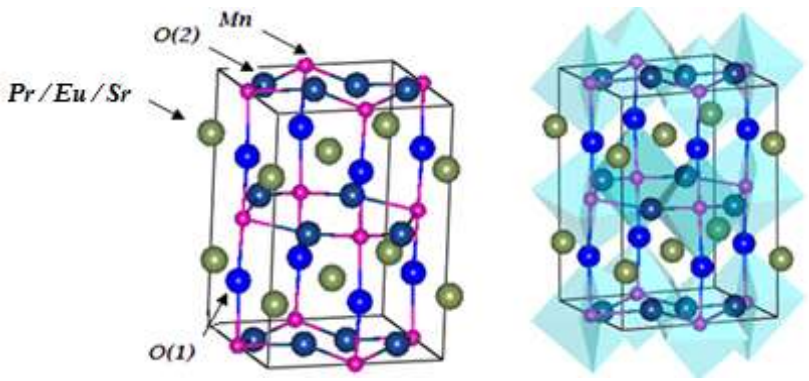


Figure 3 : Structure cristalline

IV. Etudes magnétiques

Les comportements magnétiques sont soumis à deux variables qui sont la température et le champ magnétique appliqué. Il est possible de contrôler ces deux facteurs expérimentalement et ainsi de garder l'un constant tout en étudiant l'influence de l'autre sur la magnétisation M. Les mesures magnétiques ont été effectuées sur les deux magnétomètres BS2 et BS1 de l'Institut NEEL utilisés en configuration à basse / haute température. L'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ M (H, T) a été réalisée de part et d'autre de la température de Curie pour chaque composé. La température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique a été déterminée à partir de la courbe thermomagnétique M(T). T_C correspond à la valeur minimale de (dM/dT). La variation de l'entropie magnétique a été évaluée à partir de la matrice M (H, T) en se basant sur l'équation de Maxwell correspondante. La variation de chaleur et celle de l'exposant local n(T) spécifique est déduite à partir des courbes de variation de l'entropie magnétique.

1. Etude des propriétés magnétiques en champ appliqué faible

Une mesure d'aimantation en fonction de la température est effectuée sur le composé mère $Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ (x=0,0). Cette mesure se déroule durant un refroidissement sous champ. Ce mode de mesure est désigné FC (Field cooled). La courbe M(T) montre que cet échantillon possède une transition ferromagnétique-paramagnétique autour de 303K et présente une anomalie aux basses températures indiquée par une flèche dans la figure 4 à gauche. Un tel comportement est observé dans un travail de D. V. Maheswar Repaka publié récemment [13] mais légèrement différent et cela est probablement dû à la méthode de synthèse. L'anomalie est reproductible au fur et à mesure que le champ augmente, comme le montre la figure 4. Elle persiste même à un champ inférieur ou égale à 1T sans qu'elle change de position sur l'axe de température [14-15]. Cette anomalie n'est pas un comportement antiferromagnétique qui s'établit aux basses températures. Cette brusque montée d'aimantation sur les courbes du composé mère correspond à un changement de phases cristallographiques et son groupe d'espace passe du I2/a (monoclinique) au Pnma (orthorhombique). Des études antérieures ont montré qu'aux basses températures, en particulier à une température égale 1,6K, ce matériau présente la coexistence de deux phases cristallographiques : une phase minoritaire orthorhombique (Pnma) et une phase majoritaire monoclinique (I2/a) (88% -12% [16] et 73%-27% [14]).

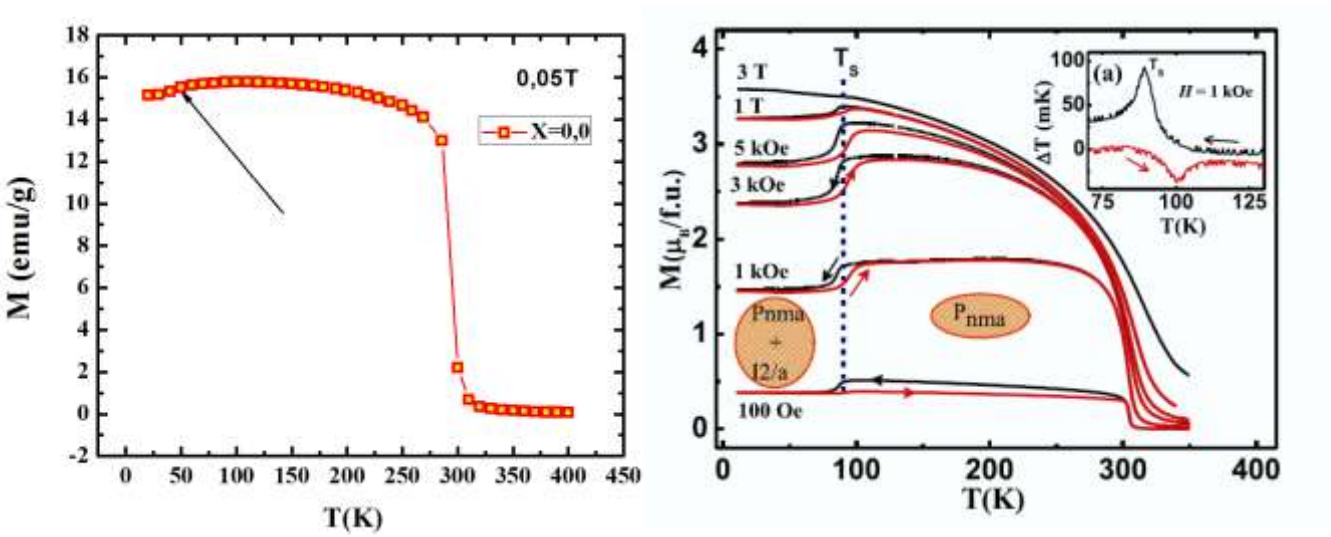


Figure 4: Mesure d'aimantation en fonction de la température M(T) pour $Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$(à gauche : M(T) mesurée - à droite :figure extraite de la réf [13])

Il est à signaler qu'à partir des moments magnétiques (emu) données par le magnétomètre à extraction, les aimantations présentées sont divisées par la masse de l'échantillon donnant des $emug^{-1}$ (=Am^2 kg^{-1},= J T^{-1} kg^{-1}). Parfois ces aimantations sont fournies en nombre de magnéton de Bohr par unité formulaire, $M(\mu_B$ /f.u.)=(m(emu.g $^{-1}$)*$M_{molaire}$)/5585, avec $M_{molaire}$ la masse molaire du composé.

Pour toute la gamme de composition $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$), nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation en fonction de la température en mode FC sous un champ de 0,05T. Ces échantillons présentent une transition de type ferromagnétique – paramagnétique et l'anomalie structurale observée dans le composé mère a disparu. La température de Curie T_C a été déterminée à partir des courbes (dM/dT). Cette température diminue au fur et à mesure que la concentration en europium augmente tout en indiquant un affaiblissement du ferromagnétisme. Ceci peut être interprété par le fait que la présence de l'europium affaiblit les interactions de double échange Mn^{3+}-O-Mn^{4+} au profit des interactions de super échange dans nos composés Mn^{4+}-O-Mn^{4+}. D'autre part, la substitution du praséodyme par un ion de rayon cationique de taille différente et inferieure à son rayon fait diminuer le rayon cationique moyen $<r_A>$ ce qui modifie les angles Mn-O-Mn et les distances Mn-O diminuant ainsi la température de Curie T_C [17,18,19]. Le taux de substitution x fait augmenter l'effet de désordre dans le site A. Ce désordre qualifie la différence de taille des cations occupant le site A et se quantifie par la variance σ^2 de la distribution des rayons cationiques du site A ; il reflète les déformations locales des octaèdres MnO_6. L'augmentation

de ce « désordre » conduit à défavoriser le ferromagnétisme et donc diminuer la T_C (voir tableau 1) [20-21-22].

On peut mentionner ici les travaux effectués sur les systèmes $Nd_{0.67-x}Eu_xSr_{0.33}MnO_3$ par G. Venkataiah et coll. [23] et sur $La_{0,7-y}Eu_ySr_{0,3}MnO_3$ par J.S. Amaral [24] dans lesquels l'effet de la substitution de la terre rare par l'europium Eu dans ces familles conduit à des résultats similaires à ceux obtenus dans les composés $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$.

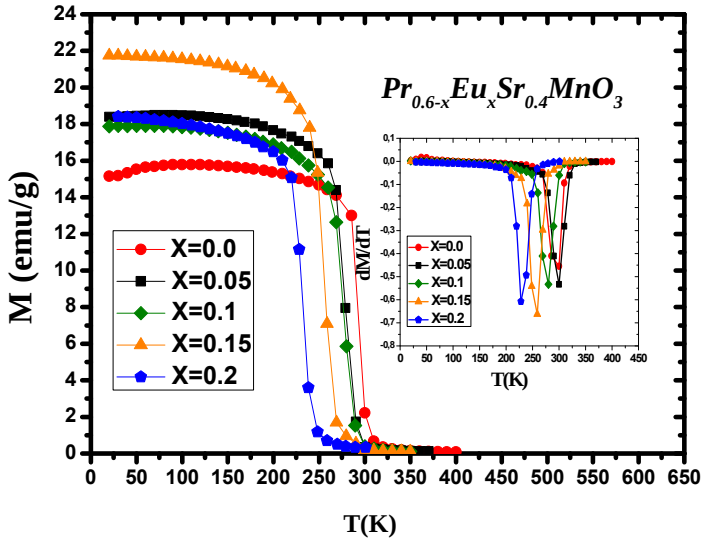


Figure 5: Mesures d'aimantation en fonction de la température M(T) et détermination de la température de transition

Dans la phase paramagnétique, les variations thermiques de la susceptibilité obéissent à la loi de Curie-Weiss $\chi = C_p/(T- \theta_P)$, où θ_p désigne la température paramagnétique de Curie et C_p désigne la constante de Curie-Weiss. $1/\chi$ peut être approximé par l'inverse de l'aimantation M(T). Lorsque la courbe $M^{-1} = f(T)$ est linéaire, l'aimantation suit une loi de Curie : il n'existe pas d'interactions entre particules. Dans le cas contraire, cette aimantation dévie par rapport à la linéarité et suit une loi de Curie-Weiss. Le domaine d'observation de ce comportement est normalement compris sur une gamme de température allant de la température θ_p jusqu'à la température maximale de mesure. Expérimentalement, lorsque nous traçons l'inverse de l'aimantation en fonction de la température nous pouvons observer un comportement de type Curie-Weiss pour toute la gamme de composition x. Dans la figure 6, les courbes de $M^{-1} = f(T)$ pour un champ de 0.05 T confirment la nette transition de l'état paramagnétique vers l'état ordonné lorsque la température diminue.

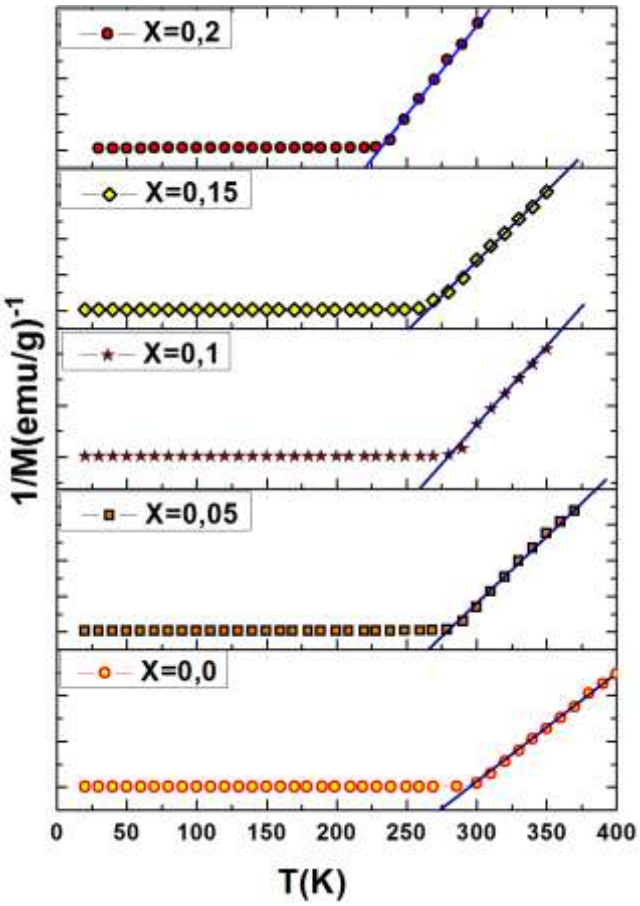


Figure 6: Détermination des paramètres à partir des courbes M^{-1}= f (T)

Pour déterminer l'effet de la substitution x sur la température paramagnétique de Curie θ_p ainsi que les constantes paramagnétiques C_p nous avons fait un ajustement de la partie linéaire de la courbe $M^{-1}(T)$. Le point d'intersection avec l'axe des abscisses nous donne la valeur de θ_p. La pente nous donne la valeur de $1/C_p$. La connaissance θ_P et celle de C_p permet d'accéder à la constante du champ moléculaire λ ainsi qu'au moment paramagnétique effectif μ_{eff} dans la phase paramagnétique. La constante du champ moléculaire est liée à la constante de Curie par $\lambda = \theta_P / C_p$ et μ_{eff} est défini par la relation $\mu_{eff} = \sqrt{3k_B C_p / N\mu_0\mu_B^2}$ où k_B désigne la constante de Boltzmann, N est le nombre d'Avogadro et μ_B est le magnéton de Bohr [25]. Les valeurs de θ_P, de la constante paramagnétique C_p, de la constante du champ moléculaire λ et du moment paramagnétique effectif μ_{eff} des échantillons de $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) sont regroupées dans le tableau 2 :

Tableau 2: Les résultats des analyses de Curie Weiss

Matériau	*x=0,0*	*x=0,05*	*x=0,1*	*x=0,15*	*X=0,2*
θ_P (K)	296 ,3	280	279 ,83	261,71	230
C_P (μ_BK /T)	8 ,52	12,98	8,25	13,49	20 ,16
λ (T / μ_B)	34,77	21,57	33,91	19,40	11,41
μ_{eff} (μ_B)	3,691	4,5563	3,63247	4,64495	5,67833
μ_{effcal} (μ_B)	5,30523	5,24449	5,18303	5,12084	5,05788

Théoriquement, le moment magnétique effectif est lié avec le moment cinétique total J = L + S, par la relation $\mu_{eff} = g_J\sqrt{J(J+1)}\mu_B$, ou g_J est le facteur de Landé, L désigne le moment cinétique orbital et S est le moment cinétique de spin. Outre que les ions magnétiques Mn^{3+} et Mn^{4+}, il faut tenir compte de la contribution du $Pr^{3+,}$ qui est paramagnétique au-dessus de 1 K. Les valeurs des moments cinétique, orbital et de spin ainsi que les facteurs de Landé dans le cas des ions magnétiques Mn^{3+}, Mn^{4+} et Pr^{3+} [26] sont indiqués dans le tableau 3. Le moment effectif total est obtenu par $\mu_{effcal} = \sqrt{(0,6-x)\mu_{eff}^2(Pr^{3+}) + 0,6\mu_{eff}^2(Mn^{3+}) + 0,4\mu_{eff}^2(Mn^{4+})}$ pour toute la gamme de composition x (voir tableau 2).

Tableau 3: Propriétés des éléments magnétiques présents dans le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ (0,0≤ x ≤ 0,2)

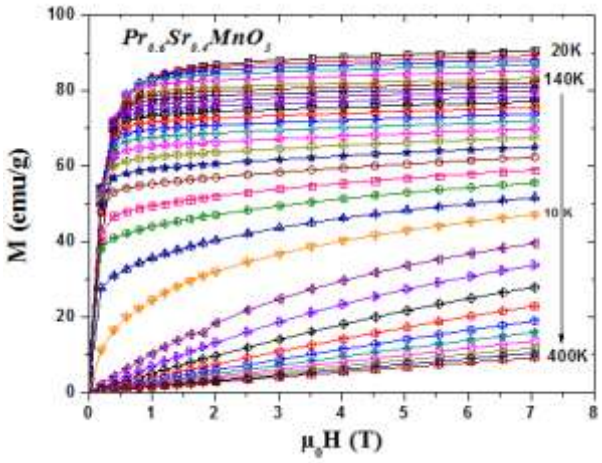
ion	*L*	*S*	*J*	*g*	$g_J\sqrt{J(J+1)}$
Pr^{3+}	5	1	4	4/5	3 ,58
Eu^{3+}	3	3	0	-	0
Mn^{3+}	0	2	2	2	4 ,91
Mn^{4+}	0	3/2	3/2	2	3 ,87

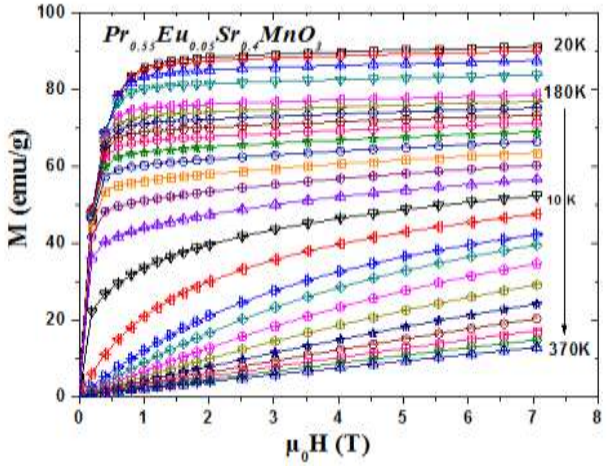
Les valeurs μ_{eff} trouvées sont visiblement différentes des valeurs théoriquement prévues pour l'ion Pr et l'ion Mn ; ceci indique une forte corrélation ferromagnétique dans la phase paramagnétique. On remarque que les valeurs calculées diminuent au fur et à mesure que x augmente car on a remplacé le Pr qui a un μ_{eff}=3,87μ_B par Eu caractérisé par un moment effectif nul. Quand la substitution augmente les valeurs de θ_P, C_p, λ *et* μ_{eff} varient d'une façon notable indiquant le renforcement des interactions ferromagnétiques dans la phase paramagnétique.

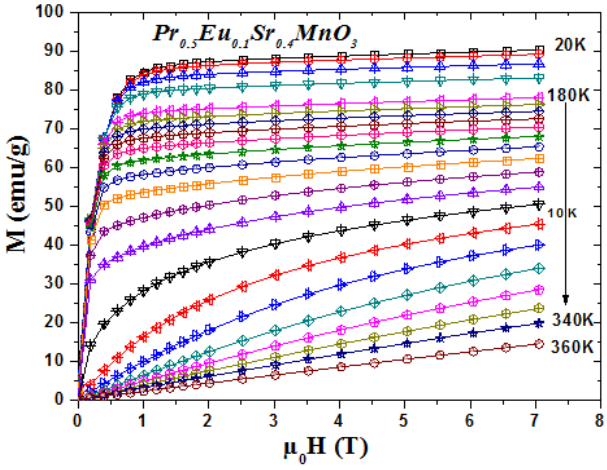
2. Etude des propriétés magnétiques sous champ magnétique appliqué

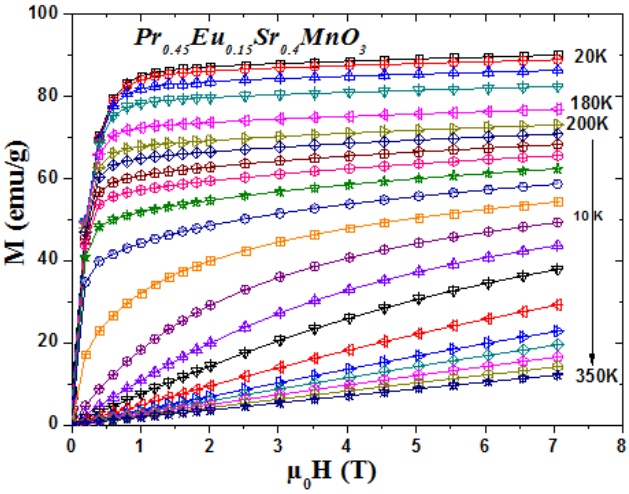
Dans les manganites, le magnétisme est essentiellement de type localisé ; un moyen simple de vérifier, à basse température, l'état ferromagnétique, l'état de spin canté ou la coexistence d'un état ferromagnétique et antiferromagnétique d'un échantillon, est de comparer la valeur de l'aimantation à saturation avec sa valeur calculée en supposant un alignement total des spins de manganèse de ce composé. Cette procédure donne une estimation du degré d'alignement des moments. Pour cela nous présentons dans ce paragraphe l'étude des propriétés magnétiques de nos échantillons sous champ magnétique appliqué jusqu'à la valeur de 7 Tesla. Comme l'étude des variations thermiques de l'aimantation sous faible champ magnétique (0,05 T) a montré que les échantillons $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) présentent une transition magnétique en fonction de la température, il est alors intéressant de préciser la nature de l'ordre magnétique à basses températures. Nous avons alors effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à diverses températures.

Les isothermes de l'aimantation M(H) pour les composés $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) montrent que les échantillons étudiés présentent un comportement ferromagnétique à basse température. On remarque que lorsque le champ magnétique appliqué augmente, le matériau passe d'un état faiblement aimanté à un état fortement aimanté. Cet effet est d'autant plus important que la température est basse. Ces courbes montrent aux basses températures ($T<T_C$) une augmentation rapide de l'aimantation pour un champ $\mu_0H < 1T$ indiquant le déplacement des parois de Bloch. Dès que le champ magnétique appliqué augmente $1T < \mu_0H < 2T$ un coude de saturation s'établit et indique le grossissement des domaines énergétiquement favorisés et la disparition des autres. Pour $2T < \mu_0H$ l'aimantation tend à se saturer. Lorsque la température augmente, les courbes d'aimantation sont de même type, mais l'aimantation spontanée $M_{SP}(T)$ diminue en raison de l'agitation thermique. A la température de Curie T_C, $M_{SP}(T)$ s'annule. Pour $T>T_C$, la substance est paramagnétique et les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures deviennent de plus en plus linéaires. À basse température, le système acquiert une forte aimantation car plus rien ne vient s'opposer à l'alignement des moments magnétiques avec le champ appliqué. Les composés atteignent leur aimantation à saturation, M_S, très rapidement ce qui confirme leur comportement ferromagnétique. Les interactions d'échanges Mn–Mn et Mn–O sont favorisées lors de la diminution de la température. Cela induit l'alignement des spins magnétiques et favorise le ferromagnétisme dans ces composés.









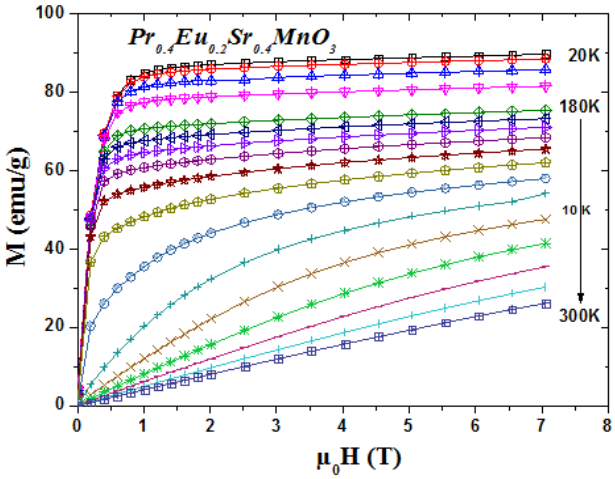


Figure 7: Variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

Il est alors possible de déterminer, à basses températures, l'aimantation à la saturation M_S d'un matériau magnétique. M_S est atteinte lorsque le champ appliqué est supérieur à une certaine valeur telle que l'aimantation de chaque domaine lui soit parallèle. M_S est obtenue en extrapolant la valeur de l'aimantation lorsque celle-ci ne varie plus, comme on peut le remarquer sur les courbes d'aimantation des manganites illustrés dans la figure 8. Cette dernière présente les courbes d'aimantation isothermes mesurées à 20K de 0 à 7 T pour nos échantillons. Cette dernière parait constante lorsque x passe de 0,0 à 0 ,2. Ainsi, le rapport Eu/Pr n'influe pas sur la valeur de l'aimantation à saturation (voir encadré figure 8). Cela peut s'expliquer par le fait que l'europium a un moment magnétique expérimental nul [26]. Notons également que sur l'ensemble de la gamme de composition x, les valeurs de M_S sont inferieures à celles attendues dans le cas d'un alignement total des spins. Une telle variation est observée dans le système $La_{0,70-x}Eu_xSr_{0,30}MnO_3$ [27].

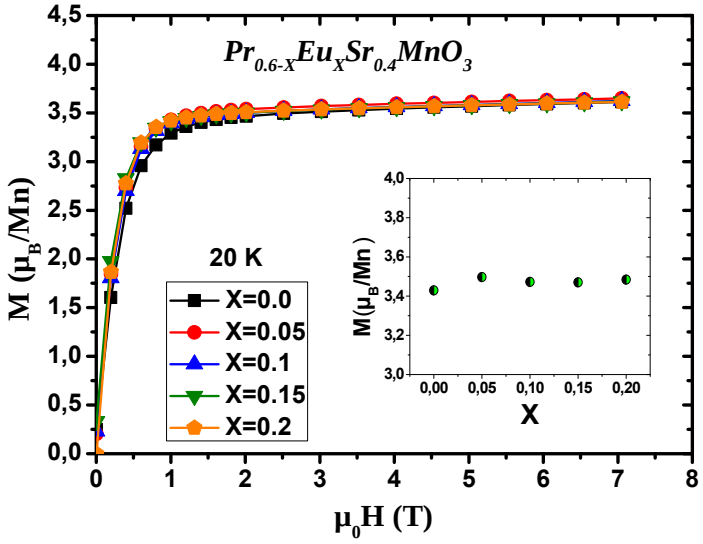
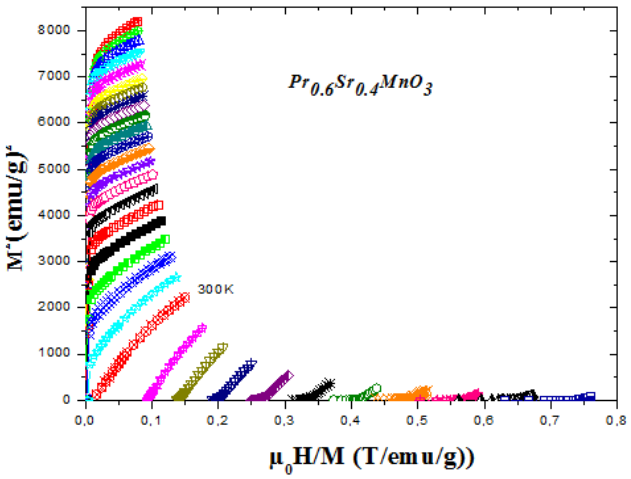
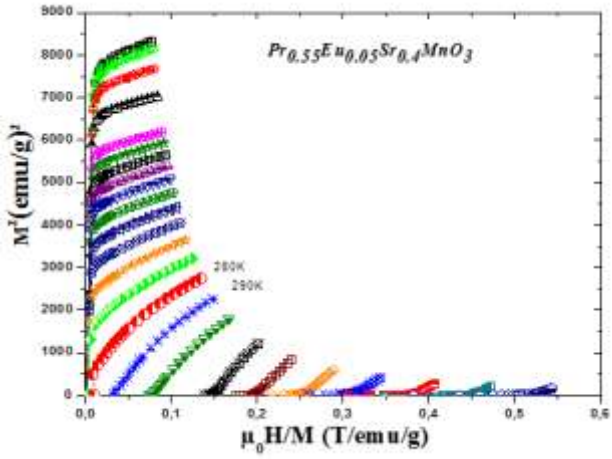
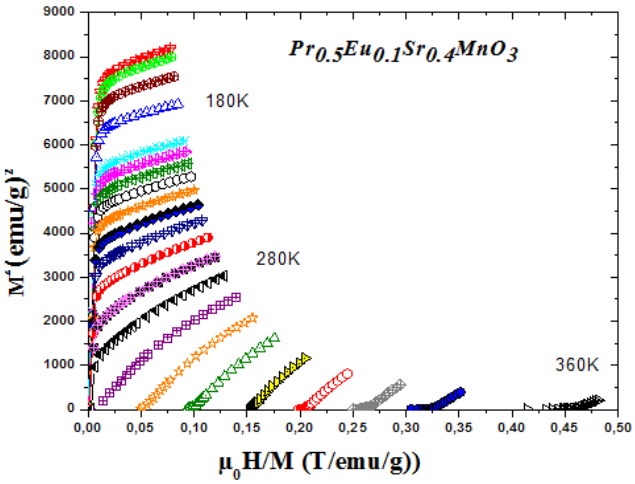


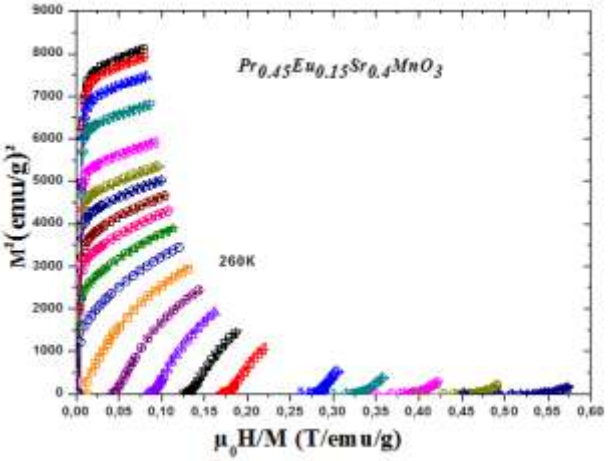
Figure 8: Courbes d'aimantation isothermes mesurées à 20K de 0 à 7 T

Dans le but de déterminer avec précision la nature de la transition, nous avons porté sur la figure 9 les isothermes d'Arrott [28] donnant M^2 en fonction de μ_0H/M pour différentes températures de nos composés. La température de Curie T_C est donnée par l'isotherme $M^2 = f(H/M)$ passant par l'origine. Ces courbes montrent des sections linéaires et une pente positive indiquant que le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) possède une transition de type second ordre entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique. La différence significative en forme de la transition magnétique des échantillons est attribuée au changement du facteur de tolérance t.









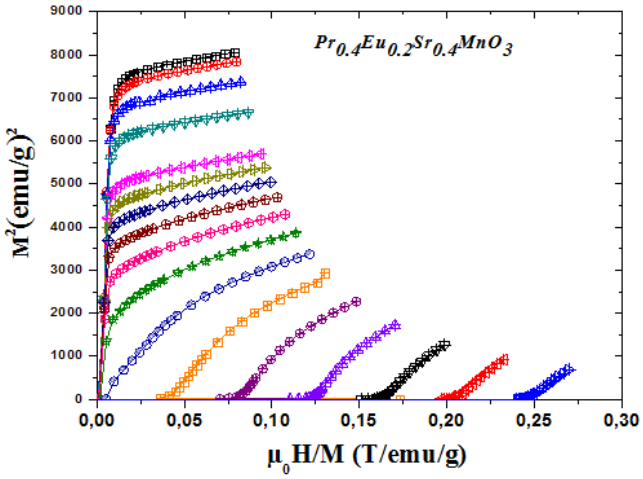


Figure 9: Graphique de M^2 en fonction de μ_0H/M pour $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

V. Effet magnétocalorique :

1. Variations de l'entropie

L'entropie constitue une mesure de l'ordre dans le système magnéto-thermodynamique. Un ordre élevé est lié à une faible entropie et inversement. Les dipôles, c'est-à-dire les spins électroniques, peuvent adopter différentes orientations. Si ces entités sont orientées dans la même direction dans un matériau paramagnétique, un ferromagnétique ou un matériau diamagnétique, l'ordre et l'aimantation sont élevés. Il est évident que l'application d'un champ magnétique aligne les spins électroniques et que le fait de baisser la température (en libérant de l'énergie depuis le système) aboutit également à un système plus ordonné. Donc, le champ magnétique externe engendre le paramètre de stress alors que l'aimantation détermine le paramètre d'ordre de tels matériaux magnétiques.

Dans le but d'obtenir un maximum d'information sur le comportement thermodynamique et d'observer l'effet magnétocalorique dans les manganites au voisinage de leur température de transition magnétique, nous avons étudié le comportement magnétocalorique de toute la gamme de composition x.

La variation de l'entropie magnétique ΔS_M est évaluée par la méthode de mesure magnétique, cette méthode est directement liée aux isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. Dans le cas de faibles intervalles de champ et de température discrets, les valeurs de ΔS_M se déduisent à partir de la relation suivante :

$$-\Delta S_M(T_i\,,\Delta\mu_0 H) = \sum_i \frac{M_{i+1}-M_i}{T_i - T_{i+1}}\mu_0 H_i$$

où M_i et M_{i+1} sont les valeurs d'aimantation mesurées au champ H_i et aux températures T_i et T_{i+1} respectivement [29].

Nous avons représenté sur la figure 9 les variations de l'entropie ($-\Delta S_M$) en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués pour le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$). Ces courbes montrent que la valeur de l'entropie ($-\Delta S_M$) varie avec la température et présente un pic autour de la température de transition T_C. En effet, la variation de l'entropie ($-\Delta S_M$) atteint son maximum, autour de la T_C de chaque composé pour x= 0,00 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 et 0.2. Nous pouvons remarquer aussi que l'entropie magnétique et négative pour tous nos échantillons ceci est due au ferromagnétisme rencontré dans ces

échantillons. On remarque aussi que la valeur de l'entropie ($-\Delta S_{Mmax}$) augmente lorsque le champ magnétique appliqué croît.

La connaissance des relations de Maxwell–Weiss, décrites au chapitre 1, est essentielle pour comprendre le comportement des matériaux magnétocaloriques et celles-ci servent également d'indicateurs dans la recherche de composés toujours plus performants. Ainsi, de nombreuses informations sont à y extraire :

- l'aimantation diminue lorsque la température augmente, $(\partial M/\partial T)_H < 0$, donc ΔS_M devrait être négatif et ceci est bien confirmé pour nos échantillons.
- pour les composés ferromagnétiques, la valeur maximale de $|(\partial M/\partial T)_H|$ est atteinte à T_C, ce qui signifie que l'évolution de ΔS en fonction de la température décrit un pic dont le maximum est à T_C ce qui concorde avec les résultats tracés sur la figure 10.
- Le comportement de ΔS diminue graduellement de part et d'autre de la température d'ordre. (figure 10)

La figure 10 montre les ΔS pour chacun des échantillons. Les courbes montrent bien le comportement d'une transition du deuxième ordre avec la symétrie par rapport au point de Curie, la linéarité du maximum par rapport au champ appliqué et le faible déplacement du maximum vers de plus hautes températures avec l'intensité du champ magnétique appliqué.

La comparaison des résultats des mesures de chaque échantillon met en évidence les valeurs des indicateurs magnétocaloriques (valeur absolue de delta S max, delta TFWHM, RCP) du composé mère x=0,0 qui sont au dessus des valeurs obtenues par les autres échantillons. Pour $Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ la valeur ΔS pour un champ 2T est égale à 2,46 J/(kgK) qui est meilleure que celle obtenue par S. Zemni et al dont la valeur trouvée est égale à 2,34 J/(kgK) pour un champ égale à 2,5 T [3]. Du point de vue RCP, on remarque que la substitution du praséodyme par l'europium fait augmenter la largeur à mi hauteur ce qui est en faveur de la puissance relative de refroidissement. Dans le tableau 4 sont reportées les différentes valeurs de RCP correspondant à tous nos échantillons et au du gadolinium. On peut remarquer que les échantillons x= 0,1 et x= 0,15 présentent des valeurs importantes de RCP dans la gamme de température qui couvre la température ambiante (figure 10). Ce qui donne à ces matériaux la possibilité d'être utilisés dans le domaine de la réfrigération magnétique à l'ambiante.

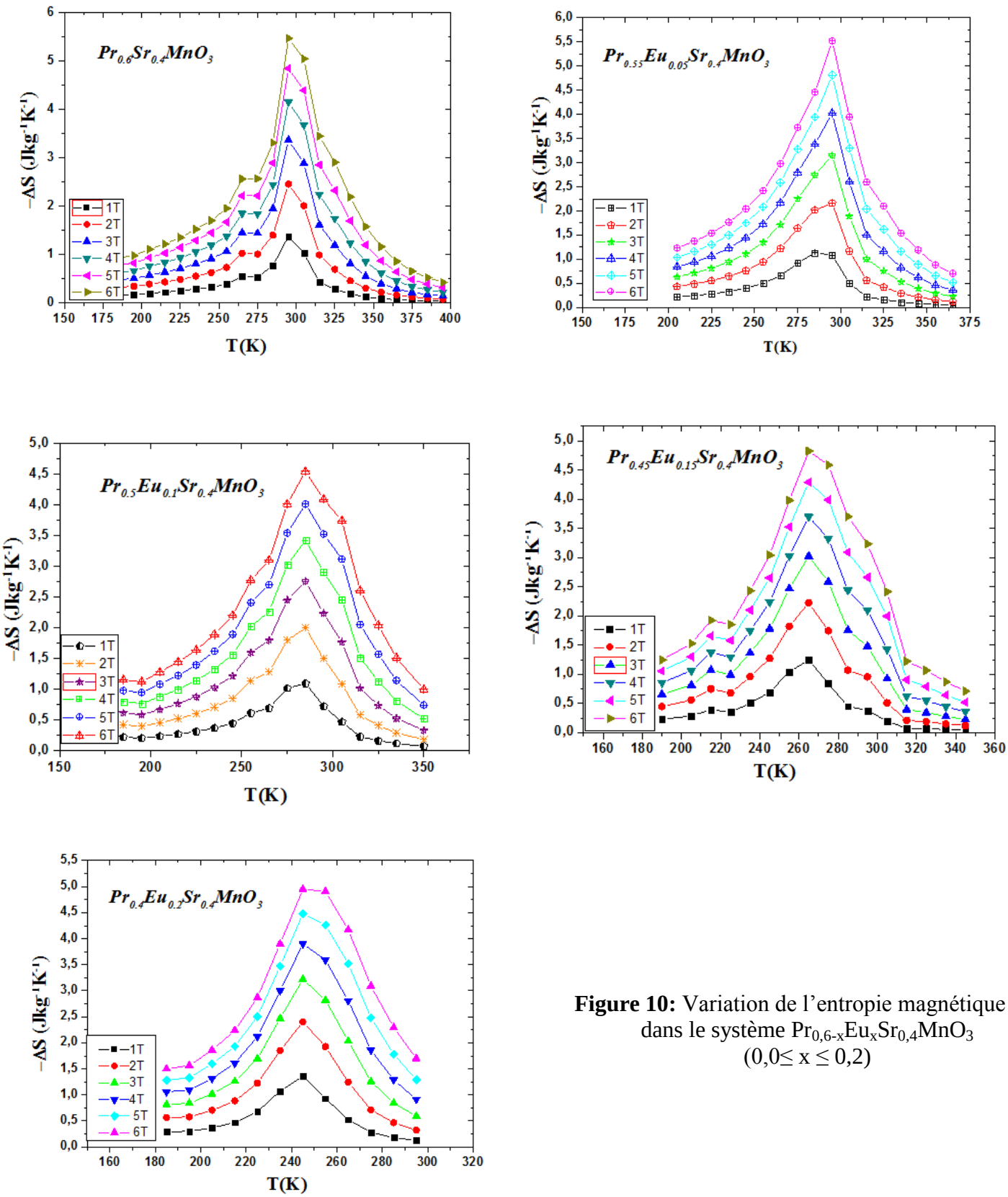


Figure 10: Variation de l'entropie magnétique dans le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

L'EMC est non négligeable sur une courte plage de température autour de la transition de phase magnétique (voir tableau 4). Si l'on désire exploiter l'EMC sur une large plage de température, il faut utiliser une série de matériaux avec des températures de transition variées. La figure 11 montre que les matériaux synthétisés, sur la gamme de composition 0<x<0,2 peuvent être utilisée en série afin de couvrir une plage de température convenable et de bénéficier du pouvoir magnétocalorique existant.

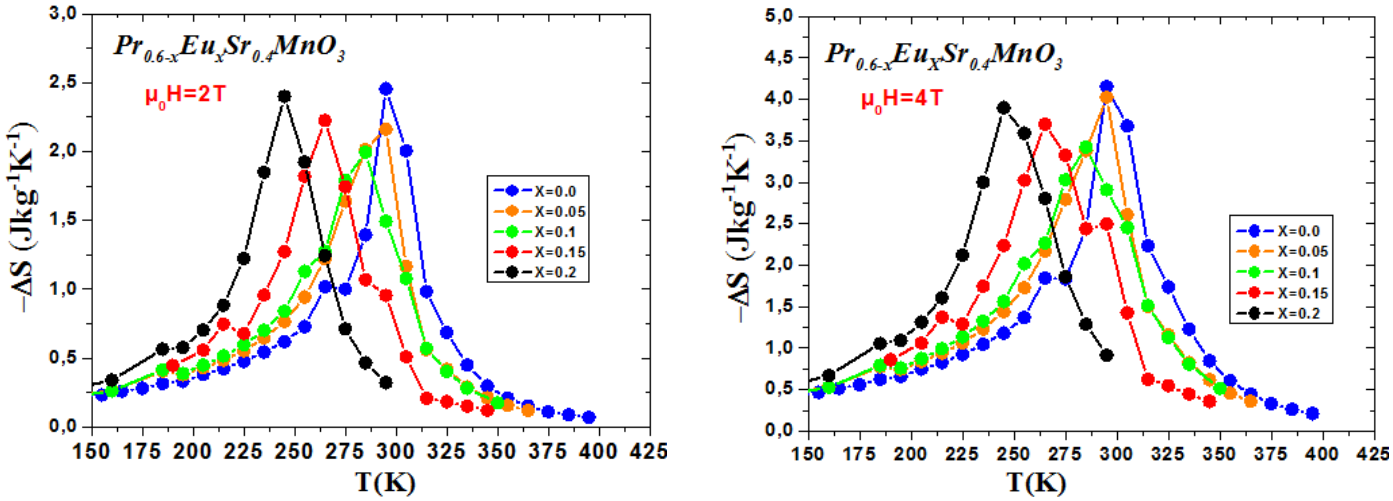


Figure 11: Variation de l'entropie magnétique dans le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) pour 2 T et 4T

Le choix de représenter la variation d'entropie uniquement pour ces deux variations du champ permet d'alléger les figures. D'autre part, pour l'application des matériaux magnétocaloriques à la réfrigération magnétique, des aimants permanents seront utilisés. Ceux-ci, dans le meilleur cas, peuvent délivrer un champ de 2 T d'où l'intérêt de considérer la courbe correspondant à une variation de 2 T. Enfin, les courbes entre 0 et 4T permettent une comparaison avec la littérature, car celles entre 0 et 2 T n'y sont pas toujours représentées.

Tableau 4: Résultat des mesures magnétocaloriques pour le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

Echantillons	$\lvert\Delta S_{max}\rvert$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$) 2T / 4T	δ_{TFWHM} 2T / 4T	RCP 2T / 4T
x=0,00	*2,46/4,15*	*31,71/40,01*	*78,01/166,15*
x=0,05	*2,16/4,03*	*46,93/49,24*	*101,46/198,22*
x=0,10	*1,99/3,42*	*57,70/66,16*	*115,15/226,52*
x=0,15	*2,22/3,69*	*45,39/64,62*	*101,05/239,10*
x=0,20	*2,40/3,89*	*46,16/53,08*	*110,83/206,92*
Gd	4/10,2	*41,25 /40 ,19*	*165/410*

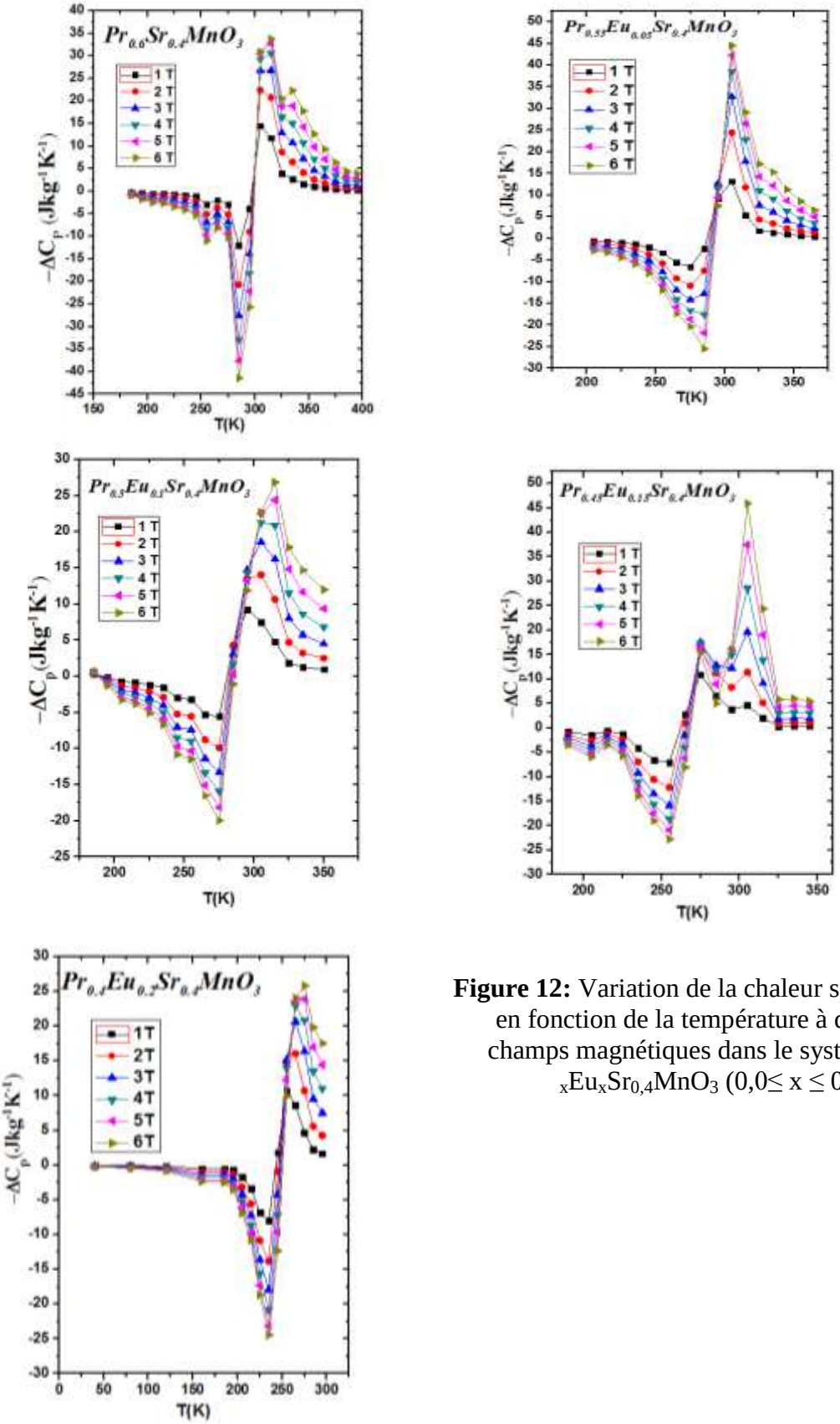


Figure 12: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température à différents champs magnétiques dans le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

L'utilisation de ces matériaux dans la réfrigération magnétique nécessite une capacité calorifique élevée et ceci pour réduire les oscillations en température lors des alternances de débit de fluide caloporteur. Cette valeur ne doit pas être trop élevée car cela tendra à réduire les ΔT adiabatiques. Dans le but de connaitre la variation de capacité calorifique de nos matériaux dans toute la gamme de composition x on a recours à la détermination indirecte à partir des courbes ΔS. Après avoir déterminé la variation de l'entropie magnétique ΔS on a évalué la variation de la chaleur spécifique ou capacité calorifique ΔC_p pour chaque composé en utilisant la formule : $\Delta C_P(T,H) = C_P(T,H) - C_P(T,0) = T\dfrac{\partial \Delta S_M}{\partial T}$ [30]. Les résultats illustrés dans la figure 12 montrent que la variation de la chaleur spécifique ne s'écarte de zéro qu'au voisinage de la transition T_C. Les valeurs ΔC_p sont positives avant la transition et négatives après la transitions [31]. Ces résultats sont semblables aux valeurs obtenues par d'autres auteurs [32 ,33,34,35]. On remarque aussi que les valeurs de $\Delta C_{p\ min/max}$ augmentent au fur et à mesure que $\mu_0 H$ augmente.

2. Relation entre l'entropie et le champ appliqué :

Les grandeurs caractéristiques de l'effet magnétocalorique sont très sensibles au champ magnétique appliqué d'où l'intérêt de l'étude de leur dépendance en champ magnétique présente un très grand intérêt. Cette étude permet d'une part, d'identifier les matériaux qui se comportent de façon similaire et les voies d'amélioration de ces propriétés et elle constitue, d'autre part, un outil intéressant permettant d'extrapoler ces propriétés dans des conditions non accessibles au laboratoire.

L'entropie maximale et le champ magnétique sont souvent reliés entre eux par une loi de puissance, c'est-à-dire une équation du type $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$ où n est appelé exposant local, qui résulte à la fois de la variation de la température et du champ magnétique et qui dépend d'une façon générale de l'état magnétique de l'échantillon.

Des fits de lois de puissance du type $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$ ont été faits sur les résultats d'entropie magnétique obtenue pour chaque échantillon et ceci nous permet de prévoir la variation l'entropie maximale pour chaque valeur du champ magnétique appliqué. Les résultats sont bien illustrés dans la figure 1 3. Les exposants n ainsi que les valeurs de la constante de proportionnalité a obtenus pour ces lois de puissance sont présentés dans la même figure. Les valeurs de n pour ce système sont comprises entre 0,72 et 0,91. Cette diversité de valeurs n pourrait traduire une diversification dans les exposants critiques [36].

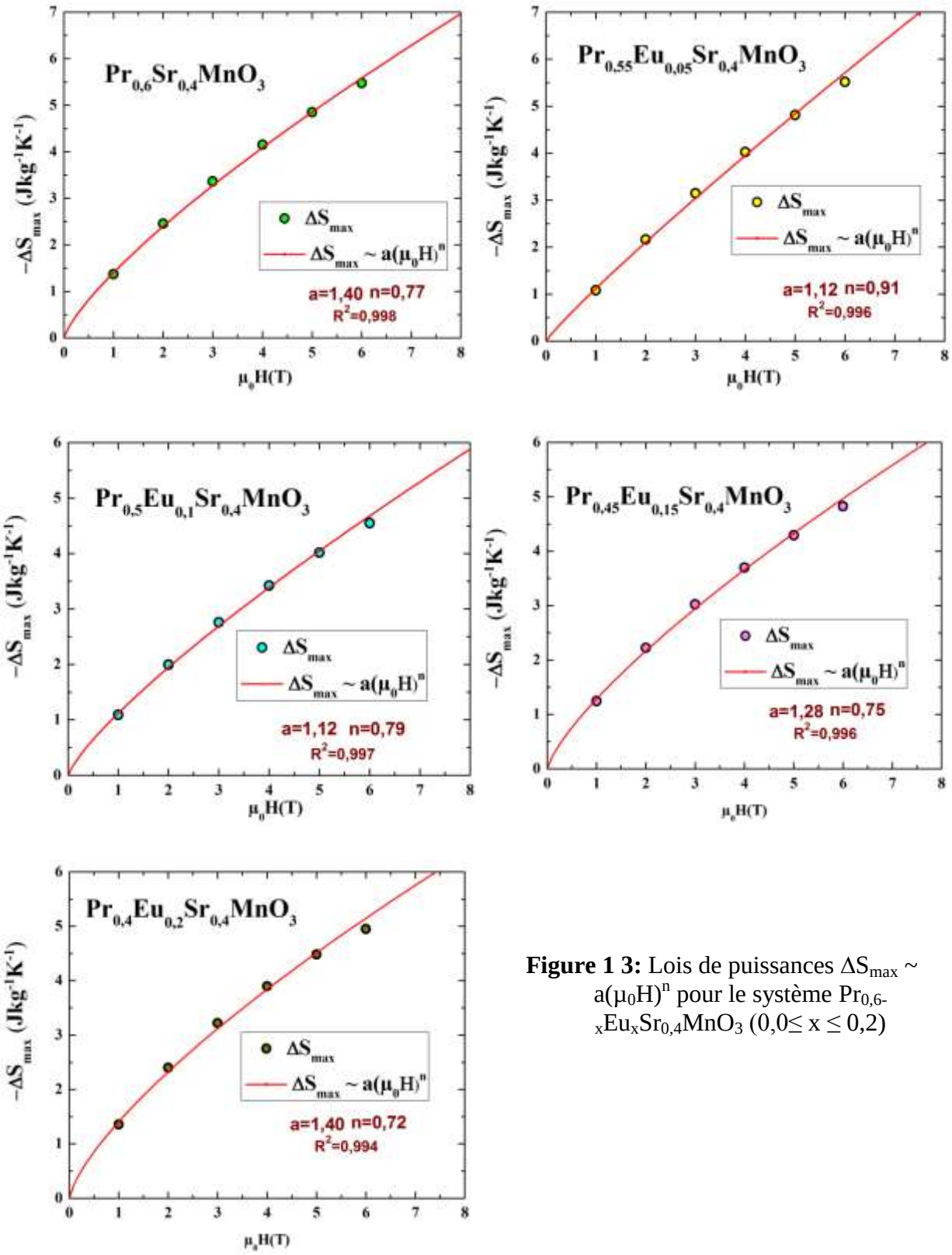


Figure 1 3: Lois de puissances $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$ pour le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

L'exposant local n(T) peut être déterminé en utilisant la relation suivante :

$$n = \frac{d\ Ln(\Delta S)}{d\ Ln(\mu_0 H)}$$

L'exposant n tend vers 1 à basse température, ce qui indique qu'à ces températures la variation d'aimantation ne dépend pas du champ magnétique. A haute température, il tend vers 2 en accord avec la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. A T = T_C, n atteint un minimum. Dans l'approximation du champ moyen, celui-ci vaut 2/3 comme prédit par Osterreicher et Parker [37], mais en règle générale, n est différent de cette valeur et dépend des exposants critiques [36].

La figure 14 montre l'évolution en fonction de la température de l'exposant n pour différentes valeurs du champ appliqué. L'allure générale de ces courbes montre un très bon accord avec la littérature[37]. Les résultats de dépendance en température de l'exposant n pour différentes valeurs du champ appliqué présentent une augmentation de n pour des valeurs proches de 2 dans la région paramagnétique, une diminution lisse de n jusqu'à n(T_C) et une valeur de n proche de 1 pour des températures bien au dessous de la température de transition. Ainsi, cette variation de n (T, H) indique la présence d'un caractère non homogène dans tous les échantillons synthétisés; parmi les différentes formes de l'inhomogénéité de phase on note l'existence de quelques régions présentant un ordre magnétique à courte distance, qui est analogue à une répartition des phases magnétiques du point de vue magnétocaloriques. L'évolution de l'exposant local n est très utile car elle nous renseigne sur l'état magnétique tout en révélant le caractère non homogène existant dans nos manganites. En effet, les manganites sont des matériaux inhomogènes d'un point de vue magnétique même pour des cristaux de bonnes qualités [38].

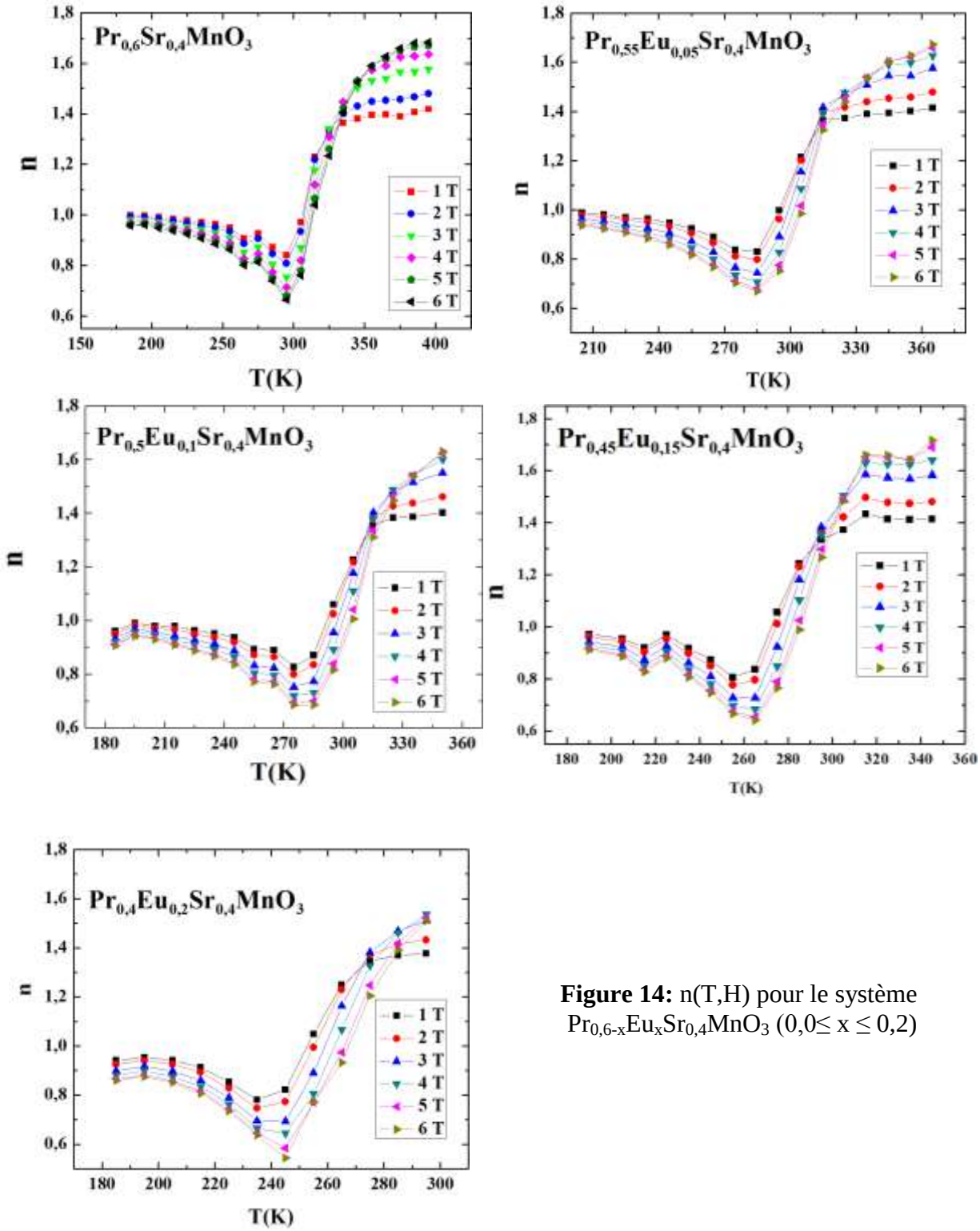


Figure 14: n(T,H) pour le système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

VI. Conclusion :

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de la substitution du praséodyme par l'europium (un élément trivalent) sur les propriétés structurales, magnétiques, magnétocaloriques des composés du système $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$).

Nous avons commencé par élaborer ces composés. L'étude structurale par diffraction RX a montré que ces composés cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma. La substitution du praséodyme par l'europium dans toute la gamme de composition x permet de garder constant le taux Mn^{3+}/Mn^{4+}. Ceci contracte la maille tout en conservant la structure orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma. La contraction du volume de la maille élémentaire a été interprétée par le fait que le rayon ionique de l'europium est plus petit que celui du praséodyme. Les caractérisations magnétiques ont montré que la substitution affaiblit le magnétisme et abaisse la température de la transition paramagnétique-ferromagnétique. La diminution de la température de Curie n'est pas liée seulement à un effet de volume mais surtout au rayon cationique moyen $\langle r_A \rangle$. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 7 T ont confirmé le comportement ferromagnétique à basses températures. La susceptibilité magnétique de nos échantillons suit la loi de Curie-Weiss avec une diminution de θp lorsque le taux de l'europium augmente.

Nous avons finalement étudié l'effet magnétocalorique des composés $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$). Cette étude montre un changement important d'entropie magnétique ΔS qui a lieu autour de leurs températures de transitions magnétiques T_C. La dépendance en champ magnétique de la variation d'entropie magnétique a été exprimée selon une loi de puissance du type $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$. Une étude de l'exposant local n a été effectuée et a montré que n varie avec le champ sur toute la gamme de température, révélant le caractère non homogène pour tous les matériaux étudiés.

Les résultats magnétocaloriques indiquent que nos échantillons ont les propriétés appropriées pour être de bons candidats dans le domaine du froid magnétique fonctionnant dans une gamme de température proche de l'ambiante. Le lecteur peut se référer à la référence **[39]**.

Références

[1] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, and S. Short. Phys. Rev. B 67, 094431 (2003).

[2] M.H. Phan, H. X. Peng, S.-C. Yu, J. of Appl. Phys. **97**, 10M306 (2005).

[3] S. Zemni, M. Baazaoui, J. Dhahri, H. Vincent, M. Oumezzine, Mat. Lett. **63**, 489 (2009).

[4] J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, J. Solid State Chem.**83**, 52 (1989).

[5] S. Rößler , S. Harikrishnan , C.M. Naveen Kumar , H.L. Bhat, Suja Elizabeth , U.K. Rößler· F. Steglich · S.Wirth J Supercond Nov Magn **22**, 205(2009).

[6]C. Ritter , P.G. Radaelli, M.R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D.McK. Paul, J. Solid State Chem. **127**, 276 (1996).

[7] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2** 65(1969).

[8] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192** 55 (1993). http://www.ill.eu/sites/fullprof/.

[9] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B **26** 1046 (1970).

[10] M. Marezio, J. P. Remriko, P. D. Dernier; Acta crysta, B **26** 2008 (1970).

[11] V. M. Goldshmidt, Geochemische Verteilungs gesetze du Elementen VII, VIII (1927) (1928).

[12] H. Y. Hwang, S.W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914(1995).

[13] D. V. Maheswar Repaka, T. S. Tripathi, M. Aparnadevi, and R. Mahendiran, J. Appl. Phys. **112**, 123915 (2012).

[14] W. Boujelben, M. Ellouze, A. Cheih-Rouhou, J. Pierre, Q. Cai, W. B. Yelon, K. Shimizu, and C. Dubourdieu, J. Alloys Compd. **334**, 1 (2002).

[15] D. V. Maheswar Repaka, T. S. Tripathi, M. Aparnadevi, and R. Mahendiran J. Appl. Phys. **112**, 123915 (2012).

[16] C. Ritter, P. G. Radaelli, M. R. Lees, J. Barratt, G. Balakrsihan, and D. Mckpaul, J. Solid State Chem. **127**, 276 (1996).

[17]A.K .Kundu, P. Nordblad, C.N.R Rao, J . Phys Condens Matter **18**, 4809(2006)

[18] N. Moutis, I. Panagiotopoulos, M. Pissas, D. Niarchos, Phys. Rev. B**59,** 1129(1999).

[19] Z.M. Wang, G. Ni, H. Sang, Y.W. Du, J. Magn. Magn. Mater. **234,** 213(2001).

[20] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **54**, R15622 (1996).

[21] A. Dhahri, J. Dhahri, S. Zemni, M. Oumezzine, M. Said, H. Vincent, J. Alloys Compd. **450** 12 (2008).

[22] A.K .Kundu, P. Nordblad, C.N.R Rao, J . Phys Condens Matter **18**, 4809(2006).

[23] G. Venkataiah P. Venugopal Reddy J Mater Sci **43**, 4760(2008).

[24] J.S. Amaral, M.S. Reis, V.S. Amaral , T.M. Mendonça, J.P. Araujo, M.A. Sà, P.B. Tavares, J.M. Vieira Journal of Magnetism and Magnetic Materials **290,** 686(2005)

[25] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, sixth ed., Wiley, New York, 404.

[26] K.H.J. Buschow e F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003).

[27] J. S. Amaral, M. S. Reis, J. P. Araújo, P. B. Tavares, V. S. Amaral, First IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature Montreux, Switzerland, 27-30 September 2005

[28] A. Arrott, J.E. Noakes, Phys. Rev. Lett.**19,** 786 (1967).

[29] R.D. Mc Michael, J.J. Ritter, R.D. Shull, J. Appl. Phys. **73**, 6946(1993).

[30] M. Foldeaki, R. Chahine, and T.K. Bose, J. Appl. Phys. **77**, 3528 (1995)

[31] Wang, Zhang, Hu Appl. Phys. Lett., Vol. **77**, 28 (2000).

[32] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. Salamati, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2214(2011).

[33] H. Yang, Y.H. Zhu, T. Xian, J.L. Jiang, J. Alloys Compd. 555, 150(2013).

[34] Yunhui Xu, U. Memmert, U. Hartmann, J. Magn. Magn. Mater. 242 ,698(2002).

[35] Y. Xu, M. Meier, P. Das, M.R. Koblischka, U. Hartmann Crystal Engineering 5, 383(2002).

[36] V. Franco and A. Conde, Int. J. Refrigeration **33,** 465 (2010).

[37] H. Oesterreicher and F. T. Parker, J. Appl. Phys. **55** 4334 (1984).

[38] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. García-Landa, C. Marquina, et al. Phys. Rev. B **65**, 100403(R) (2002).

[39] R. M'nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa , N. Boudjada and A. Cheikhrouhou . Solid State Commun. **151** (2011)1579

"If we knew what it was we were doing,
it would not be called research, would it?"
Albert Einstein

4

Etude structurale, magnétique et magnétocalorique des manganites $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude des propriétés physiques des manganites $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ (x = 0,00 ; 0,05; 0,10 ; 0,15 et 0,20). Nos échantillons ont été préparés par la méthode céramique. Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude de l'effet de la substitution du praséodyme par l'erbium sur les propriétés structurale, magnétique et magnétocalorique de cette famille tout en gardant le rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} constant. L'erbium présentant un comportement magnétique complexe, une modification importante des propriétés ferromagnétiques des composés étudiés était attendue.

II. Erbium comme élément de substitution

L'erbium, élément de terre rare, a fait l'objet de plusieurs études. Ceci est dû essentiellement à ses propriétés structurales et ses transitions magnétiques, à son moment magnétique important ainsi qu'au caractère localisé du moment magnétique 4f. Cette dernière

propriété fait de lui un modèle pratique pour les investigations théoriques et expérimentales. L'erbium présente une structure magnétique complexe, il montre une transition de premier ordre à 18,7 K, deux transitions de type second ordre à 52,7 et 86,4 K, un glissage de spin à 26,2 K et pour des températures inférieures à 18 K, il s'ordonne dans une structure ferromagnétique [1]. Son utilisation comme élément de substitution induit une augmentation du coefficient Seebeck et fait diminuer la conductivité électrique dans le système $Ca_{3-x}Er_xCo_2O_6$ [2]. Dans les alliages, Wu et coll [3] ont étudié le système ($Er_{1-x}Pr_x$ avec $0 \leq x \leq 0,3$) la diminution de Er fait baisser la température de transition initialement à 86,4 K et augmente celle de la transition de premier ordre initialement à 18,7 K. Par conséquent, sous un champ de 2 T, la variation de la température adiabatique de l'erbium pur à 18,7 K est réduite de 30 % pour $x > 0,1$. A l'opposé, l'EMC au voisinage de la transition 86,4 K est doublé. A noter que l'effet magnétocalorique dans les alliages $Er_{1-x}Pr_x$ reste presque constant entre 35 et 50 K pour $0,1 \leq x \leq 0,3$. Sous un champ de 5 T, l'effet magnétocalorique associé à la transition de basse température est diminué pour $0,1 \leq x \leq 0,2$, mais pour $x = 0,2$ la température de la transition haute décroît à 50 K et l'EMC est augmenté de presque 20 % comparé à ΔT_{ad} au voisinage de la transition 18,7 K de l'erbium pur.

J.S. Amaral et al [4] ont montré que dans les manganites de type $La_{0,70-x}Er_xSr_{0,30}MnO_3$ l'erbium fait diminuer la température de curie et augmente l'aimantation à saturation grâce à son moment effectif très élevé tout en gardant constante la variation d'entropie maximale.

Ceci nous permet donc de prévoir une diminution de la température de Curie, une variation monotone dans le sens croissant de l'aimantation à saturation et un pouvoir magnétocalorique important dans le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

III. Elaboration des échantillons

Nos échantillons de formule $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) ont été élaborés selon la méthode d'élaboration classique des poudres céramiques décrite au chapitre 2. Nous avons utilisé comme précurseurs Pr_6O_{11}; Er_2O_3 ; $SrCO_3$ et MnO_2 de pureté égale à 99,99%. Les éléments sont pesés en quantités stœchiométriques imposés par la réaction chimique :

$$(0,6-x)Pr_6O_{11} + 3x\ Er_2O_3 + 2,4\ SrCO_3 + 6MnO_2 \longrightarrow 6\ Pr_{0,6-x}\ Er_xSr_{0,4}MnO_3 + \delta CO_2 + \delta' O_2$$

Après pesées, les divers précurseurs sont intimement mélangés dans un mortier en agate, et broyés pendant 30 minutes pour obtenir un mélange homogène. Les mélanges stœchiométriques d'oxydes et de carbonates obtenus sont portés à une température égale à

1150°C dans des creusets en alumine pendant 20 heures. Une fois sorties du four, les poudres sont à nouveau broyées pendant 30 minutes, puis mises sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur environ avec une presse hydraulique afin de favoriser le contact aux joints de grains. Les pastilles sont ensuite placées dans un four avec une température de 1250°C puis 1350°C pendant 24 heures. Le frittage est effectué à haute température pour permettre l'inter-diffusion des ions à l'intérieur du solide et l'obtention d'un corps homogène. Ces échantillons sont enfin refroidis à la température ambiante dans le four. Il est à noter que la réaction se fait à l'air libre pour que nos échantillons soient stœchiométriques en oxygène [5].

Ces opérations de recuit ont été effectuées afin d'améliorer les propriétés magnétiques et électriques de nos échantillons (température de transition, comportement ferromagnétique, comportement métallique…).

IV. Caractérisation structurale

Pour contrôler la nature et la pureté des produits synthétisés, la diffraction de rayons x est très utile. Nos échantillons sont massifs et sous forme de pastille. Une quantité adéquate est prélevée et broyée dans un mortier en agate en une poudre la plus fine possible. Cela permet d'obtenir une distribution aléatoire des grains dans le but d'éviter l'apparition des orientations préférentielles qui se manifesteraient par le renforcement de certaines familles de raies de diffractions. Cela permet également d'éviter les problèmes de micro-absorption en travaillant avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. De plus, la statistique de comptage étant liée à la quantité de matière, il est nécessaire d'utiliser le plus grand volume possible de poudre. On étale cette poudre sur une plaque d'altuglass. La disposition de la poudre est plane et l'analyse s'effectue aux conditions normales de pression et de température.

Les échantillons préparés sont mis dans un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO de poudre RX à la température ambiante équipé d'une anticathode en cuivre. Les longueurs d'onde délivrées par cet appareil sont $\lambda K\alpha_1$ = 1,54056 Å, $\lambda K\alpha 2$ = 1,54439 Å. Le domaine angulaire observé se situe entre 15° et 80°. Cet appareil permet l'acquisition des diffractogrammes de qualité. Nous présentons sur la figure 1 les diffractogrammes de poudre de rayons X de ces échantillons.

Ces diagrammes présentent des raies étroites et intenses, ce qui traduit une bonne cristallisation de nos échantillons et confirme bien leur pureté. De plus, nous n'avons

pratiquement pas observé de raies supplémentaires caractérisant la formation des phases secondaires.

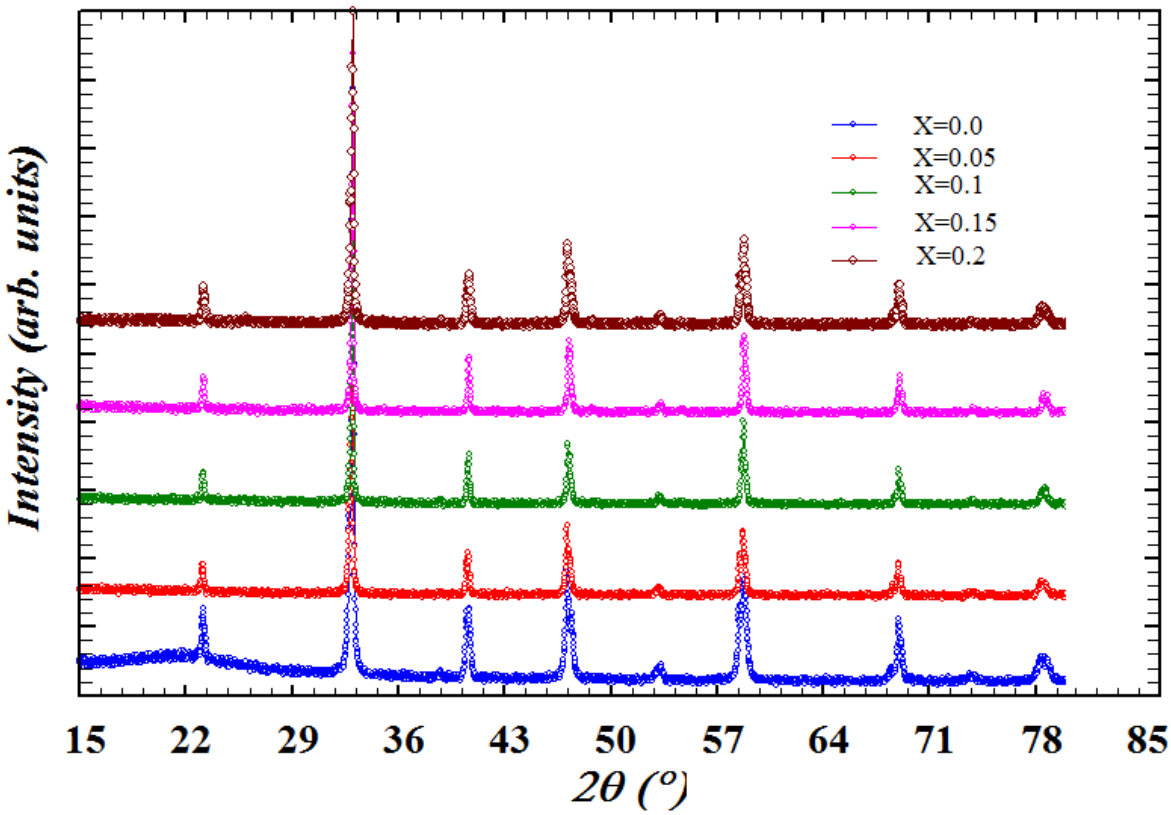


Figure 1: Diffractogrammes de poudre RX des échantillons $Pr_{0.6-x}Er_xSr_{0.4}MnO_3(0\leq x\leq 0,2)$.

La figure 2 nous montre l'effet de substitution x sur la position du pic principal dans les diffractogrammes précédents. Quand x augmente ce pic fait une translation vers les angles 2θ supérieurs. Ceci est probablement expliqué par la diminution du rayon ionique du site A. Un comportement inverse est observé dans les manganites de type $Nd_{0,5}Ca_{0,5-x}Sr_xMnO_3$ dont les auteurs ont montré que le fait de substituer un élément de site A par un autre de taille plus grande introduit une augmentation de volume de la maille [6]. Cette figure traduit donc un décroissement de la maille élémentaire et nous permet de prévoir une diminution du volume de la maille cristalline avec le taux de substitution x.

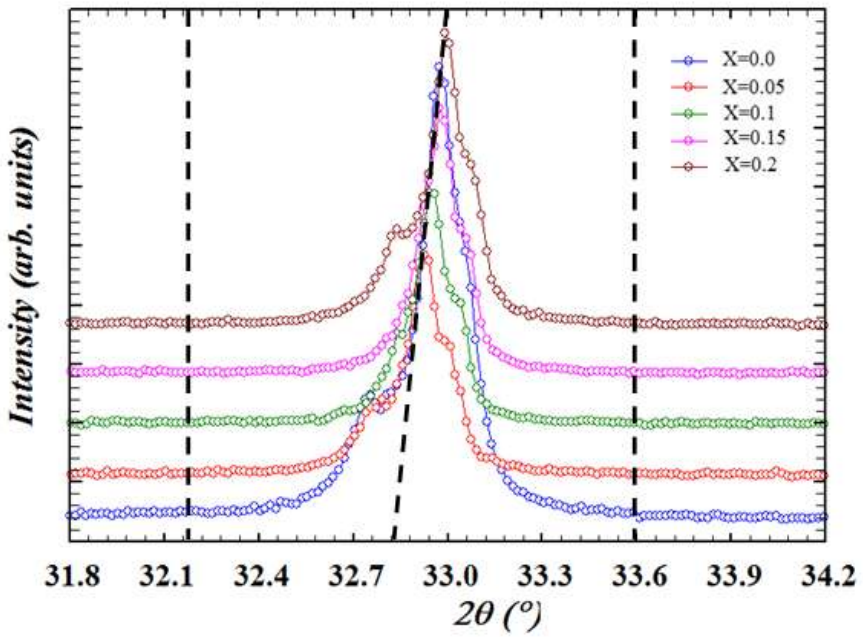
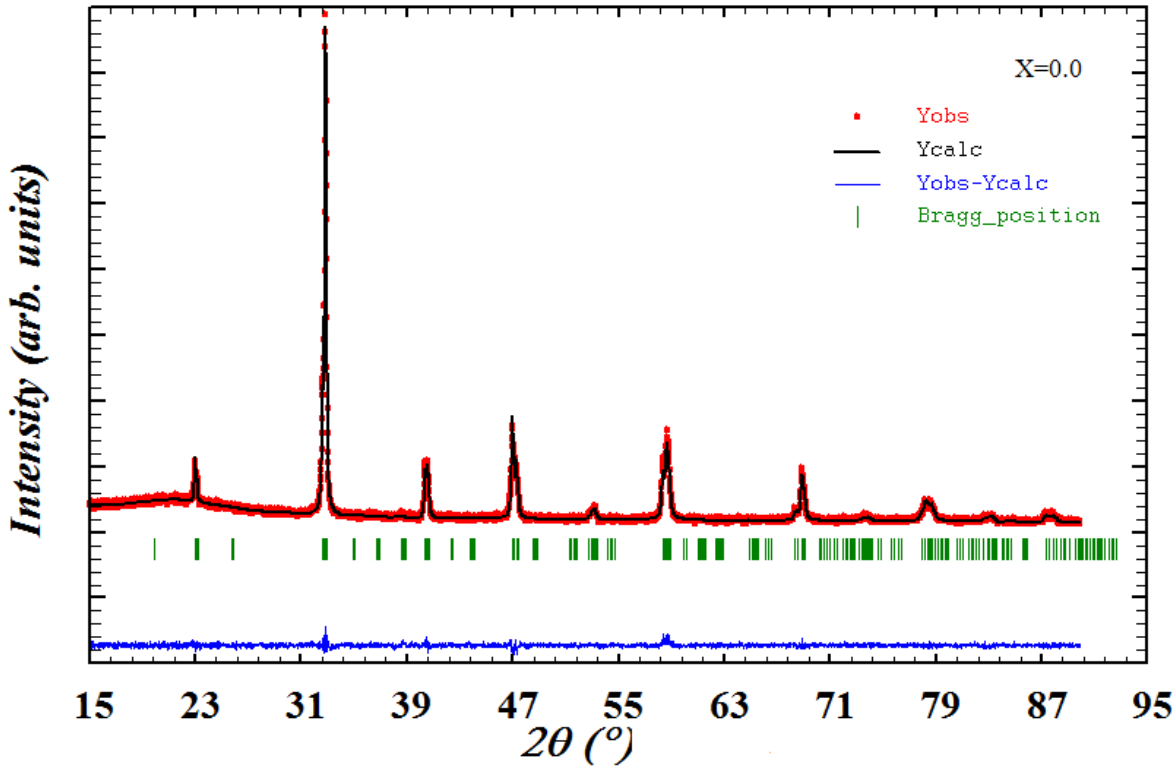
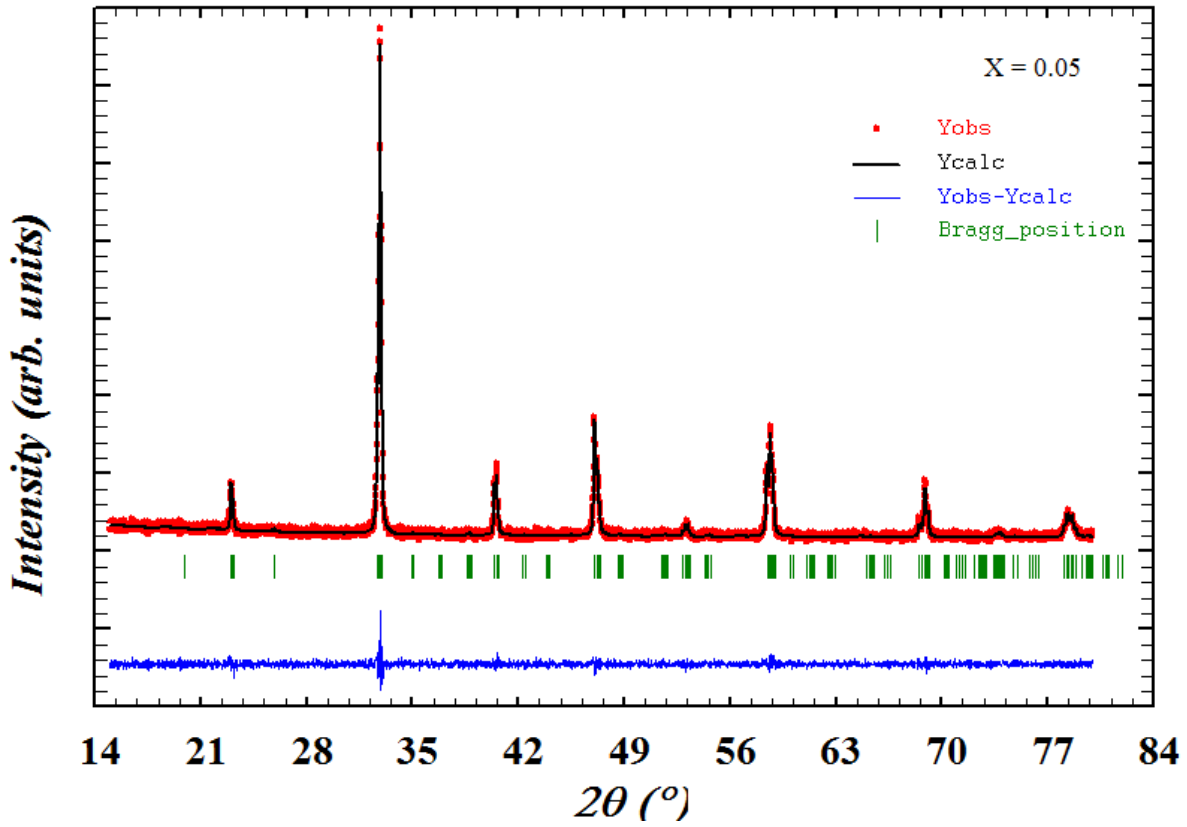


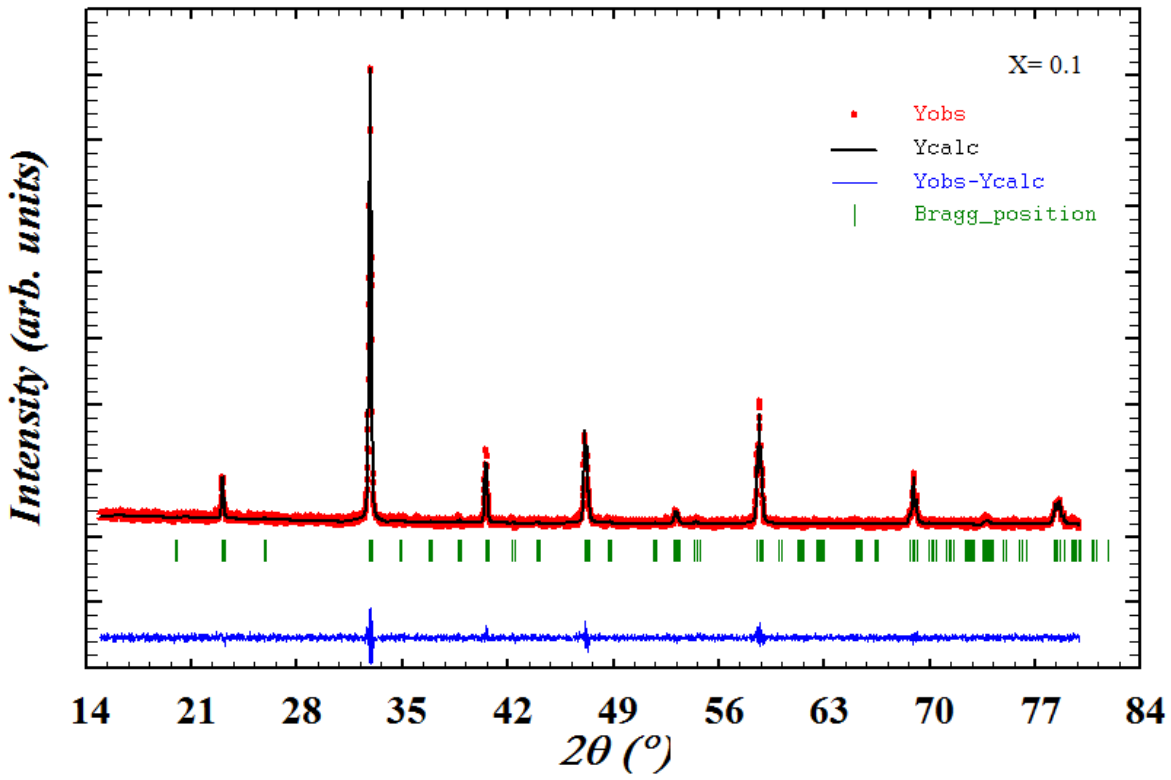
Figure 2: Evolution du pic principal en fonction du dopage

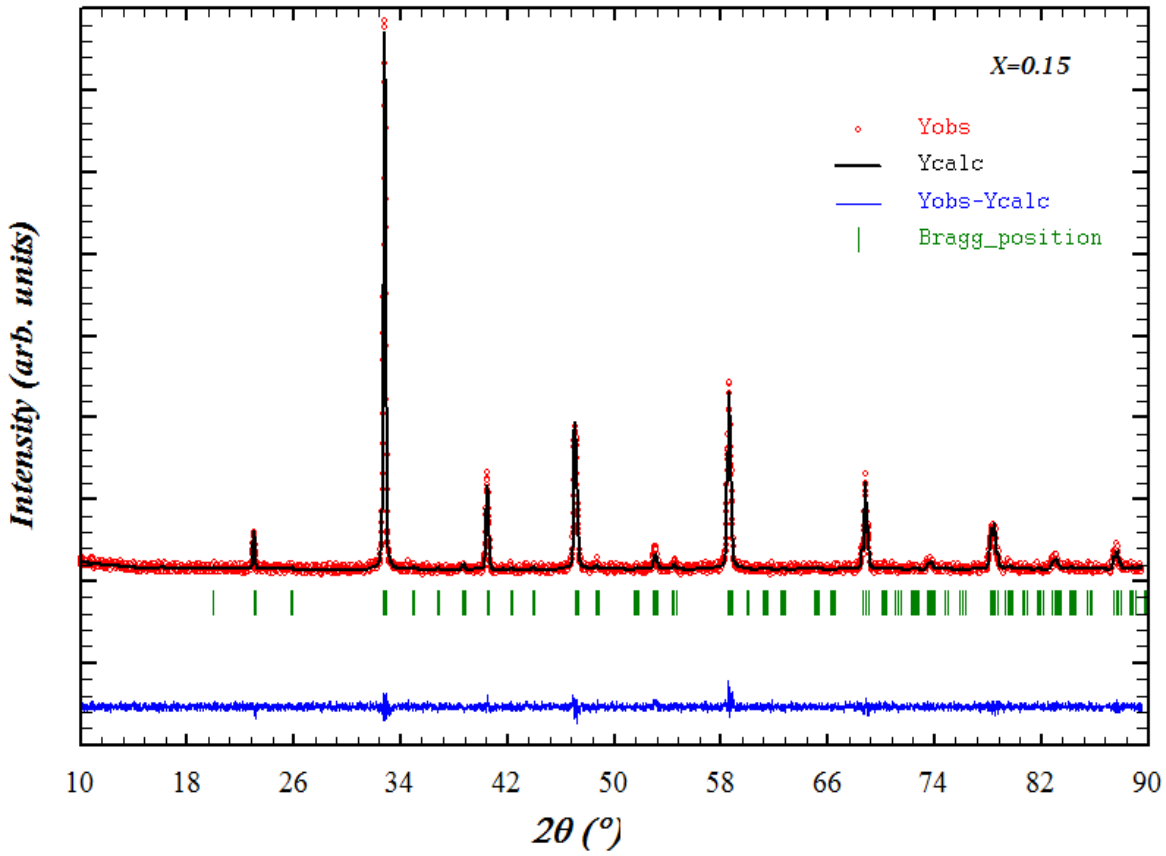
L'affinement des diffractogrammes par la méthode Rietveld [7], en utilisant le logiciel FullProf_Suite [8] montre que tous les échantillons élaborés cristallisent dans une structure orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma. La symétrie cristalline de ces composés est conservée dans toute la gamme de composition x. La méthode d'affinement ajuste le diagramme de diffraction calculé au diagramme expérimental et permet de déterminer, avec précision, les paramètres de maille cristalline ainsi que les positions atomiques.

La figure 3 représente les diffractogrammes de poudres RX des composés synthétisés à la température ambiante, nous y avons présenté les diagrammes observés et calculés, leur différence ainsi que les positions des Bragg de chaque composé via le logiciel WinPLOTR de FullProf_Suite. Les calculs d'affinement de structure ont été réalisés à partir du diffractogramme de poudre de rayons X dans le groupe d'espace Pnma. Partant du modèle idéal, les positions des différents atomes placés sur les sites 4c, 4a et 8d et leurs facteurs d'agitation thermique correspondants ont été affinés progressivement. Nous avons pu mener l'affinement structural jusqu'à son terme avec convergence des facteurs de désaccord. Au terme de cet affinement un bon accord est atteint entre les diagrammes observé et calculé.


X=0.0
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (arb. units)
15
23
31
39
47
55
63
71
79
87
95
2θ (°)


X = 0.05
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (arb. units)
14
21
28
35
42
49
56
63
70
77
84
2θ (°)


X= 0.1
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (arb. units)
14
21
28
35
42
49
56
63
70
77
84
2θ (°)


X=0.15
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (arb. units)
10
18
26
34
42
50
58
66
74
82
90
2θ (°)

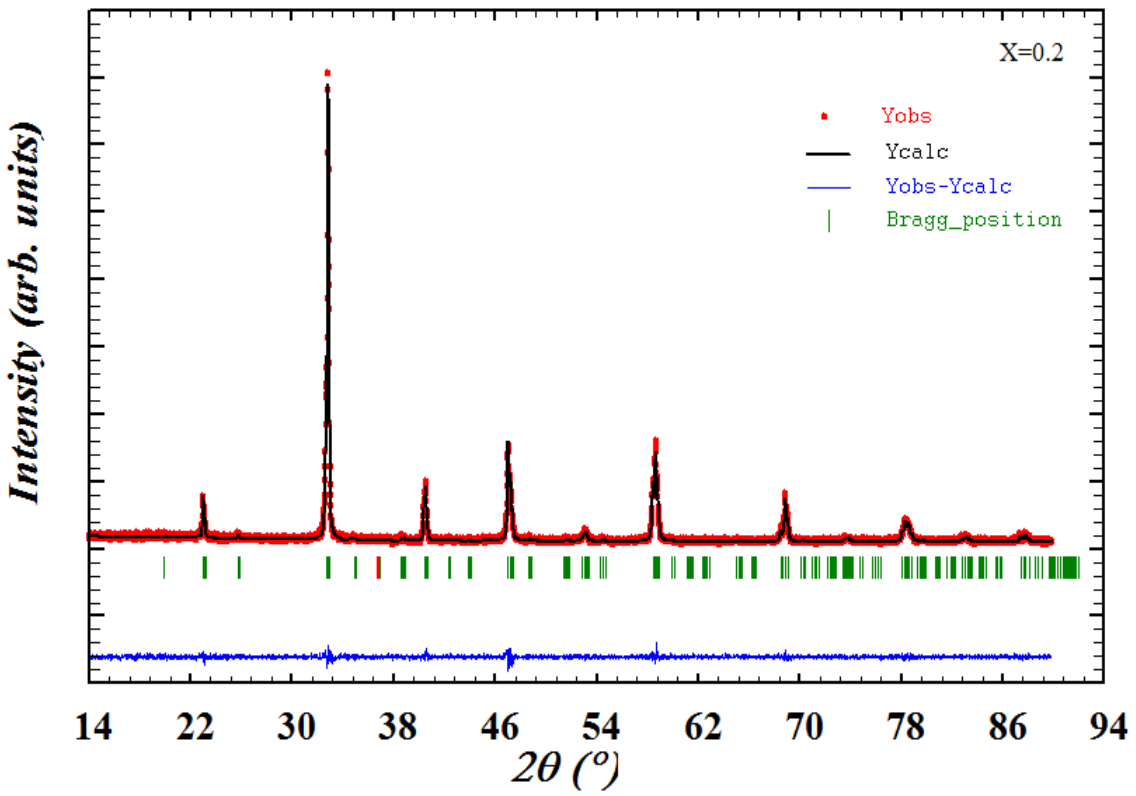


Figure 3: Diffractogrammes mesurés (en rouge), calculés (en noir), leurs différences (en bleu) et les positions de Bragg (en vert) des échantillons $Pr_{0.6-x}Er_xSr_{0.4}MnO_3$($0 \leq x \leq 0,2$).

Les composés de formule générale $Pr_{1-x}R_xMnO_3$ (avec R = Ca, Ba, Sr…) constituent une solution solide entre les deux composés extrêmes $PrMnO_3$ et $SrMnO_3$ (où le manganèse se présente respectivement à l'état de valence mixte Mn^{3+} et Mn^{4+}) [9]. Ainsi nous avons élaboré une série d'échantillons de formule $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ pour ($0,0 \leq x \leq 0,2$) dont la formule développée peut s'écrire $(Pr^{3+}_{0,6-x}Er^{3+}_{x}Sr^{2+}_{0,4})(Mn^{3+}_{0,6}Mn^{4+}_{0,4})O^{2-}_{3}$ tout en faisant une substitution du Pr (trivalent) par Er (trivalent) qui engendre un taux Mn^{3+}/Mn^{4+} constant.

Le rayon cationique moyen du site A joue un rôle important dans les propriétés physiques des manganites [10] ; par la substitution de Pr par Er, on introduit une modification du rayon cationique. Cette substitution va engendrer une variation monotone de $<r_A>$ à cause de la différence de taille des éléments occupant ce site. Les valeurs de $<r_A>$ sont définies par la somme de rayons ioniques de chaque élément existant dans ce site. Dans notre cas $<r_A> = (0,6-x)* r[Pr^{3+}] + x* r[Er^{3+}] + 0,4* r[Sr^{2}]$. Les rayons utilisés sont tirés des tables de rayons ioniques établies par Shannon [11], en considérant des atomes de coordinence 9. Dans la pérovskite idéale, la coordinence des atomes du site A est en réalité égale à 12, mais la distorsion des octaèdres MnO_6 est suffisamment importante dans nos composés pour que le

polyèdre de coordination des atomes du site A soit déformé et que le nombre effectif de leurs atomes plus proches voisins puisse être considéré comme égal à 9 [12].

En utilisant le logiciel FullProf_Suite, nous avons affiné les différents paramètres de la maille avec la méthode Rietveld. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1: Résultats d'affinement du $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) à la température ambiante

Paramètre	*x* = 0,0	*x* = 0,05	*x* = 0,1	*x* = 0,15	*x* = 0,2
a (Å)	*5,444(5)*	5,443(8)	5.444(2)	5,443(9)	5,441(5)
b (Å)	*7,680(1)*	7, 683(7)	7,684(6)	7,682(5)	7,674(4)
b/√ 2(Å)	*5,430(6)*	5,433(2)	5,433(8)	5,432(3)	5,4266(2)
c (Å)	*5,485(4)*	5,472(3)	5,462(1)	5,452(3)	5,449(3)
V ($Å^3$)	*229,368(5)*	228,900(7)	228,516(6)	228,026(6)	227,565(3)
Mn-O_1-Mn (°)	*160,849(9)*	163.52	162, 14	164,84	153,76
Mn-O_2-Mn (°)	*162,251(2)*	162,719	161.2	162,2	167,4
Mn-O_1 (Å)	*1,947(1)*	1,941(6)	1,945(1)	1,938(9)	1,970(1)
Mn-O_2 (Å)	*2,003(8)* *1,9073(1)*	1,994(2) 1,915(1)	2,055(1) 1,865(5)	2,045(3) 1,865(2)	1.969(2) 1,911(1)
χ^2	*1,61*	1,22	1,10	1,17	1,13

A la température ambiante, nous remarquons qu'une substitution du praséodyme par l'erbium induit une diminution du volume de la maille, une variation des paramètres a, b et c, de l'angle Mn-O-Mn et de la distance Mn-O. Cette variation pourra être expliquée par l'effet de la différence de taille des cations occupant le site A. En effet, le rayon ionique de l'erbium r[Er^{3+}] est plus petit que le rayon ionique du praséodyme r[Pr^{3+}][13] .

Dans ce travail on a substitué un cation par un autre de même valence mais de taille différente (Pr^{3+} par Er^{3+}) c'est-à-dire on a modifié la pression chimique interne qui joue localement sur les distances Mn−O et les angles Mn−O−Mn plus précisément sur les atomes de manganèses. Donc la substitution x a une grande influence sur cet angle qui se manifeste par un écartement de 180°-Φ (Φ désigne l'angle d'inclinaison des octaèdres des ions

manganèse). Plus cet angle s'écarte de 180°, plus l'amplitude de saut des porteurs d'un Mn vers un autre diminue réduisant ainsi la largeur de bande ce qui induit une déformation des octaèdres et une diminution de l'espace autour du cation A [14].

A partir des résultats de l'affinement des diffractogrammes RX des composés $Pr_{0.6-x}Er_xSr_{0.4}MnO_3$ nous présentons sur la figure 4 la structure déformée (groupe d'espace Pnma) illustrant les liaisons ainsi que les octaèdres en utilisant FpStudio du logiciel FullProf_Suite.

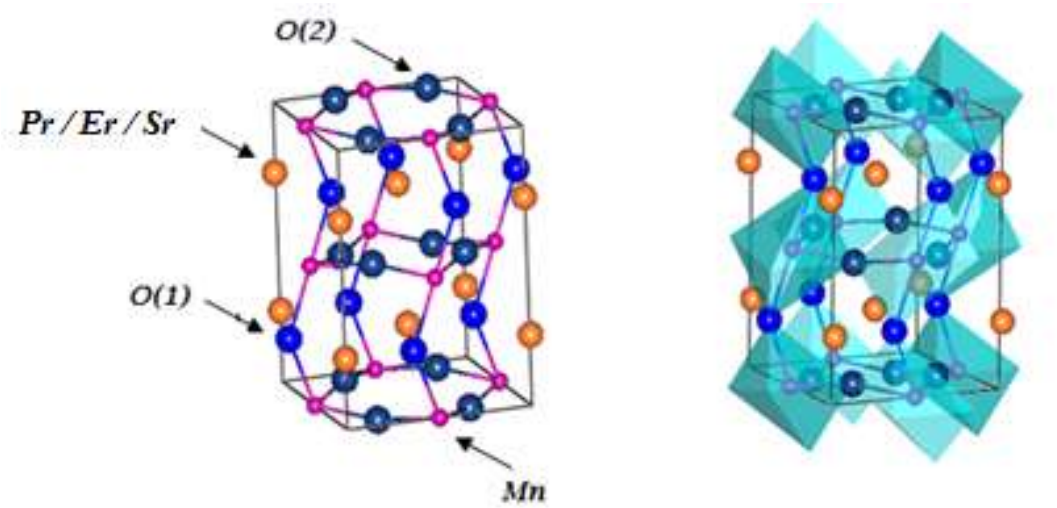


Figure 4: Structure cristalline

V. Caractérisations magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec le magnétomètre à extraction BS2 en configuration à basse température de l'institut NEEL permettant d'appliquer des champs magnétiques atteignant 10T et de travailler sur l'intervalle de température allant de 2 à 330 K. L'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ M (H, T) a été réalisée de part et d'autre de la température de Curie pour chaque composé. La température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique a été déterminée à partir de la courbe thermomagnétique M(T). T_C correspond à la valeur minimale de (dM/dT). La variation de l'entropie magnétique a été évaluée à partir de la matrice M (H, T) en se basant sur l'équation de Maxwell correspondante.

1. Etude des propriétés magnétiques en champ appliqué faible

Nous avons étudié les variations thermiques de l'aimantation. Cette étude a été effectuée dans la gamme de température 20 – 300 K et sous champ appliqué de 0,05T pour les composés $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ avec x=0,00 ;0,05 ;0,10 ;0 ,15 et 0,20. Ces mesures

magnétiques ont été effectuées en utilisant la méthode d'extraction axiale, technique employée à l'Institut NEEL et décrite dans le paragraphe 3 du chapitre 2.

Il est à préciser que la largeur de la transition magnétique dépend de l'amplitude du champ magnétique H appliqué. En effet, celui-ci va renforcer les corrélations magnétiques et induire un moment magnétique au dessus de la transition réelle T_C, définie théoriquement comme la température à laquelle apparaît une aimantation spontanée en champ nul, d'où élargissement de la transition magnétique. Il est donc important de choisir un champ magnétique faible. Les résultats de mesures d'aimantation en fonction de la température M(T) ont été portés sur la figure 5 :

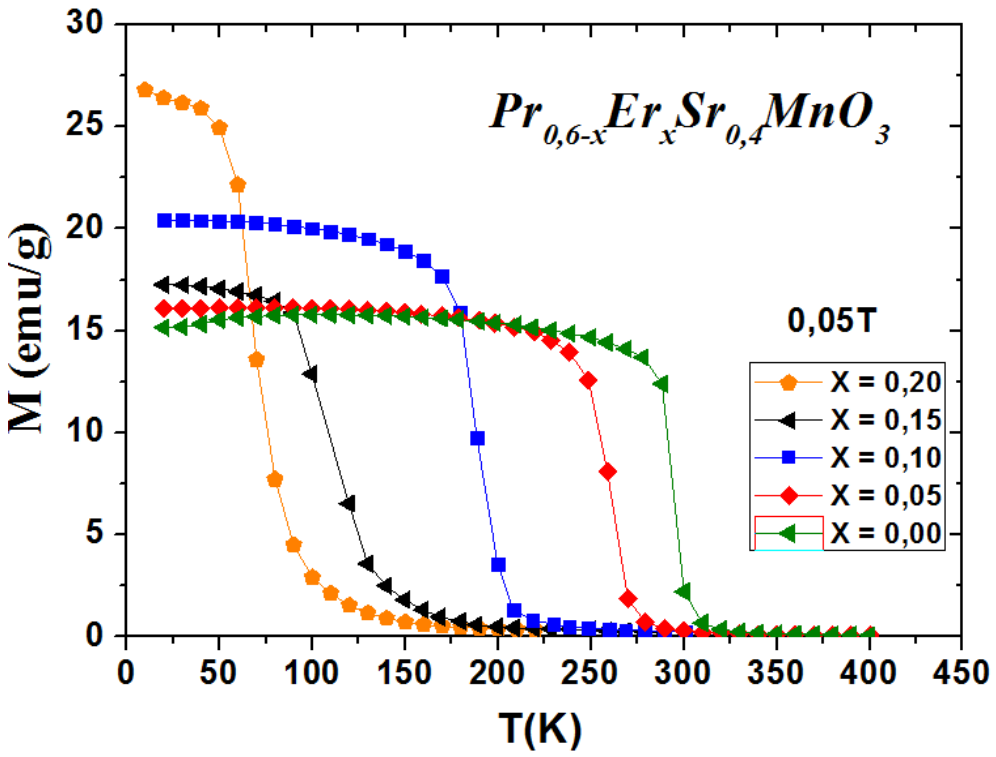


Figure 5: Mesure d'aimantations en fonction de la température sous un champ de 0,05T

D'après ces courbes M(T), nous observons une augmentation de l'aimantation quand la température diminue ainsi qu'une transition de l'état paramagnétique (à haute température) vers un état ferromagnétique (à basse température). Dans l'état paramagnétique, lorsque l'on applique un champ, les moments de spin des atomes magnétiques s'orientent parallèlement à celui-ci, mais l'aimantation totale du matériau reste faible car l'agitation thermique s'oppose à ce parallélisme [15].

À basse température, le système acquiert une forte aimantation car plus rien ne vient s'opposer à l'alignement des moments magnétiques avec le champ appliqué. Les composés atteignent leur aimantation à saturation, M_S, rapidement ce qui confirme leur comportement ferromagnétique. La raison de l'augmentation de l'aimantation à de basses températures pourrait être expliquée par le moment magnétique intrinsèque des ions de Pr^{3+} et celui d'Er^{3+}. L'allure de ces courbes laisse supposer que ces matériaux présentent une transition de phase magnétique de second ordre.

L'étude magnétique ne montre pas également de phase parasite, ce qui confirme la pureté de nos échantillons. Les pentes sont bien raides indiquant un caractère monophasique et une bonne cristallisation des échantillons élaborés, ce qui est en accord avec les résultats obtenus à partir des caractérisations cristallographiques.

Pour déterminer la valeur de la température de curie T_C, nous avons utilisé la méthode point d'inflexion de la transition en utilisant la dérivée numérique dM/dT décrite au chapitre 1.

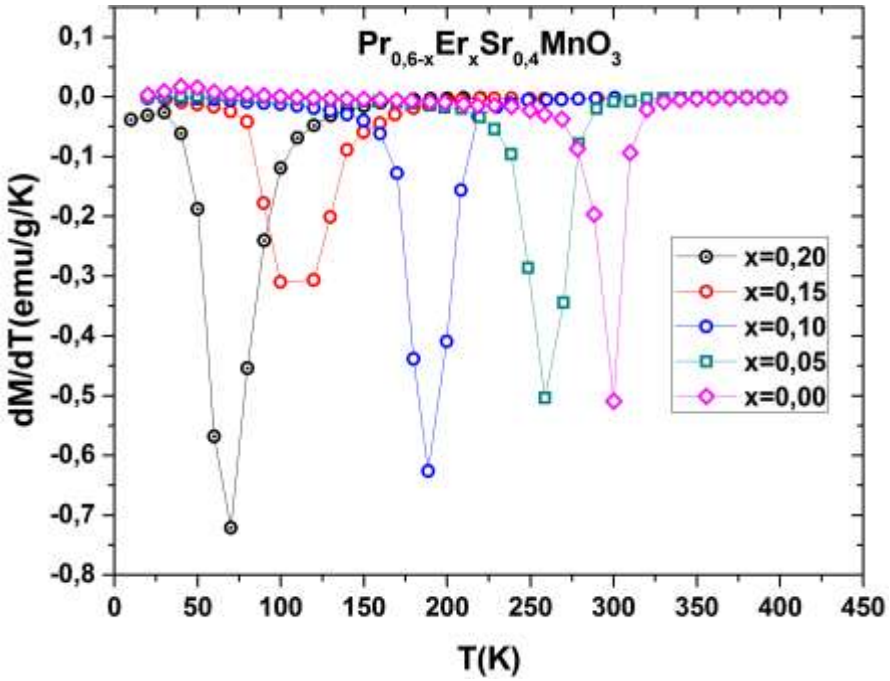


Figure 6: Détermination de T_C par la méthode des dérivés

Nous remarquons que la température de transition paramagnétique-ferromagnétique diminue quasi-linéairement en fonction de la substitution x (voir figure 7).

Cela peut être interprétée en considérant l'effet de la taille relative des cations occupant le site A. La structure ferromagnétique est fortement liée à l'intensité d'interaction du double échange <Mn^{3+}-O-Mn^{4+}> qui domine les autres intensités d'interactions de super échange. Comme le rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} est constant dans tous les échantillons, la variation de T_C est probablement gouvernée par la diminution du volume de la maille et celle du rayon ionique moyen $<r_A>$ du site A lorsque le taux de substitution d'erbium augmente [16].

Le rayon ionique moyen $<r_A>$ n'est pas le seul paramètre qui gouverne les propriétés magnétiques des manganites [17]. En effet, la température de transition T_C peut être influencée par un second facteur qui résulte de la différence de tailles des différents cations du site A. Ce facteur appelé effet de désordre ou mismatch effect est inhérent à tout système du type $R_{1-x}A_xMnO_3$ et quantifiable par la variance σ^2 de la distribution des rayons cationiques sur le site A qui est définie par la relation [18]: $\sigma^2 = \sum_i r_i^2 x_i - \langle r_A \rangle^2$ ou x_i est le coefficient stœchiométrique de chaque élément. Nous avons calculé l'effet de désordre dans le site A de tous nos échantillons et nous avons représenté les variations de la variance et celle du rayon ionique moyen $<r_A>$ du site A en fonction de la substitution sur la figure 7.

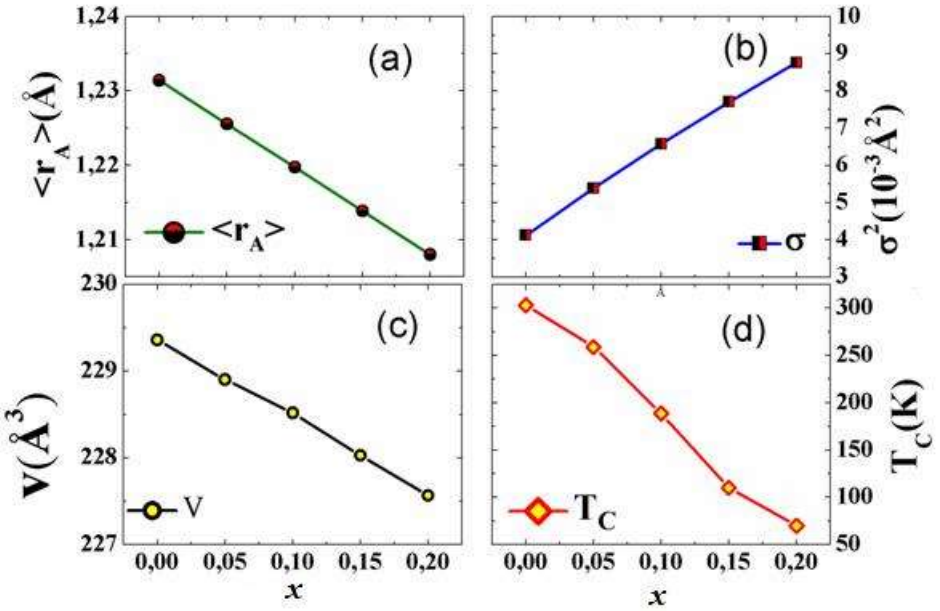


Figure 7: Variation de $<r_A>$, σ^2, Volume de la maille et de la température de Curie

Cette figure montre une diminution du rayon cationique et une augmentation de σ^2 ceci pourrait expliquer la diminution de la température de Curie T_C.

Dans la phase paramagnétique, les variations thermiques de la susceptibilité obéissent à la loi de Curie-Weiss $\chi = C_p/(T- \theta_P)$, où θ_p désigne la température paramagnétique de Curie et C_p désigne la constante de Curie-Weiss. La linéarité des courbes de $M^{-1} = f(T)$ confirme la nette transition de l'état paramagnétique vers l'état ordonné lorsque la température diminue pour x=0,00; x=0,05 et x=0,10. Par contre pour x=0,15 et x=0,2 et avant l'établissement du régime paramagnétique, les courbes montrent une déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss caractéristique de l'existence d'un ordre à courte distance; ceci pourrait être expliqué par l'existence des polarons de Zener [19]. En effet, lorsque la température diminue, l'ordre à courte distance peut s'établir progressivement à cause d'une croissance inhomogène des clusters, l'ordre à longue distance apparaît d'abord dans les gros clusters et prend forme dans les autres petits clusters. Une distribution des températures de transition a lieu, ce qui entraîne un étalement de la transition entre l'état paramagnétique et l'état ordonné.

Pour déterminer l'effet de la substitution x sur la température paramagnétique de Curie θ_p ainsi que les constantes paramagnétiques C_p nous avons fait un ajustement de la partie linéaire de la courbe $M^{-1}(T)$ (Voir figure 8). Le point d'intersection avec l'axe des abscisses nous donne la valeur de θ_p. La pente nous donne la valeur de $1/C_p$. La connaissance θ_P et celle de C_p permet d'accéder à la constante du champ moléculaire λ ainsi qu'au moment paramagnétique effectif μ_{eff} dans la phase paramagnétique. La constante du champ moléculaire est liée à la constante de Curie par $\lambda = \theta_P / C_p$ et μ_{eff} est défini par la relation $\mu_{eff} = \sqrt{3k_B C_p / N\mu_0\mu_B^2}$ où k_B désigne la constante de Boltzmann, μ_B est le magnéton de Bohr et N est le nombre d'Avogadro.

Théoriquement, le moment magnétique effectif est lié avec le moment cinétique total J = L + S, par la relation $\mu_{eff} = g_J\sqrt{J(J+1)}\mu_B$, ou g_J est le facteur de Landé, L désigne le moment cinétique orbital et S est le moment cinétique de spin [20]. Outre les ions magnétiques Mn^{3+} et Mn^{4+}, il faut tenir compte de la contribution du Pr^{3+}ainsi que Er^{3+}.

Les valeurs des moments cinétique, orbital et de spin ainsi que les facteurs de Landé dans le cas des ions magnétiques présents dans nos matériaux Mn^{3+}, Mn^{4+}, Pr^{3+}et Er^{3+} [21] sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2: Propriétés des éléments magnétiques présents dans le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ (0,0≤ x ≤ 0,2).

ion	L	S	J	g	$g_J\sqrt{J(J+1)}$
Pr^{3+}	5	1	4	4/5	3 ,58
Er^{3+}	6	3/2	15/2	6/5	9,58
Mn^{3+}	0	2	2	2	4 ,91
Mn^{4+}	0	3/2	3/2	2	3 ,87

Le moment effectif total dans le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0.4}MnO_3$ est obtenu par la relation : $\mu_{effcal} = \sqrt{(0,6-x)\mu_{eff}^2(\mathrm{Pr}^{3+}) + x\mu_{eff}^2(Er^{3+}) + 0,6\mu_{eff}^2(Mn^{3+}) + 0,4\mu_{eff}^2(Mn^{4+})}$.

Les valeurs de θ_P, de la constante paramagnétique C_p, de la constante du champ moléculaire λ et du moment paramagnétique effectif μ_{eff} des échantillons de $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ (0,0≤ x ≤ 0,2) sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3: Les valeurs de θ_P, C_p, λ, μ_{eff} et μ_{effcal}

	x=0,0	x=0,05	x=0,1	x=0,15	x=0,2
θ_P (K)	296 ,3	260,6	188, 76	179,42	56,08
C_P (μ_BK /T)	8 ,52	10,97	27,63	25,52	58,89
λ (T / μ_B)	34,77	23,75	6,83	7,03	0,9522
μ_{eff} (μ_B)	3,691	4,188	6,647	6,388	9,70501
μ_{effcal} (μ_B)	5,30523	5,66511	6,00345	6,32372	6,62853

Les valeurs μ_{eff} trouvées sont différentes des valeurs théoriquement prévues par la formule précédente en tenant compte des valeurs pour les ions Mn, Pr et Er. Ceci indique une forte corrélation ferromagnétique dans la phase paramagnétique [22]. Quand la substitution augmente les valeurs de θ_P, C_p, λ *et* μ_{eff} varient d'une façon notable indiquant le renforcement des interactions ferromagnétiques dans la phase paramagnétique. On remarque que le moment effectif calculé théoriquement μ_{effcal} augmente au fur et à mesure que x augmente ceci est expliqué par le remplacement du Pr^{3+} par l'ion Er^{3+} ayant un moment effectif beaucoup plus élevé.

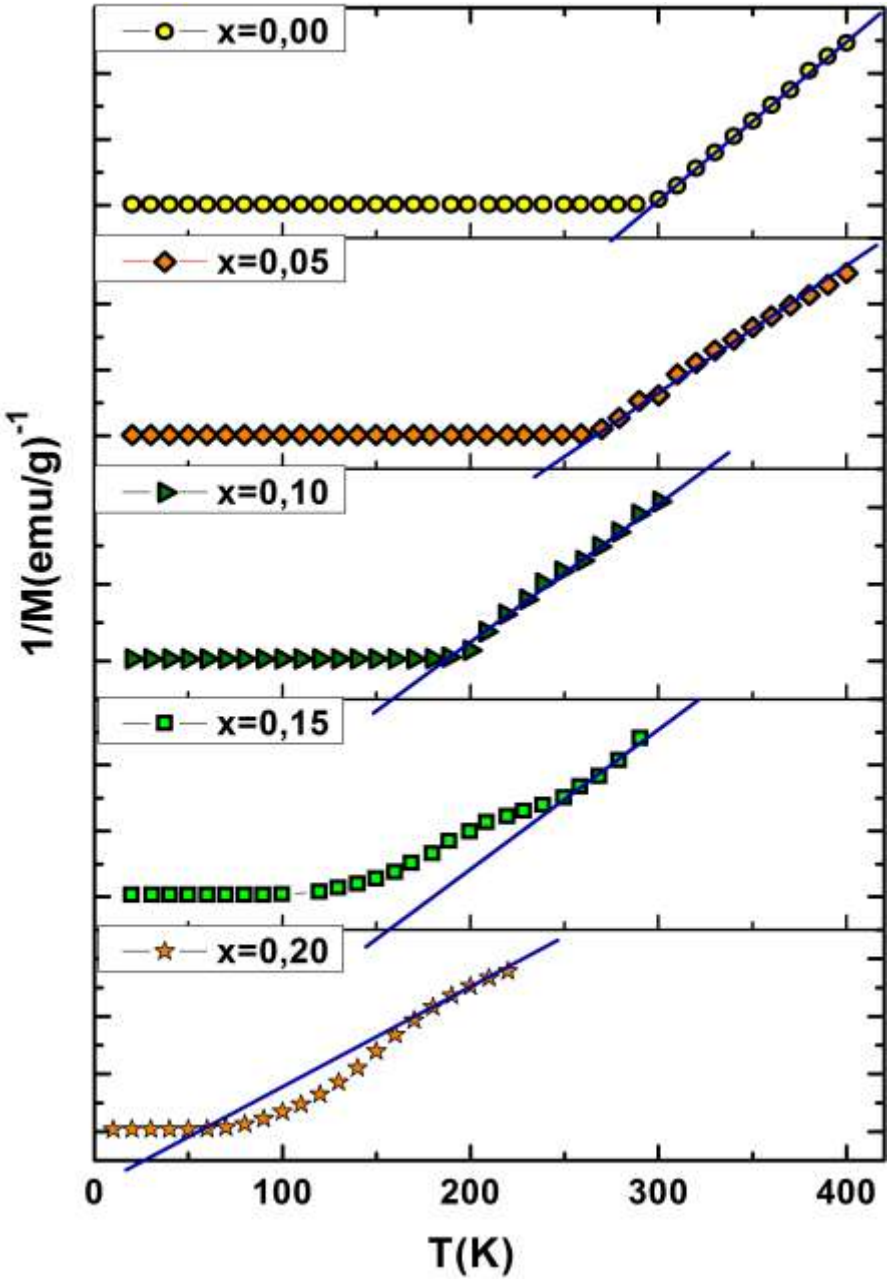


Figure 8: L'inverse de l'aimantation $M^{-1}(T)$ et fit de la partie linaire pour toute la gamme de compositions x.

2. Etude des propriétés magnétiques sous champ magnétique appliqué

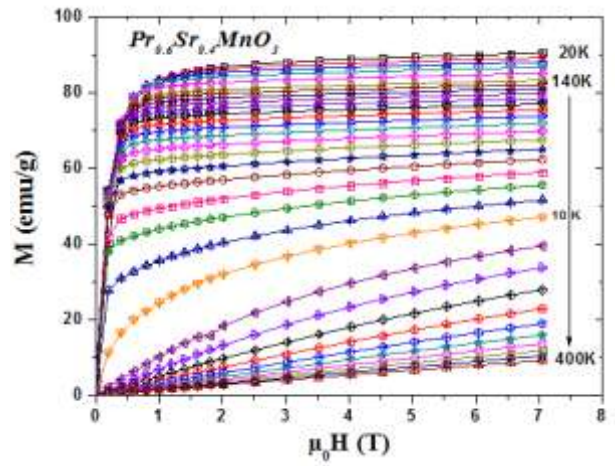
Nous présentons dans ce paragraphe l'étude des aimantations en fonction de la température de toute la composition x sous champ magnétique appliqué. Comme l'étude des variations thermiques de l'aimantation sous faible champ magnétique (0,05T) a montré que les échantillons $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) présentent une transition ferromagnétique_ paramagnétique, il est alors intéressant de préciser la nature de l'ordre magnétique à basses températures. Nous avons alors effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à diverses températures. Les courbes d'aimantation isothermes sont mesurées au voisinage de la température de transition dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 7 T avec les pas suivants :

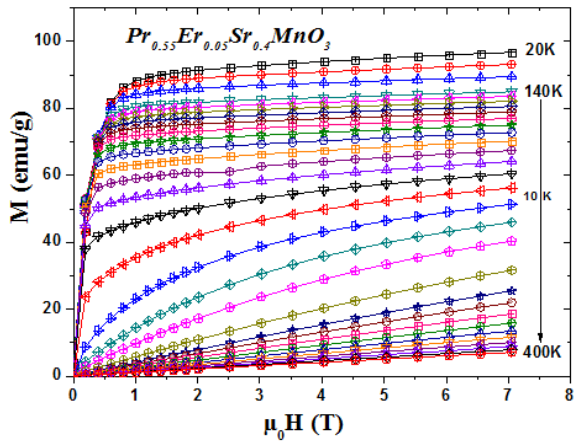
$$0T \xrightarrow{0,2T} 2T \xrightarrow{0,5T} 7T$$

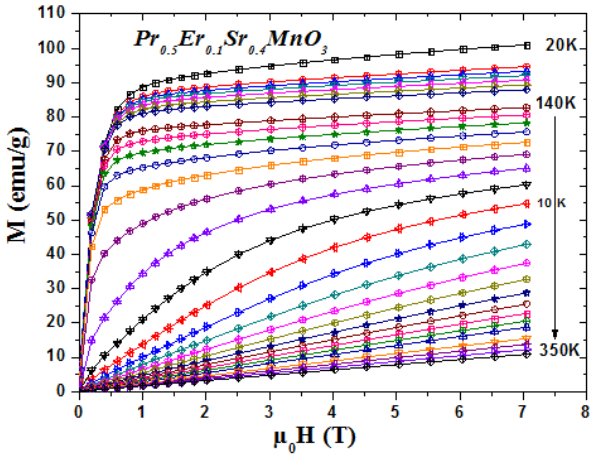
Les isothermes de l'aimantation M(H) pour les composés $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) montrent bien que les échantillons étudiés présentent un comportement ferromagnétique à basse température. On remarque que lorsque le champ magnétique appliqué augmente, nos matériaux passent d'un état faiblement aimanté à un état fortement aimanté. Cet effet est d'autant plus important que la température est basse. Contrairement à l'augmentation de la température, l'augmentation du champ magnétique réduit le désordre des moments magnétiques. Cependant, plus on augmente la température et plus l'agitation thermique va s'opposer à cet ordre magnétique diminuant l'aimantation du matériau. De ce fait, le passage de la phase paramagnétique vers la phase ferromagnétique nécessite un champ plus intense.

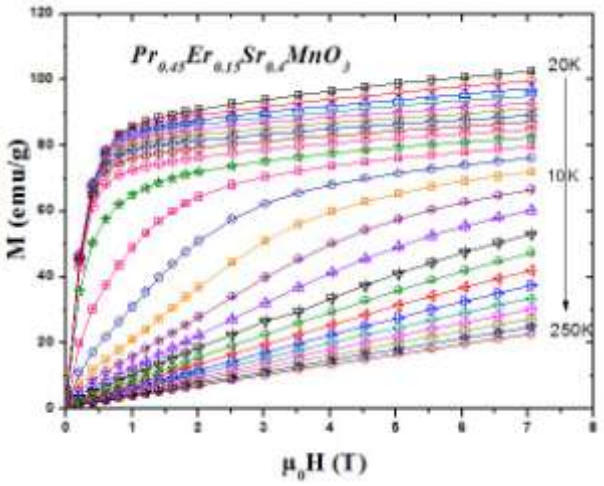
Les isotherme montrent aux basses températures ($T<T_C$) une augmentation rapide de l'aimantation pour un champ H < 1T et dès que le champ magnétique appliqué augmente, l'aimantation tend à se saturer. On remarque que même avec un champ de l'ordre de 7T, les composés étudiés n'arrivent pas à la saturation [23].

Lorsque la température augmente, les courbes d'aimantation sont de même type, mais l'aimantation spontanée $M_{SP}(T)$ diminue en raison de l'agitation thermique. A la température de Curie T_C, $M_{SP}(T)$ s'annule. Pour $T>T_C$, la substance est paramagnétique et cela se traduit par une relation M(H) qui tend à devenir linéaire au-delà de T_C.









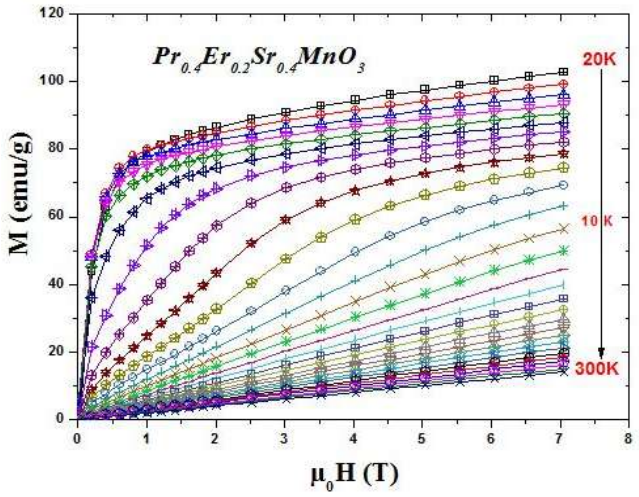


Figure 9: Variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

Les interactions d'échanges Mn–Mn et Mn–O sont favorisées lors de la diminution de la température. Cela induit l'alignement des moments magnétiques et donc, le ferromagnétisme des composés. Or d'une façon générale dans les manganites, le magnétisme provient des ions manganèse, qui seuls possèdent des électrons non appariés et portent ainsi un moment magnétique non nul. Ce magnétisme est de type localisé. Un moyen simple de vérifier, à basse température, l'état ferromagnétique, de nos échantillons, est de comparer la valeur de l'aimantation à saturation avec sa valeur calculée en supposant un alignement total des moments magnétiques des ions de manganèse de manganèse de ce composé. Ce qui nous donne une estimation du degré d'alignement des moments. Il est alors possible de déterminer, à basses températures, l'aimantation à la saturation M_S d'un matériau magnétique. M_S est atteinte lorsque le champ appliqué est supérieur à une certaine valeur telle que l'aimantation de chaque domaine lui soit parallèle. La figure 10 présente les courbes d'aimantation isothermes mesurées à 20K de 0 à 7 T pour toute la gamme de composition x. Cette dernière augmente d'une façon quasi linaire de 3,47 à 3,71 μ_B/Mn lorsque x passe de 0 à 2. Les valeurs des moments à saturation sont dépendantes du rapport Er/Pr ceci pourrait être expliqué par la valeur élevée du moment effectif du Er^{3+} par rapport au Pr^{3+} (voir encadré figure10). Une telle variation est observée dans le système $La_{0,70-x}Er_xSr_{0,30}MnO_3$ [24].

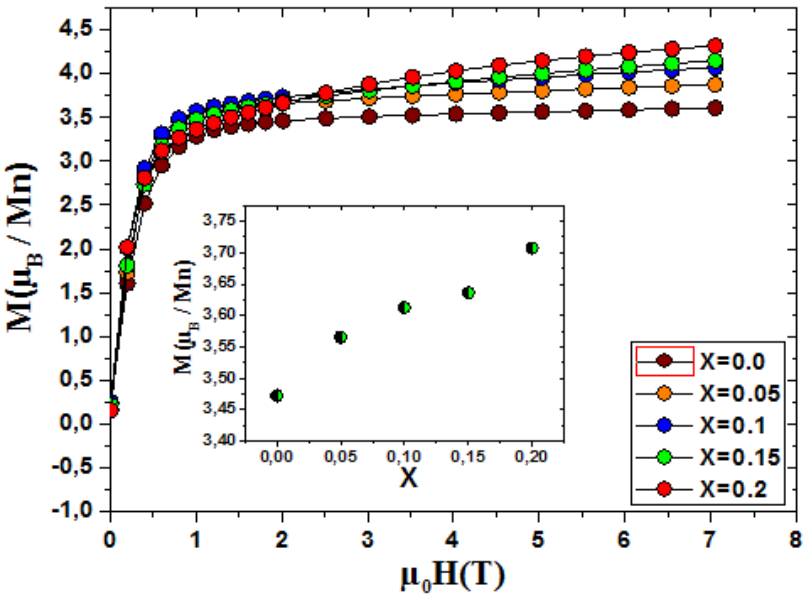


Figure 10: Isothermes à 20K et Aimantation spontanée pour toute la composition x

Dans le but de connaitre la nature de la transition, nous avons porté sur la figure 11 les isothermes d'Arrott [25] donnant M^2 en fonction de H/M pour les différentes températures pour toute la gamme de composition x. La température de Curie T_C est donnée par l'isotherme $M^2 = f(H/M)$ passant par l'origine.

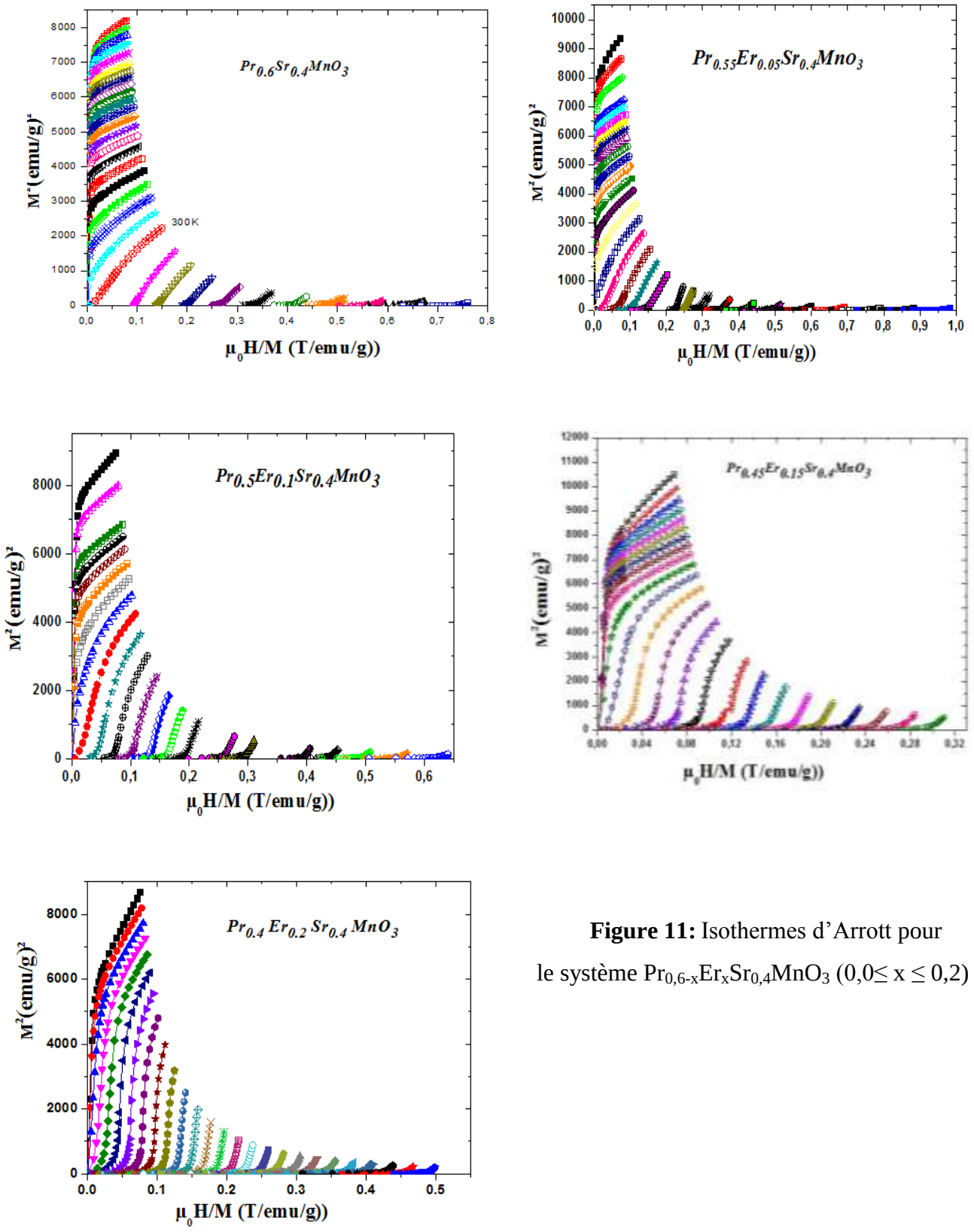


Figure 11: Isothermes d'Arrott pour le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

Ces courbes montrent une pente positive indiquant que le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ pour x= 0,00 ;0,05;0,10 est ferromagnétique de second ordre; par contre pour x=0,10 et 0,20 on remarque que les tracés d'Arrot présentent une courbure sous forme de S qui est la signature d'une transition de premier ordre. Ce même comportement est observé dans des manganites [26] et dans des alliages [27-28]. Ces travaux nous permettent de prévoir une asymétrie dans l'allure des courbes de variation d'entropie magnétiques autour de la température de Curie. La différence significative en forme de la transition magnétique des échantillons est attribuée au moment magnétique important d'Er^{3+}.

VI. Effet magnétocalorique :

Les manganites ont suscité dernièrement un grand intérêt pour les applications de la réfrigération magnétique. Leurs propriétés magnétocaloriques ont été étudiées d'une manière intensive. Des valeurs plus intéressantes, comparées au gadolinium matériau de référence pour le froid magnétique, ont été trouvées avec le composé $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ préparé sous forme de poudre par Guo et al.[29] Ce travail constitue donc une continuation de ces recherches.

Dans le but d'obtenir un maximum d'information sur le comportement thermodynamique et d'observer l'effet magnétocalorique dans nos manganites au voisinage de leur température de transition magnétique, la variation de l'entropie magnétique ΔS_M est évaluée par une méthode indirecte dont l'ingrédient principal est la mesure magnétique. Cette méthode est basée donc sur les isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. Cela revient, pour chaque température, à calculer l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question dans la plage de champ voulue divisée par la différence de température entre ces deux courbes. Dans le cas de faibles intervalles de champ et de température discrets, les valeurs de ΔS_M se déduisent à partir de la relation suivante :

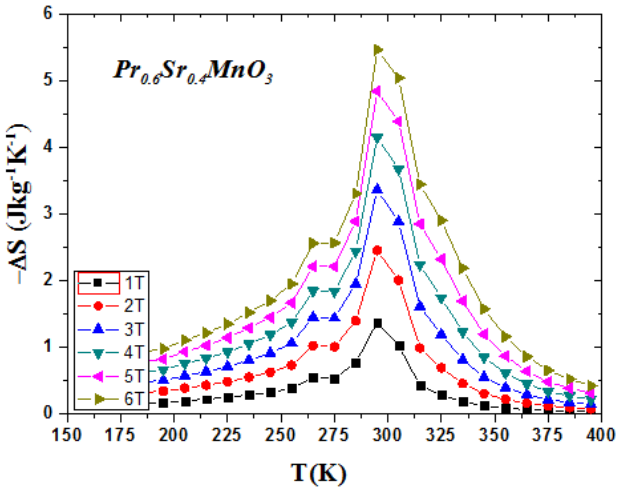
$$-\Delta S_M(T_i\,,\Delta\mu_0 H) = \sum_i \frac{M_{i+1}-M_i}{T_i - T_{i+1}}\mu_0 H_i$$

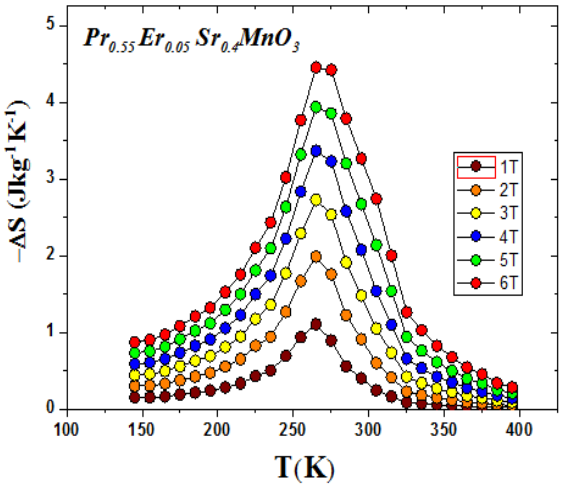
où M_i et M_{i+1} sont les valeurs d'aimantation mesurées au champ H_i aux températures T_i et T_{i+1} respectivement. Cela revient, pour chaque température, à calculer l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question dans la plage de champ choisie divisée par la différence de température entre ces deux courbes. L'erreur relative sur la valeur de ΔS_M en utilisant cette méthode est comprise entre 3 et 10%.

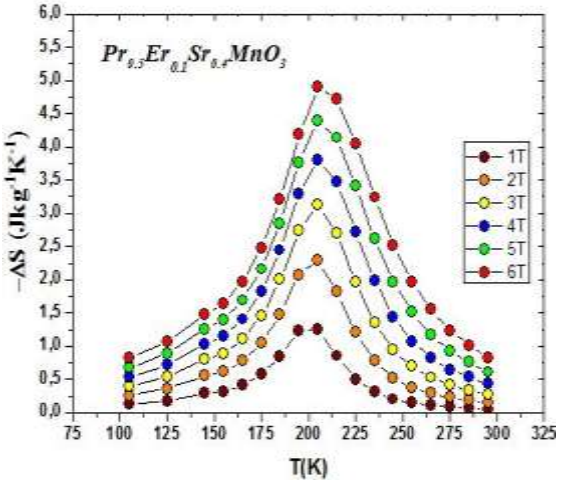
Nous avons représenté sur la figure 12 les variations de l'entropie ($-\Delta S_M$) en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués pour le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$). Ces courbes montrent que la valeur de l'entropie ($-\Delta S_M$) varie avec la température et présente un pic autour de la température de Curie T_C. En effet, la variation de l'entropie ($-\Delta S_M$) atteint son maximum, autour de la T_C de chaque composé. Nous pouvons remarquer aussi que l'entropie magnétique est négative pour tous nos échantillons ceci étant du au ferromagnétisme rencontré dans ces échantillons et que la valeur de l'entropie ($-\Delta S_{Mmax}$) augmente lorsque le champ magnétique appliqué croit. La mise en ordre des moments magnétiques contribue à l'amplification de l'aimantation globale du composé, et donc à celle ΔS_{Mmax}. De part et d'autre de T_C, la variation d'entropie diminue jusqu'à s'estomper.

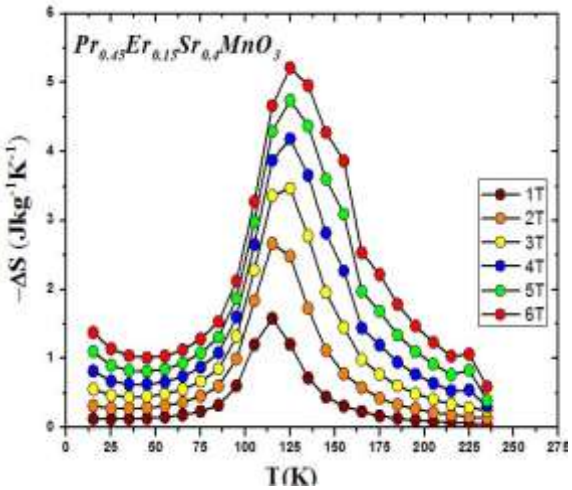
La connaissance de la relation de Maxwell–Weiss, décrite au chapitre 1, est essentielle pour comprendre le comportement des matériaux magnétocaloriques et celles-ci servent également d'indicateurs dans la recherche de composés toujours plus performants. Ainsi, de nombreuses informations sont à y extraire :

- l'aimantation diminue lorsque la température augmente, $(\partial M/\partial T)_{\mu_0 H} < 0$, donc ΔS_M devrait être négatif, ce qui est confirmé dans nos échantillons.
- pour les composés ferromagnétiques, la valeur maximale de $|(\partial M/\partial T)_{\mu_0 H}|$ est atteinte à T_C, ce qui signifie que l'évolution de ΔS_M en fonction de la température décrit un pic dont le maximum est à T_C ce qui s'accorde avec les résultats tracés sur la figure 12.
- Le comportement de ΔS_M diminue graduellement de part et d'autre de la température d'ordre (Figure 12).









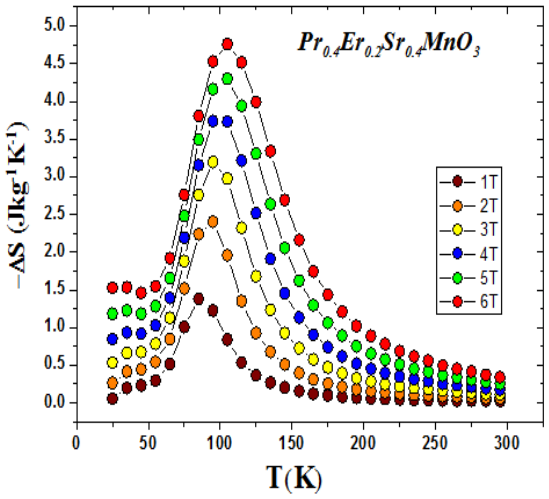


Figure 12: Variations de l'entropie magnétique en fonction de la température sous l'effet d'un champ magnétique variable des échantillons (x= 0,00; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 et 0,20) du système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$..

La figure 12 montre les variations d'entropie ΔS pour les échantillons x=0,00 ; 0,05 et 0,10. Ces courbes montrent bien le comportement d'une transition du deuxième ordre avec une symétrie par rapport au point de Curie et une linéarité du maximum par rapport au champ appliqué sans qu'il y ait déplacement du pic de ΔS. La même figure permet de remarquer quant à la forme des courbes du ΔS_M des échantillons x=0,15 et 0,2 l'asymétrie par rapport au point de transition. Il y a une variation très rapide de la courbe au dessous de la transition pour x=0,15 et 0,2. Par la suite, le comportement du ΔS montre une amorce de diminution relativement lente et le faible déplacement du maximum vers de plus hautes températures avec l'intensité du champ magnétique appliqué. C'est une signature d'une transition de premier ordre.

Les valeurs de $|\Delta S_{max}|$ variant de 0 à 2 T et de 0 à 5 T pour chaque échantillon sont reportées dans le tableau 4. La puissance froide relative (notée RCP pour Relative Cooling Power), présente la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur. Afin de la calculer pour les différents composés nous avons fait le produit de la valeur maximale de la variation de l'entropie magnétique, $|\Delta S_{max}|$, avec la largeur à mi-hauteur, TFWHM, du pic correspondant selon l'équation $RCP=|\Delta S_{max}|*\delta_{TFWHM}$. Ces résultats montrent que l'Er fait augmenter la largeur du pic donnant un RCP important comparable à celui du Gd matériau de référence pour la réfrigération magnétique. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4: Propriétés magnétocaloriques pour toute la composition x

Echantillons	T_C	$\|\Delta S_{max}\|$(Jkg^{-1}K^{-1}) 2T / 5T	δ_{TFWHM} 2T / 5T	RCP 2T / 5T
x=0,00	303	2,46/4,85	31,71/46,04	78,01/223,29
x=0,05	258,8	1,98/3,94	57,48 /78,11	113,81/307,77
x=0,10	188,5	2,29/4,38	49,05 /67,23	112,32/294,46
x=0,15	110	2,66/4,747	43,55/62,05	115,84/294,58
x=0,20	70	2,40/4,29	49,29 /73,49	118,29/315,27

Ainsi avec la série $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), on peut couvrir une gamme de température comprise entre 60 et 340 K avec des propriétés magnétocaloriques qui restent relativement importantes. En outre, les matériaux $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ peuvent être combinés afin de former un réfrigérant composite fonctionnant dans cette gamme de température. Si l'on

désire exploiter l'EMC sur une large plage de température, il faut utiliser une série de matériaux avec des températures de transition variées comme l'illustre la figure 13.

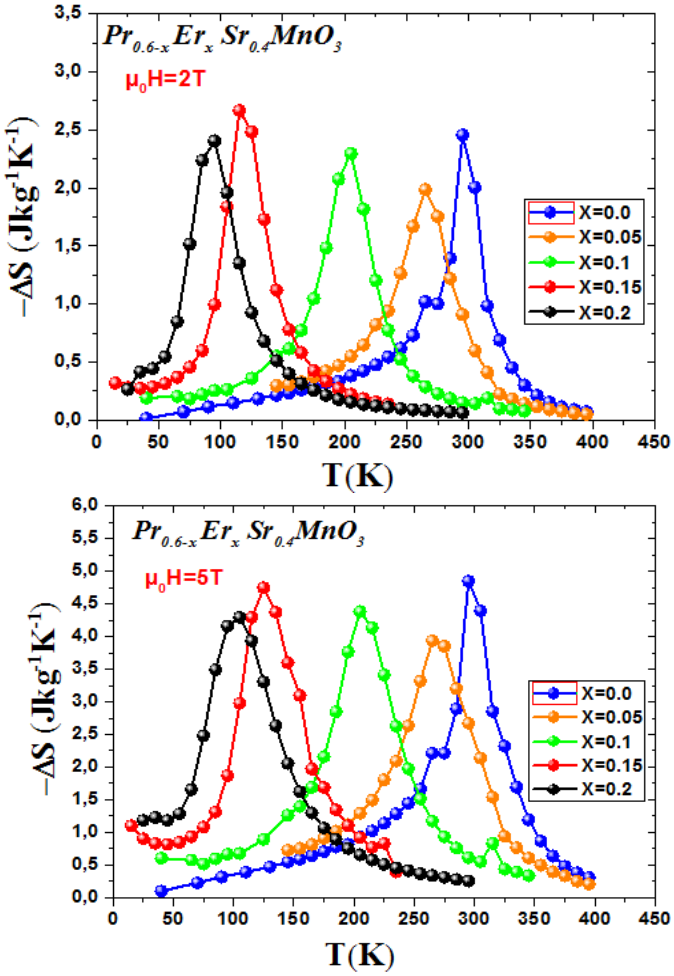


Figure 13: Variation d'entropie pour un champ de 2T et de 5T pour toute la gamme de compositions x du système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$

Un bon matériau pour application dans le domaine du froid magnétique doit avoir une capacité calorifique assez grande pour réduire les oscillations en température lors des alternances de débit de fluide caloporteur, mais une valeur trop élevée tend à réduire les variations de températures adiabatiques ΔT_{ad}. La variation de la chaleur spécifique ΔC_p pour chaque composé est calculée indirectement en utilisant la formule : $\Delta C_P(T,H) = C_P(T,H) - C_P(T,0) = T\dfrac{\partial \Delta S_m}{\partial T}$ [30]. Les résultats montrent que la variation de la chaleur spécifique ne s'écarte de zéro qu'au voisinage de la transition T_C. Les valeurs ΔC_p sont positives avant la transition et négatives après la transition [31]. Ces résultats sont semblables aux valeurs obtenues par d'autres auteurs [32 ,33,34,35]. On remarque que les valeurs $\Delta C_{p\,min/max}$ augmentent au fur et à mesure que μ_0H augmente.

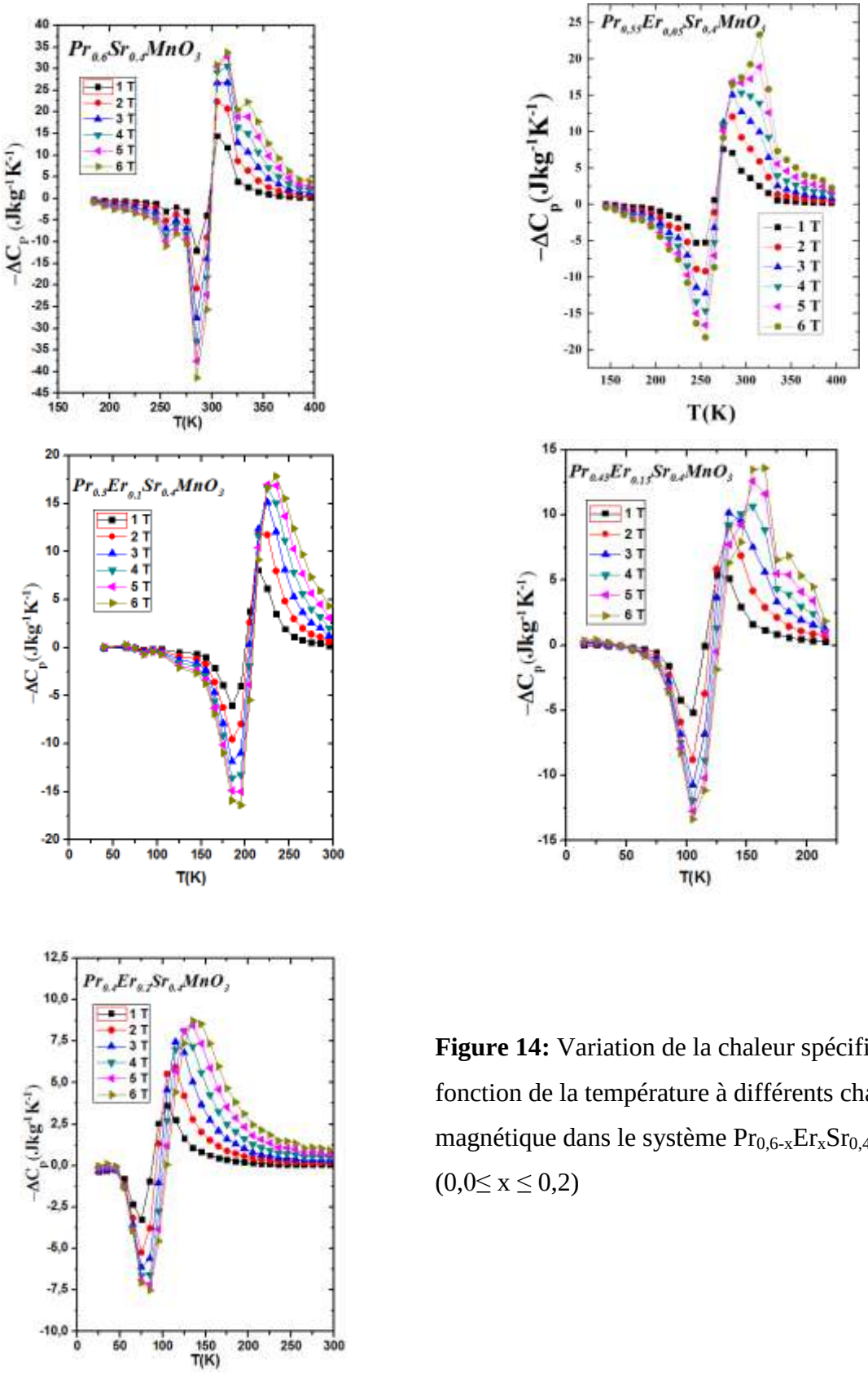


Figure 14: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température à différents champs magnétique dans le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

La variation d'entropie magnétique ne dépend pas seulement de la mesure de la température, mais aussi de la valeur du champ maximal appliqué. Un des buts premiers de la physique est de découvrir les relations qui existent entre les paramètres qui décrivent un phénomène. Dans bien des cas, ces relations sont des lois de puissance. Dans notre cas, la dépendance en champ magnétique de la variation d'entropie magnétique qui sont obtenues au moyen d'une expérience physique peut être exprimée selon une loi de puissance de type $\Delta S \sim a(\mu_0 H)^n$ où a est une constante de proportionnalité et *n* est appelé exposant local, qui résulte à la fois de la variation de la température et du champ magnétique et d'une façon générale qui dépend de l'état magnétique de l'échantillon.

Des fits de lois de puissance du type $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$ ont été faits sur nos échantillons pour nous permettre de prévoir la variation l'entropie maximale pour chaque valeur du champs magnétique appliqué. Les résultats des fits ainsi que les valeurs a et n sont illustrés dans la figure 15. Les valeurs de n pour ce système sont comprises entre 0,69 et 0,81 cette diversité de valeurs n traduit une diversification dans les exposant critiques **[36]**. L'exposant n est différent de 2/3, la valeur attendue dans le cadre de l'approximation du champ moyen pour un matériau présentant une transition magnétique du second ordre. Cette étude permet donc de conclure que ces matériaux n'appartiennent pas à la même classe universelle. Aussi cette étude constitue un outil intéressant permettant d'extrapoler ces propriétés dans des conditions non accessibles au laboratoire.

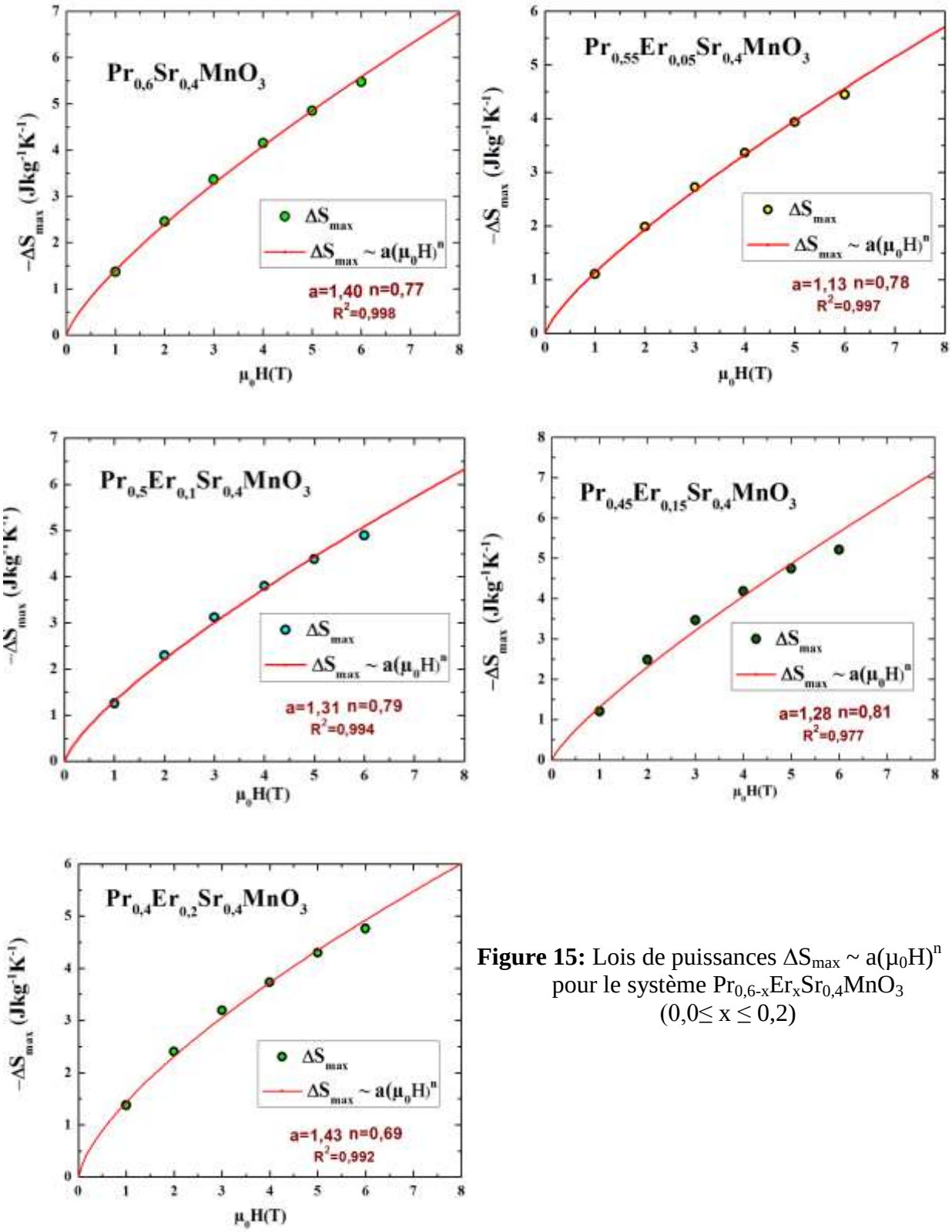


Figure 15: Lois de puissances $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$ pour le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ $(0,0 \leq x \leq 0,2)$

L'exposant local n(T) peut être déterminé en utilisant la relation suivante :

$$n = \frac{d\ Ln(\Delta S)}{d\ Ln(\mu_0 H)}$$

L'exposant n tend vers 1 à basse température, ce qui indique qu'à ces températures la variation d'aimantation ne dépend pas du champ magnétique. A haute température, il tend vers 2 en accord avec la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. A $T = T_C$, n atteint un minimum. Dans l'approximation du champ moyen, celui-ci vaut 2/3 comme prédit par Osterreicher et Parker [37], mais en règle générale, n est différent de cette valeur et dépend des exposants critiques [36].

La figure 16 montre que n(T) évolue avec le champ au fur et à mesure que la température varie. Ces courbes montrent un très bon accord dans leur comportement général avec des études antérieures. Les résultats de dépendance en température de l'exposant n pour différentes valeurs du champ appliqué présentent une augmentation de n pour des valeurs proches de 2 dans la région paramagnétique, une diminution lisse de n jusqu'à n_{TC} et une valeur de n proche de 1 pour des températures bien au dessous de la température de transition. Ainsi, cette variation de n (T, H) indique le caractère non homogène pour tous les échantillons synthétisés, parmi les différentes formes de l'inhomogénéité de phase est l'existence de quelques régions présentant un ordre magnétique à courte distance, qui est analogue à une répartition des phases magnétiques de point de vue magnétocaloriques. Ce résultat, suggère que l'utilité de l'exposant local n donnes des informations précises sur l'état magnétique révélant le caractère non homogène existant dans nos matériaux. En effet, les manganites sont des matériaux inhomogènes même pour des cristaux de bonne qualité [38].

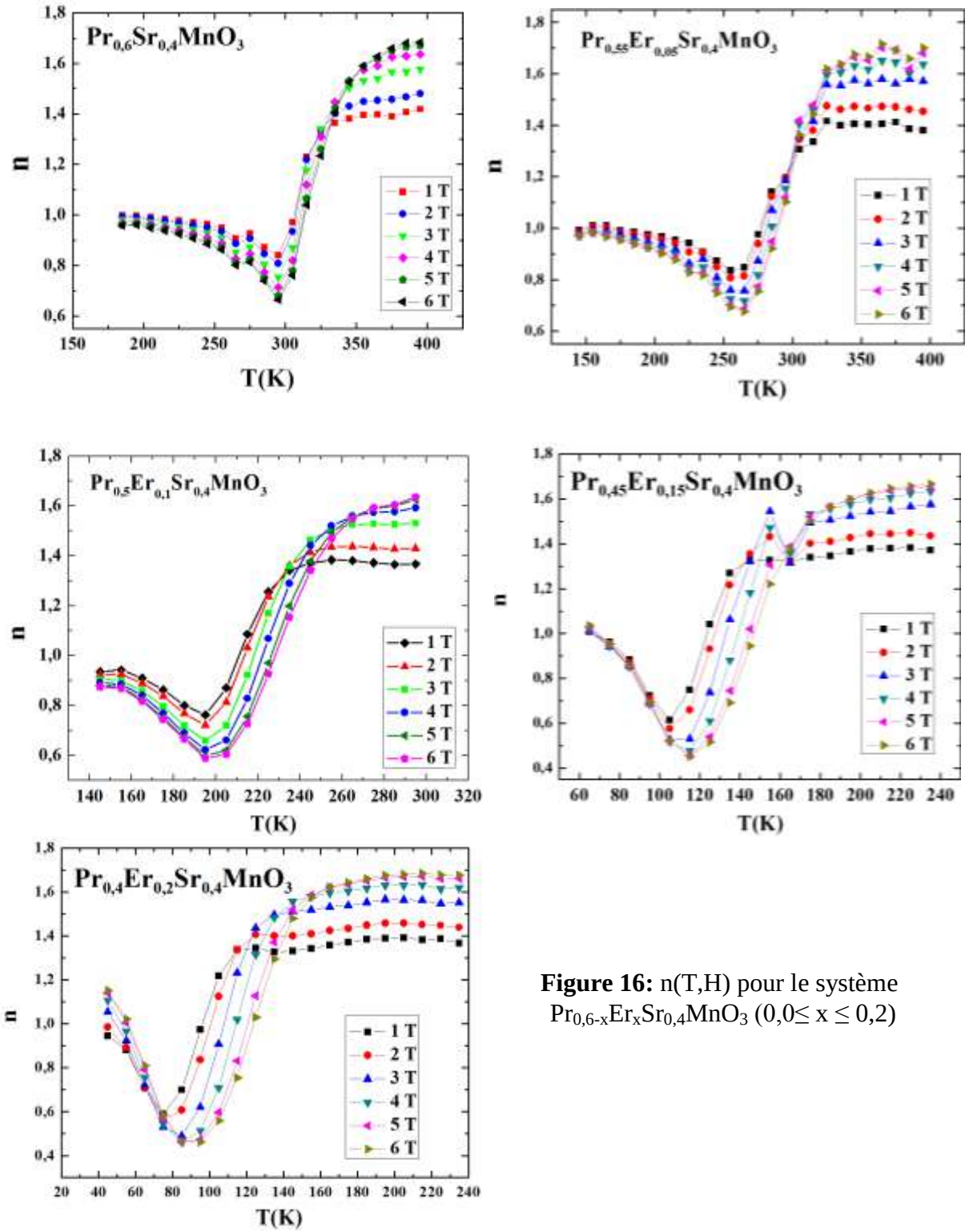


Figure 16: n(T,H) pour le système $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$)

VII. Conclusion

Nous avons montré que les composés synthétisés cristallisent dans une structure orthorhombique déformée avec le groupe d'espace Pnma. Ils possèdent une transition magnétique d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique. Cette transition est induite par la température et a lieu aux alentours de T_C. Cette température d'ordre est fonction de la concentration en erbium. Plus cette dernière augmente et plus T_C décroit. Ainsi, T_C = 303 K lorsque x = 0,00 puis atteint 70K pour x = 0,20. La diminution de T_C est probablement due à un effet volumique (car comme il a été démontré précédemment il y a une relation de linéarité entre la substitution en erbium et le volume) et à la diminution des valeurs des intégrales d'échange et/ou du double échange, due à un écart, par rapport a 180°, plus important de l'angle M-O-Mn au fur et à mesure que la concentration d'Er augmente. Dans ce travail on a substitué un cation par un autre de même valence mais de taille différente (Pr^{3+} par Er^{3+}). Ce type de substitution permet d'avoir un taux Mn^{3+}/Mn^{4+} constant et engendre une variation monotone du rayon cationique moyen $<r_A>$ et du désordre cationiques au site A qui provoque à son tour un écart local à la cohérence du réseau ce qui diminue aussi l'efficacité du double échange. Ces deux facteurs pourraient être un moyen de justification de la diminution de la température de transition. Les tracés d'Arrott montrent une pente positive pour $0,00 \leq x \leq 0,10$ indiquant une transition de type second ordre et une pente négative caractéristique d'une transition de type premier ordre pour $0,10 < x \leq 0,20$. La nature de la transition pourrait être déduite des courbes de variation d'entropie qui prouvent une asymétrie autour de T_C pour une transition premier ordre et une symétrie par rapport à T_C pour une transition second ordre. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 7 T ont confirmé le comportement ferromagnétique à basses températures.

Nous avons finalement étudié l'effet magnétocalorique des composés $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$). Cette étude montre un changement important d'entropie magnétique ΔS qui a lieu autour de leurs températures de transition magnétique T_C. Les résultats magnétocaloriques indiquent que nos échantillons ont les propriétés appropriées pour être de bons candidats dans le domaine du froid magnétique fonctionnant dans différentes plages de température selon l'application recherchée. Le lecteur peut se référer à la référence suivante **[39]**.

Références

[1] B. Coqblin, The Electronic Structure of Rare-earth Metals and Alloys : the Magnetic heavy Rare-earths, Academic Press, London, (1977).

[2]D.Lu, G.Chen, J.Pei, X.Yang, H. Xian. Journal of Rare Earths, **26** 168 (2008)

[3] Y.L. Wu, A. O. Pecharsky, V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr, *Adv. Cryog. Eng*, 48 3 **(**2002).

[4] J.S. Amaral, M.S. Reis, V.S. Amaral , T.M. Mendonça, J.P. Araujo, M.A. Sà, P.B. Tavares, J.M. Vieira Journal of Magnetism and Magnetic Materials **290,** 686(2005)

[5] J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, J. Solid State Chem.**83**, 52 (1989)

[6] R. M'nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou , IOP Conf.Series: Material Science and Engineering **28**, 012050 (2012)

[7] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2,** 65(1969).

[8] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55. http://www.ill.eu/sites/fullprof/.

[9] G. Jonker and J. V. Santen Physica 16, 337(1950).

[10] A.K. Kundu, P. Nordblad, C.N.R Rao, Phys Condens Matter **18**, 4809(2006).

[11] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B **26,** 1046 (1970).

[12] M. Marezio, J. P. Remriko, P. D. Dernier, Acta crysta, B **26**, 2008(1970).

[13] N. Moutis, I. Panagiotopoulos, M. Pissas, D. Niarchos, Phys. Rev. B**59,** 1129(1999).

[14] V. M. Goldshmidt, Geochemische Verteilungs gesetze du Elementen VII, VIII (1927) (1928).

[15] Etienne Du Tremolet De Lacheisserie ; Magnetisme. Tome 1, fondements, EDP Sciences (2000)

[16] Z.M. Wang, G. Ni, H. Sang, Y.W. Du, J. Magn. Magn. Mater. **234,** 213(2001).

[17] J.P. Attfield, Chem. Mater. **10**, 3239 (1998).

[18] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield, Phys. Rev. B. **54**, R15622 (1996).

[19] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, T. Fernandez-Diaz, and A. Revcolevschi Phys. Rev. Lett. 89, 097205 (2002).

[20] K.H.J. Buschow e F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003).

[21] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, sixth ed., Wiley, New York, 404

[22] S. Zemni, A. Gasmi, M. Boudard, M. Oumezzine Materials Science and Engineering B, **144**,117 (2007).

[23] L. Ling, J. Fan, L. Pi, S.Tan, Y. Zhan, Solid State Comm. **145,** 11(2008)

[24] J. S. Amaral, M. S. Reis, J. P. Araújo, P. B. Tavares, V. S. Amaral, First IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature Montreux, Switzerland, 27-30 September 2005

[25] B.K. Banerjee, Phys. Lett. **12,**16 (1964).

[26] P. Zhang ,T.L. Phan,S.C. Yu , J Supercond Nov Magn **25**, 2727(2012)

[27] Z. Yinghong, C. Xiang, Z. Kaiwen, L. Kefeng, M. Chunhua,Journal of Rare Earths, **26**, 749 (2008),

[28] G.F. Wang, Z.R. Zhao, L. Song , O. Tegus J. Alloys Compd.**554**, 208 (2013)

[29] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding and D. Feng, Phys. Rev. Lett 78 1142 (1997).

[30] M. Foldeaki, R. Chahine, and T.K. Bose, J. Appl. Phys. **77**, 3528 (1995).

[31] Wang, Zhang, Hu Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 9, 28 (2000).

[32] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. Salamati, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2214(2011).

[33] H. Yang, Y.H. Zhu, T. Xian, J.L. Jiang, Journal of Alloys and Compounds **555**, 150 (2013)

[34] Yunhui Xu, U. Memmert, U. Hartmann, J. Magn. Magn. Mater.**242**, 698(2002).

[35] Y. Xu, M. Meier, P. Das, M.R. Koblischka, U. Hartmann Crystal Engineering **5,** 383(2002).

[36] V. Franco and A. Conde, Int. J. Refrigeration **33** (2010) 465.

[37] H. Oesterreicher and F. T. Parker, J. Appl. Phys. **55** (1984) 4334.

[38] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. García-Landa, C. Marquina, Phys. Rev. B **65**, 100403(R) (2002).

[39] R. M'nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, N. Boudjada, A. Cheikhrouhou . J. Supercond. Nov. Magn. 26 (2013) 1429.

5

Synthèse et Caractérisation physique des manganites lacunaires de formule générale $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$).

&

Elaboration et Caractérisation Magnétiques et magnétocaloriques des composites à base de manganites

"I have not failed. I've just found 10,000 ways that won't work."
Thomas Alva Edison

5-PARTIE-1

Synthèse et Caractérisation physique des manganites lacunaires de formule générale $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$).

I. Introduction

Les manganites ont été largement étudiées ces dernières années aussi bien sous forme de poudre, de monocristaux, que sous forme de couches minces. Cependant très peu d'études sur l'effet d'un déficit en site A dans ces composés ont été effectuées. Ces études ont montré qu'un déficit en terre rare induit un renforcement du ferromagnétisme avec augmentation de la température de Curie T_C alors qu'un déficit en alcalinoterreux affaiblit le ferromagnétisme dans ces matériaux avec diminution de la T_C. La création d'une lacune a un double effet : une augmentation du taux de Mn^{4+} et une variation du rayon ionique moyen $<r_A>$ du site A de la pérovskite ce qui explique bien les variations des propriétés physiques [1-2]. Notre choix du système lacunaire $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$) a comme but de faire ajuster la température de Curie T_C et de la rapprocher de la température ambiante afin d'améliorer ses propriétés magnétocaloriques. Dans ce chapitre, nous présentons l'effet des lacunes en baryum sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques d'un tel système.

II. Elaboration des échantillons :

Les composés de formule $La_{0,6}\ Sr_{0,2}\ Ba_{0,2-x}\square_x MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$) ont été préparés à partir des précurseurs oxydes et carbonates : La_2O_3; $BaCO_3$; $SrCO_3$ et MnO_2 ayant une pureté à 99,99%.Ces matériaux ont été préparés selon la méthode d'élaboration classique des poudres céramiques connue sous le nom de réaction solide-solide décrite au chapitre 2.

La réaction chimique adoptée est la suivante:

$$0,3*La_2O_3 + 0,2*SrCO_3 + (0,2-x)*\ BaCO_3 + MnO_2 \longrightarrow La_{0,6}\ Sr_{0,2}\ Ba_{0,2-x}\square_x MnO_3 + \delta CO_2 + \delta' O_2$$

Après pesées, les divers précurseurs sont intimement mélangés dans un mortier en agate, et broyés pendant 30 minutes pour obtenir un mélange homogène. Les mélanges stœchiométriques d'oxydes et de carbonates obtenus sont portés à une température égale à 1100°C dans des creusets en alumine pendant 20 heures.

Une fois sorties du four, les poudres sont à nouveau broyées pendant 30 minutes, puis mises sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1à 2 mm d'épaisseur environ avec une presse hydraulique afin de favoriser le contact aux joints de grains. Les pastilles sont ensuite mises au four. La température varie entre 1250°C et 1350°C pendant 24 heures. Ces échantillons sont enfin refroidis à la température ambiante dans le four. Il est à noter que la réaction se fait à l'air libre. Des études antérieures **[3]** ont montré que lorsque les échantillons sont élaborés sous air, ils sont stœchiométriques en oxygène.

III. Caractérisation structurale

Pour contrôler la nature et la pureté des produits de synthèse, des diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés. Les échantillons préparés ont été caractérisés par diffractométrie de poudre RX à la température ambiante en utilisant le diffractomètre Panalytical X'Pert PRO qui est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda K\alpha_1$ = 1,54056 Å, $\lambda K\alpha 2$ = 1,54439 Å) et fournit des diffractogrammes de bonne qualité. Nous présentons sur la figure 1, les diffractogrammes de poudre de rayons X de ces échantillons. Ces diagrammes présentent des raies étroites et intenses, ce qui traduit une bonne cristallisation de nos échantillons et confirme leur présentation sous forme de phases pures. De plus, nous n'avons pratiquement pas observé de raies supplémentaires caractérisant la formation des phases secondaires.

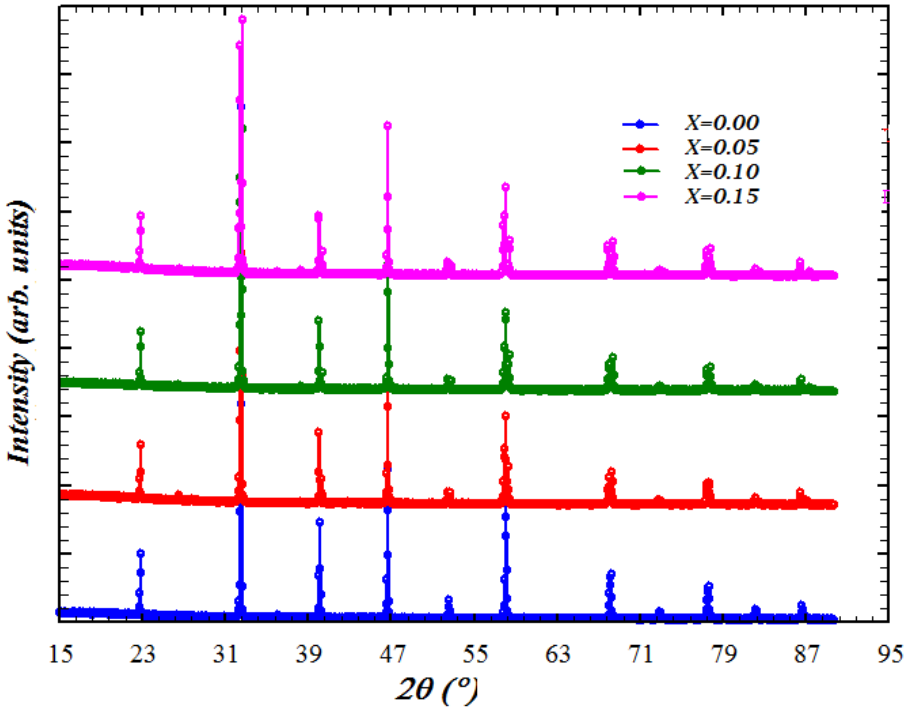


Figure 1: Diffractogrammes de poudre RX des échantillons déficitaires en baryum (0,0≤x≤0,15).

La figure 2 montre l'effet de la lacune en baryum (x) sur le pic principal dans les diffractogrammes précédents. Quand x augmente, le dit pic subit un éclatement indiquant un abaissement de symétrie et illustrant une déformation rhomboédrique. Ce constat pourrait être expliqué par la diminution du rayon ionique du site A ou bien par l'augmentation du taux de Mn^{4+}.

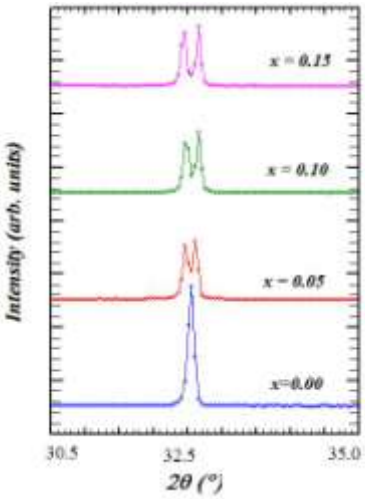
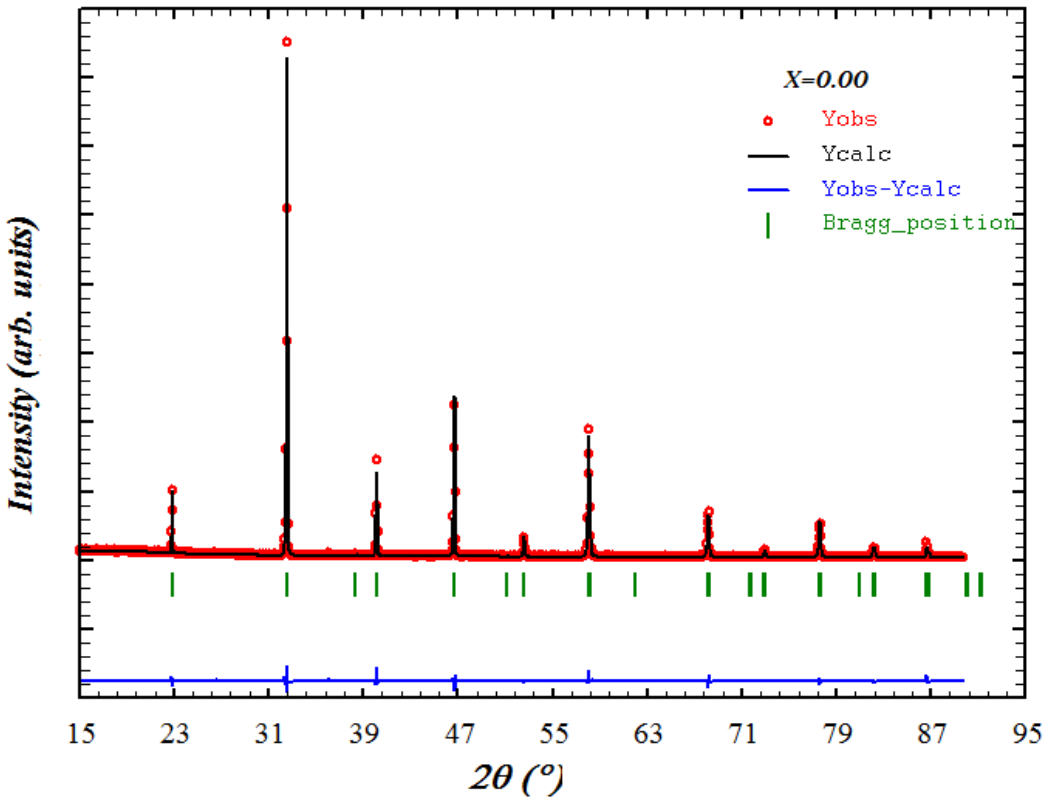


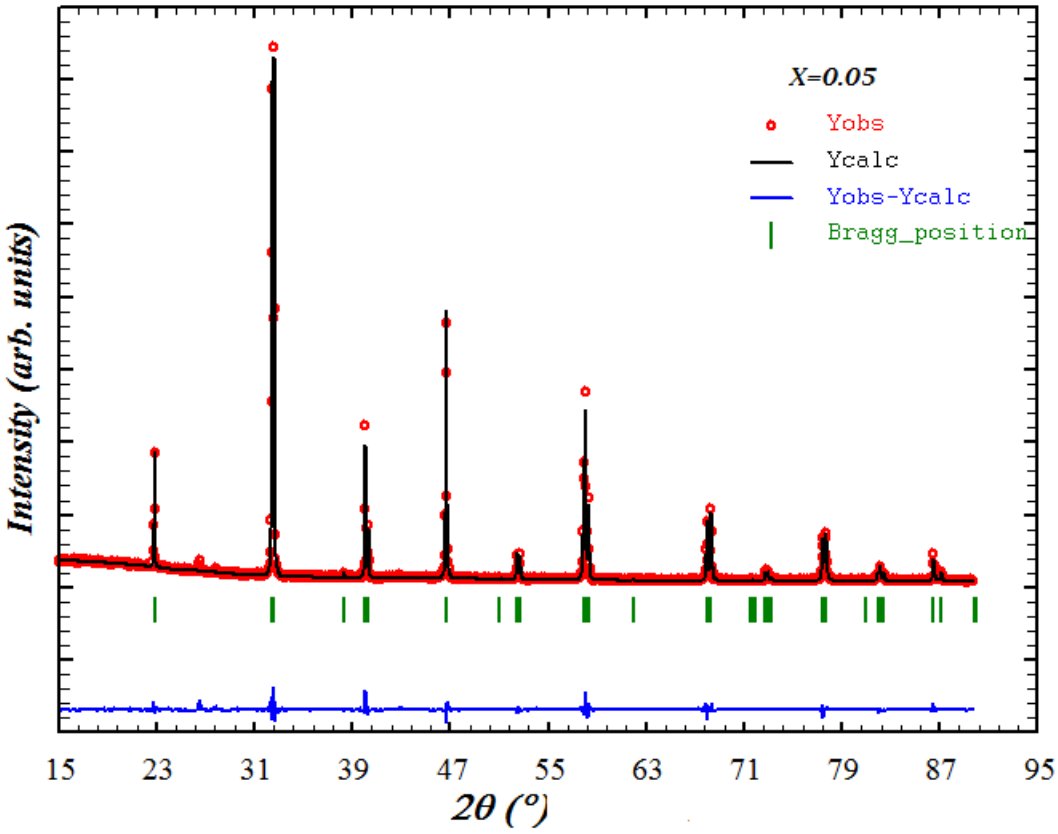
Figure 2: Evolution du pic principal en fonction de la lacune en baryum

En utilisant la méthode Rietveld [4] integrée dans le logiciel FullProf_Suite [5] on a pu affiner les diagrammes enregistrés après diffraction des Rayons X. Ces diffractogrammes montrent que tous les échantillons élaborés cristallisent dans la structure rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les résultats ainsi obtenus sont bien conformes à ceux obtenus par d'autres auteurs tels que G. Lalitha et al [6], M. H Phan [7] et D.S. Yang [8] moyennant la même technique ou des techniques d'élaboration différentes telles que la méthode sol-gel du composé mère $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2}MnO_3$.

La figure 3 représente les diagrammes de poudres RX à la température ambiante, nous y avons présenté les diffractogrammes observés et calculés, la différence entre ces spectres ainsi que les positions des Bragg de chaque composé via le logiciel WinPLOTR de FullProf_Suite. Les calculs d'affinement de structure ont été réalisés à partir du diffractogramme de poudre de rayons X dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Partant du modèle idéal, les atomes La/Sr/Ba sont placés sur le site 6a (0, 0, 1/4), Mn est placé sur le site 6b (0, 0, 0) et O est placé sur le site 18e (x, 0, 1/4) ; leurs facteurs d'agitation thermiques correspondants ont été affinés progressivement. Nous avons commencé par un ajustement du profil total méthode de Le Bail (pattern matching) pour disposer des bonnes valeurs des paramètres de maille (a, b et c), du profil (U, V, W...) et aussi les paramètres d'asymétrie si nécessaire. Au terme de cet affinement préliminaire un bon accord est atteint entre les diagrammes observés et calculés. Un affinement structural est poursuivi en libérant progressivement les différents paramètres structuraux : positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, etc…Nous avons pu mener l'affinement structural jusqu'à son terme avec convergence des facteurs de désaccord. Au terme de cet affinement un bon accord est atteint entre les spectres observé et calculé.

La figure 3 présente les spectres expérimentaux de diffraction des rayons X affinés via le logiciel FullProf_Suite : mesurés (en rouge), calculés (en noir), courbe différence (en bleu) ainsi que les positions de Bragg (en vert) relatifs à tous les échantillons synthétisés.


X=0.00
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (arb. units)
15
23
31
39
47
55
63
71
79
87
95
2θ (°)


X=0.05
Yobs
Ycalc
Yobs-Ycalc
Bragg_position
Intensity (arb. units)
15
23
31
39
47
55
63
71
79
87
95
2θ (°)

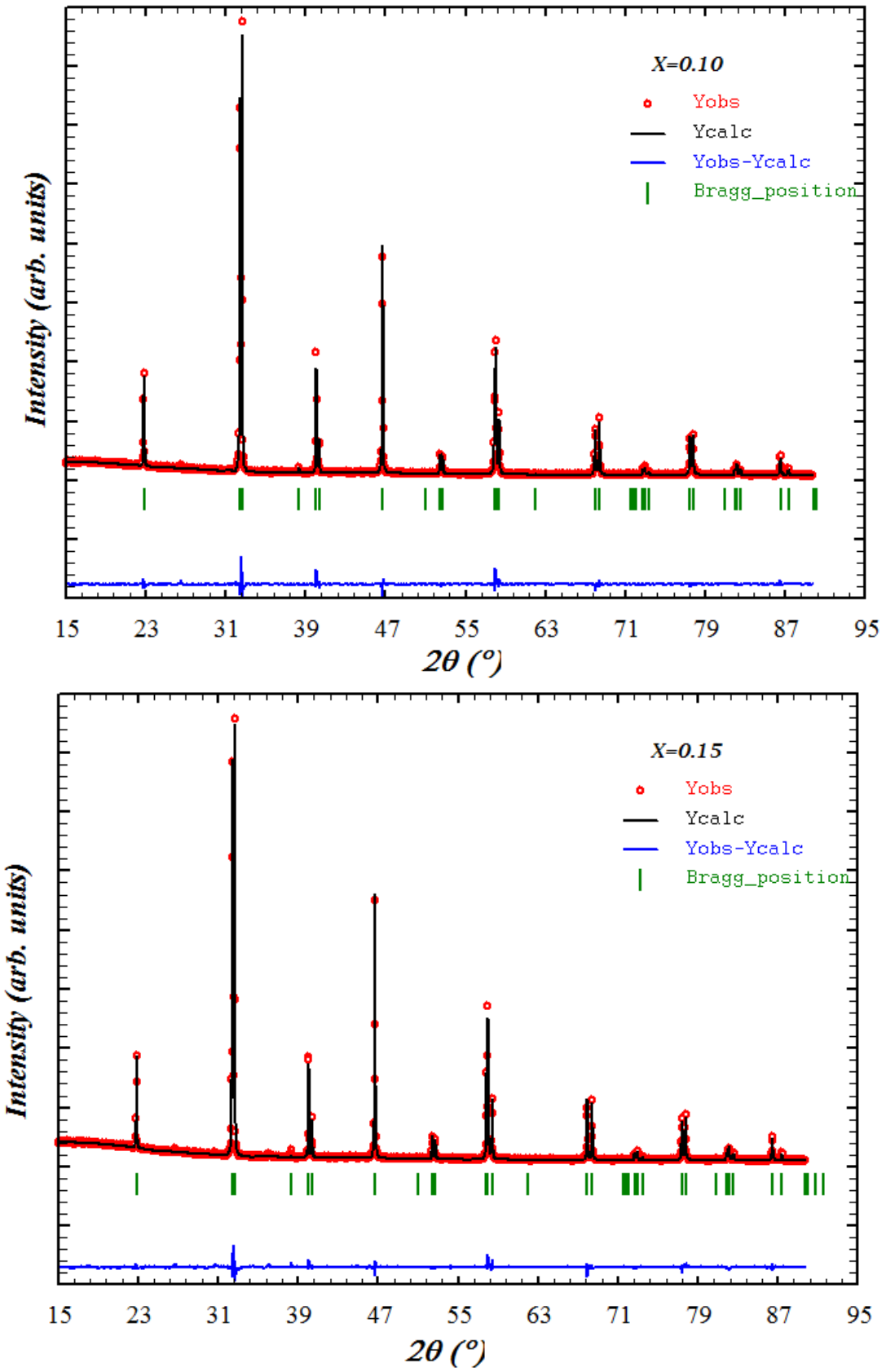


Figure 3: Diagrammes mesurés (en rouge), diagrammes calculés (en noir), courbe-différence (en bleu) et les positions de Bragg (en vert) des échantillons $La_{0,6}\ Sr_{0,2}\ Ba_{0,2-x}\square_{x}MnO_3$ avec $0,0 \leq x \leq 0,15$.

Pour chaque diagramme, un zoom sur le pic principal montre que les deux diagrammes (mesurés et calculés) se superposent et que la forme ainsi que la largeur à mi-hauteur varient en fonction du taux de lacune (figure 4).

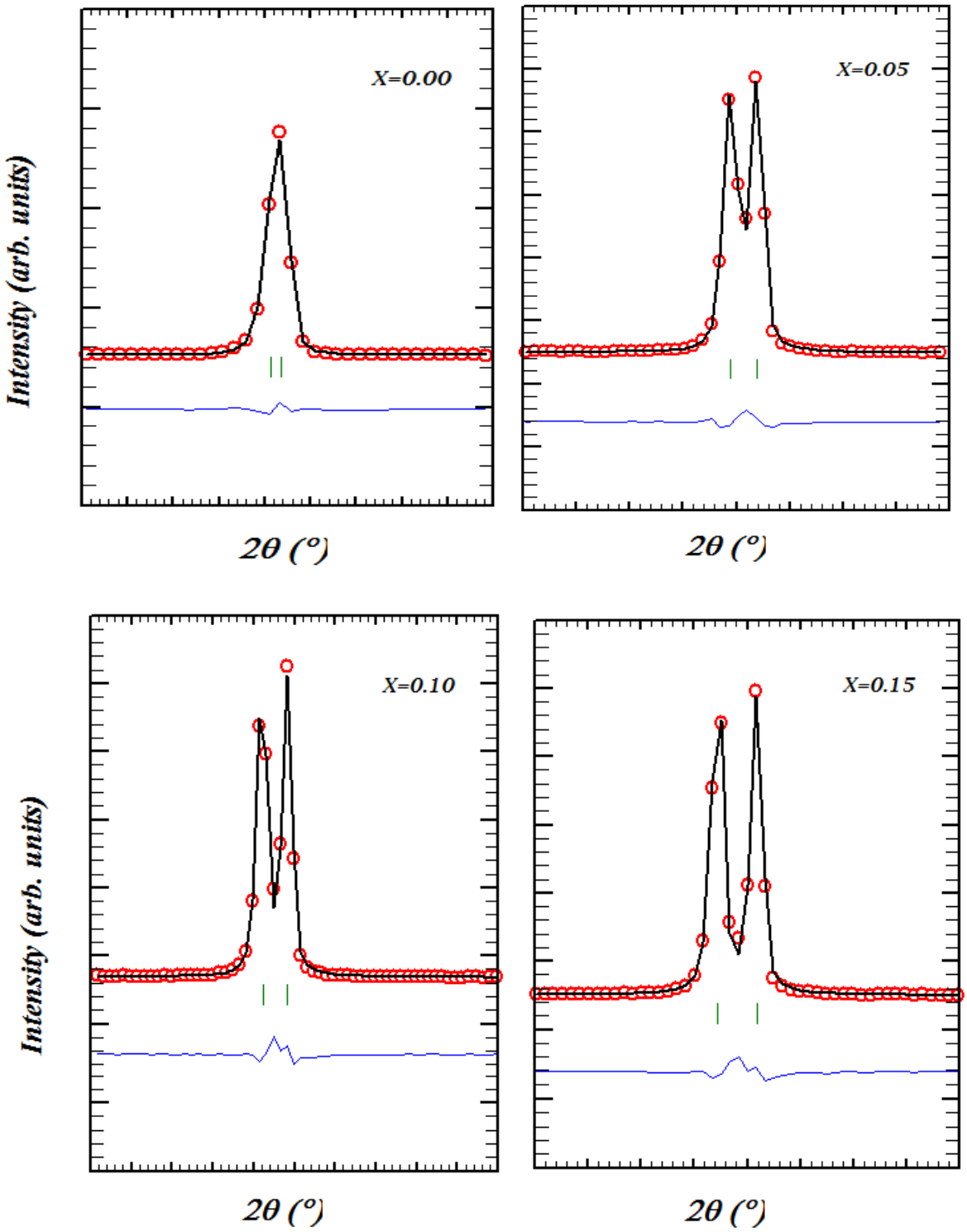


Figure 4: Zoom sur le pic principal pour 0 ,00≤ x≤0,15

Les résultats d'affinement sont regroupés dans le tableau 1 *:*

Tableau 1: Résultats d'affinement

	x=0,0	x=0,05	x=0,1	x=0,15
a (Å)	5,496(1)	5,509(9)	*5,510(2)*	*5,514(6)*
b (Å)	5,496(1)	5,509(9)	*5,510(2)*	*5,514(6)*
c (Å)	13,471(7)	13,407(3)	*13,388(1)*	*13,374(6)*
V (Å^3)	352,421(4)	352,500(2)	*352,031(1)*	*352,240(7)*
<Mn–O–Mn>(°)	170,95(6)	167,06(6)	*166,354*	*165,13(5)*
<Mn–O>(Å)	1,949(5)	1,956(2)	*1,956(8)*	*1,959(8)*
χ^2	1,52	1,962	*1,777*	*2,498*

A la température ambiante, nous remarquons qu'un déficit en baryum induit une variation du volume de la maille, des paramètres a, b et c, de l'angle Mn-O-Mn et de la distance moyenne Mn-O. La figure suivante illustre l'évolution des paramètres de mailles ainsi que les angles et les distance au fur et à mesure que le taux de lacunes augmente.

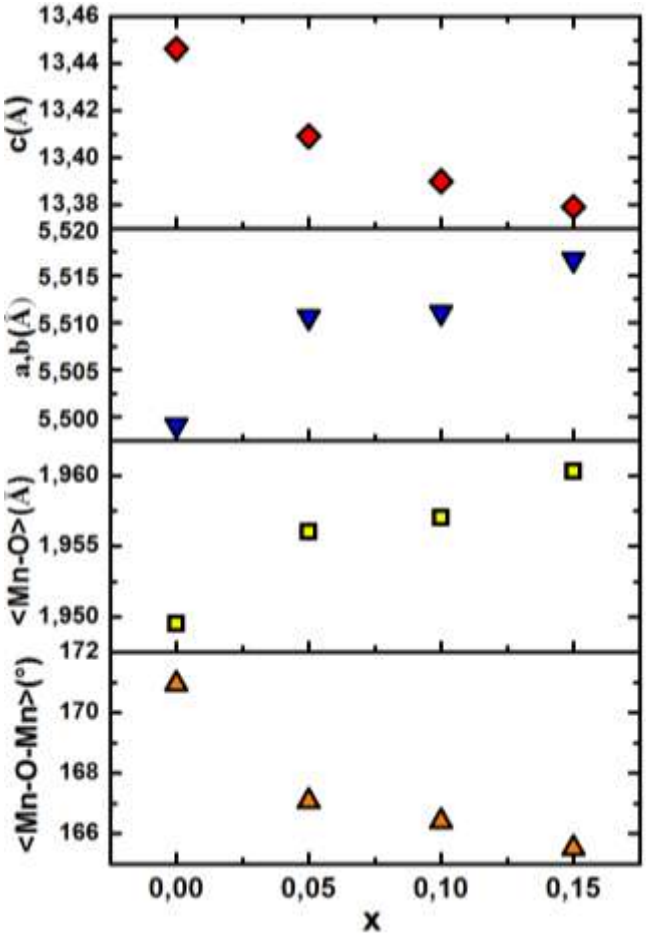


Figure 5: Evolution en fonction du taux de lacunes des paramètres de la maille, les distances moyennes < Mn-O > et angles moyens < Mn-O-Mn >

Cette variation pourra être expliquée par l'augmentation du taux de Mn^{4+} puisque le rayon ionique moyen de l'ion Mn^{4+} (0,537Å) est beaucoup plus petit que celui de l'ion Mn^{3+} (0,645Å) [9]. La taille de la lacune dont le rayon est obligatoirement non nul (pour des considérations électrostatiques) doit également influer sur le volume de la maille. La création de lacunes dans nos composés peut de même induire des distorsions de structure entraînant aussi une variation du volume.

Ainsi nous avons élaboré une série d'échantillons de formule $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ pour $0,0 \leq x \leq 0,15$. L'existence des alcalinoterreux Sr^{2+} et Ba^{2+} dans cette formule permet au manganèse de se présenter à l'état de valence mixte Mn^{3+} et Mn^{4+} [10] aboutissant à la formule développée suivante $(La_{0,6}^{3+}Sr_{0,2}^{2+}Ba_{0,2-x}^{2+})(Mn_{0,6-2x}^{3+}Mn_{0,4+2x}^{4+})O_3^{2-}$. La création d'une lacune dans ce système introduit plusieurs effets :

- Une augmentation du taux de Mn^{4+} car pour les lacunaires en baryum le taux théorique de Mn^{4+}, conformément à la neutralité électrique, est égal à (0,4+2x) alors que celui de Mn^{3+} est de (0,6-2x).
- Une variation du rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ du site A de la pérovskite. Ce facteur doit influencer de façon substantielle les propriétés physiques de ces matériaux.
- Une variation du désordre cationique du site A de la pérovskite. Ce facteur du rayon ionique moyen doit avoir une forte incidence sur les propriétés physiques de ces matériaux.

En utilisant le logiciel FpStudio de FullProf_Suite on a introduit les résultats d'affinement afin d'avoir une représentation spatiale de la structure rhomboédrique de nos composés (figure 6) :

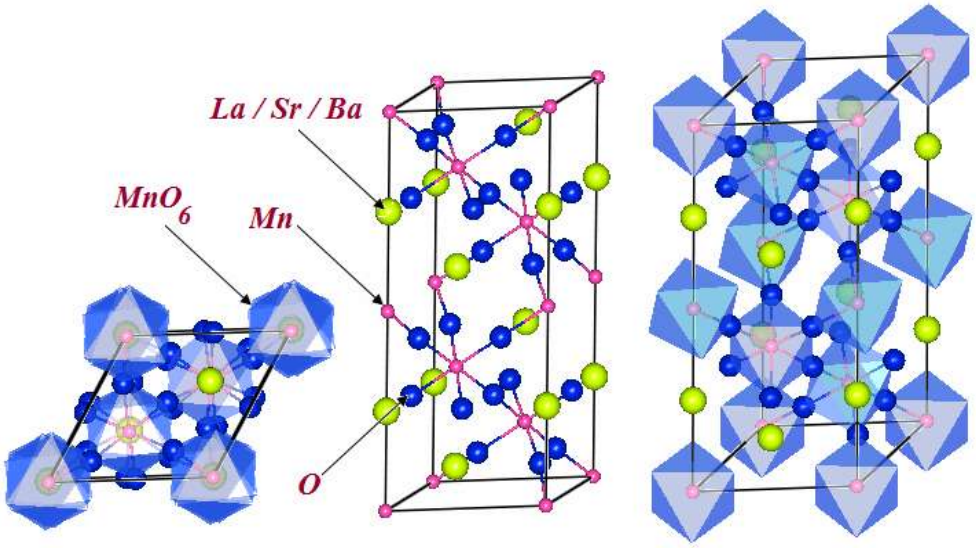


Figure 6: Représentation spatiale de la structure rhomboédrique

IV. Caractérisations magnétiques

1. Etude des propriétés magnétiques en champ appliqué faible

Nous avons étudié les variations thermiques de l'aimantation. Cette étude a été effectuée dans la gamme de température 200 – 450 K et sous champ appliqué de 0,05 T pour les composés $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ avec x=0,00 ;0,05 ; 0,10 et 0,15. Ces mesures magnétiques ont été effectuées en utilisant la méthode d'extraction axiale sur la machine BS1, technique employée à l'Institut NEEL et décrite dans le paragraphe 3 du chapitre 2.

Il est à préciser que la largeur de la transition magnétique dépend de l'amplitude du champ magnétique H appliqué. En effet, celui-ci va renforcer les corrélations magnétiques et induire un moment magnétique au dessus de la transition réelle T_C, définie théoriquement comme la température à laquelle apparaît une aimantation spontanée en champ nul, d'où élargissement de la transition magnétique. Il est donc important de choisir un champ magnétique faible. Les résultats des mesures d'aimantation en fonction de la température M(T) ont été portés sur la figure 7.

D'après ces courbes M(T), nous observons une augmentation de l'aimantation quand la température diminue ainsi qu'une transition de l'état paramagnétique (à haute température) vers un état ferromagnétique (à basse température). L'étude magnétique ne montre pas également de phase parasite, ce qui confirme la pureté de nos échantillons. Les pentes sont bien raides indiquant le caractère monophasique et une bonne cristallisation des échantillons élaborés, ce que confirment les caractérisations cristallographiques.

Pour déterminer la valeur de la température de Curie T_C, nous avons utilisé deux méthodes :

- en considérant l'abscisse du point d'intersection de la tangente au point d'inflexion à la courbe M (T) avec l'axe des températures (Figure. 7).
- une détermination du point d'inflexion de la transition en utilisant la dérivée numérique dM/dT et d^2M/dT^2 (Figure. 7).

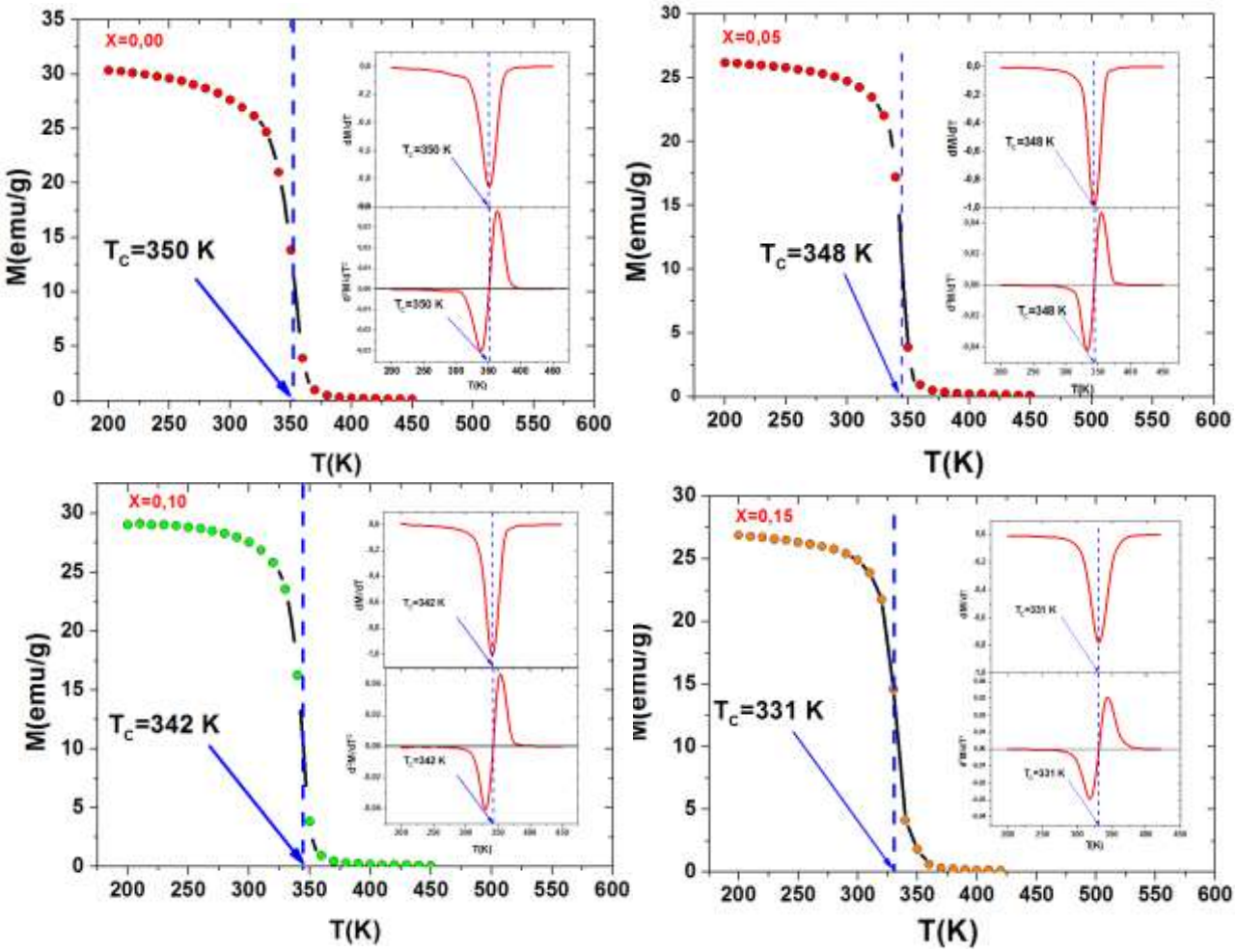


Figure 7: Mesure d'aimantations en fonction de la température sous un champ de 0,05T- Détermination de la température de Curie pour x= 0,00; 0,05 ; 0,10 et 0,15

Dans la figure 8 nous avons porté l'évolution de la température de Curie T_C en fonction du taux de lacunes pour nos composés. Les valeurs T_C déterminées par les deux méthodes mentionnées ci-dessus sont les mêmes (figure 7). Ces valeurs diminuent au fur et à mesure que le taux de lacunes augmente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du taux Mn^{4+} par suite l'affaiblissent du ferromagnétisme. La diminution de T_C peut être expliquée par l'éloignement de l'angle Mn-O-Mn de 180°. Or, dans une vision grossière, cet angle peut être directement contrôlé par le rayon cationique moyen du site A $<r_A>$: une diminution de $<r_A>$, se traduisant par une réduction de l'angle <Mn-O-Mn>, défavorisera le

ferromagnétisme, c'est à dire diminuera T_C, voire même favorisera le super échange donc l'antiferromagnétisme. L'effet du désordre peut avoir à son tour une forte incidence sur T_C [11]. Ce terme désordre qualifie la différence de taille des cations du site A ainsi que le volume occupé par la lacune (La, Ba, Sr et □ : lacune.). Il se quantifie par la variance σ^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 T_C [12,13].

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux observés dans notre laboratoire plus précisément avec les systèmes $Pr_{0,7}Ba_{0,3-x}\square_xMnO_3$ [14], $Pr_{0,7}Sr_{0,3-x}\square_xMnO_3$ [15] et $La_{0,67}Sr_{0,33-x}\square_xMnO_3$ [16].

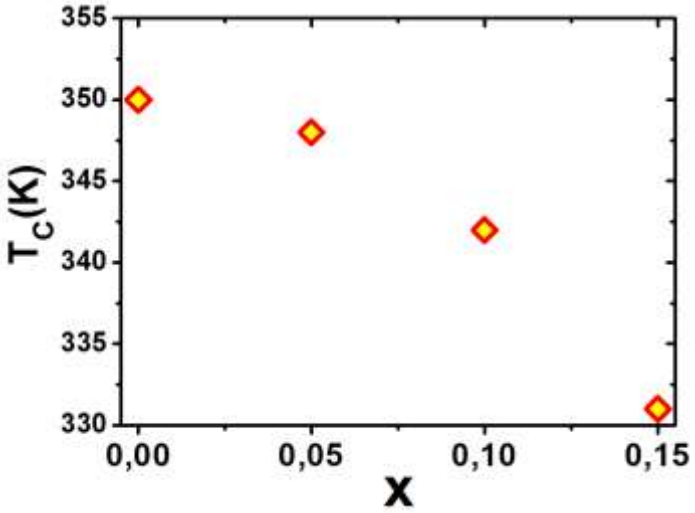


Figure 8: Variation de la température de Curie T_C pour x= 0,00; 0,05 ; 0,10 et 0,15

Dans la phase paramagnétique, les variations thermiques de la susceptibilité obéissent à la loi de Curie-Weiss $\chi = C_p/(T- \theta_P)$, où θ_p désigne la température paramagnétique de Curie et C_p désigne la constante de Curie-Weiss [17]. La linéarité des courbes de $M = f(1/T)$ confirme la nette transition de l'état paramagnétique vers l'état ferromagnétique ordonné lorsque la température diminue.

Pour déterminer l'effet de la substitution x sur la température paramagnétique de Curie θ_p ainsi que les constantes paramagnétiques C_p nous avons fait un ajustement de la partie linéaire de la courbe $M^{-1}(T)$ dans la région 200 – 450 K. Le point d'intersection avec l'axe des abscisses nous donne la valeur de θ_p. La pente nous donne la valeur de $1/C_p$ (figure. 9).

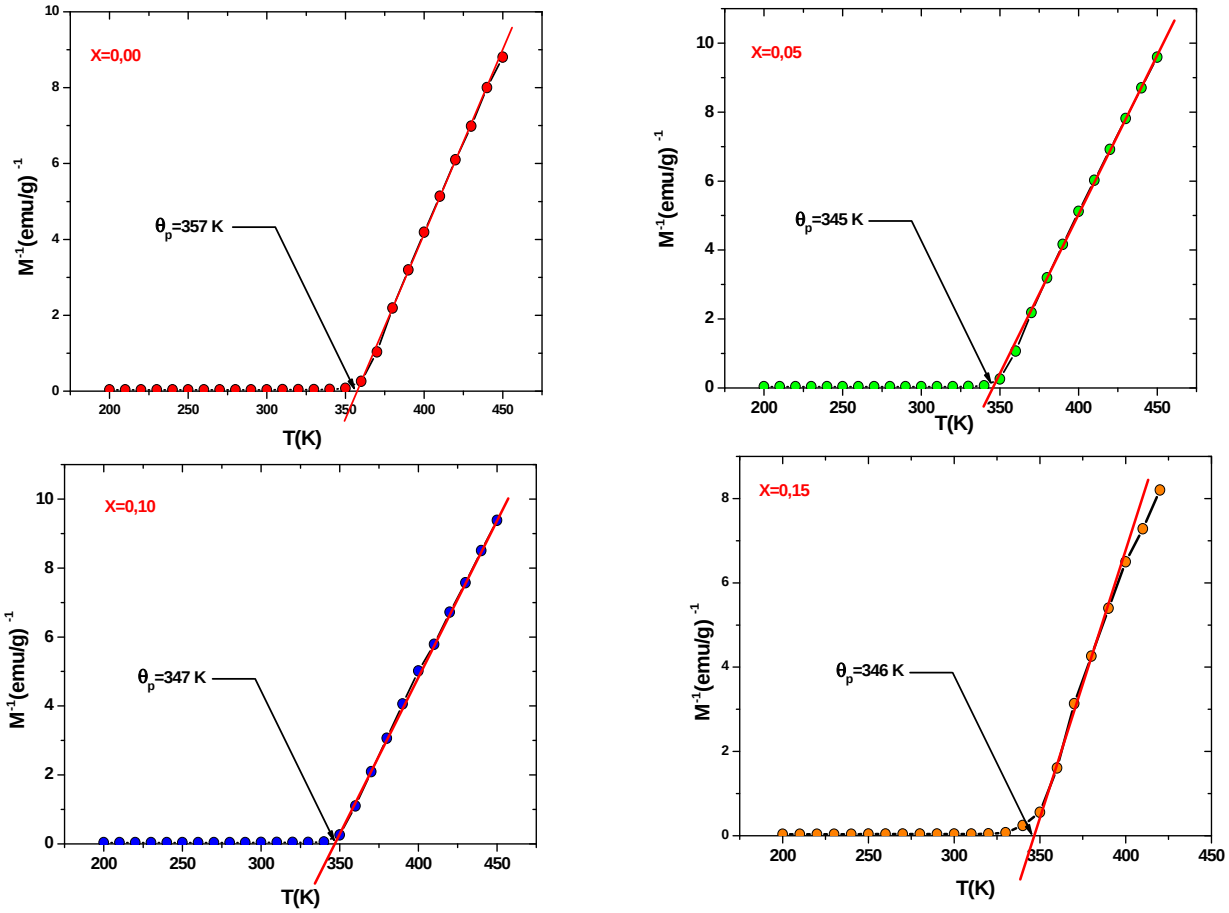


Figure 9: Détermination de la température θ_P

La connaissance θ_P et celle de C_p permet d'accéder à la constante du champ moléculaire λ ainsi qu'au moment paramagnétique effectif μ_{eff} dans la phase paramagnétique. La constante du champ moléculaire est liée à la constante de Curie par $\lambda = \theta_P / C_p$ et μ_{eff} est défini par la relation $\mu_{eff} = \sqrt{3k_B C_p / N\mu_0\mu_B^2}$ où k_B désigne la constante de Boltzmann, N est le nombre d'Avogadro, μ_B est le magnéton de Bohr et μ_0 la perméabilité du vide. Les valeurs de θ_P, de la constante paramagnétique Cp, de la constante du champ moléculaire λ et du moment paramagnétique effectif μ_{eff} des échantillons $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square_x MnO_3$ (x=0,00 ;0,05 ; 0,10 et 0,15) sont regroupées dans le tableau 2 :

Tableau 2: Valeurs de θ_P, C_p, λ et μ_{eff}

	x=0,0	*x=0,05*	*x=0,1*	*x=0,15*
θ_P **(K)**	*357*	*345*	*347*	*346*
C_P **(**μ_B **K /T)**	*10,35*	*10,64*	*10,92*	*9,025*
λ **(T /** μ_B**)**	*34,48*	*32,42*	*31,77*	*38,34*
μ_{eff} **(**μ_B**)**	*6,11*	*6,28*	*6,44*	*5,32*
μ_{eff}^{th}**(**μ_B**)**	*4,51*	*4,41*	*4,31*	*4,20*

Les valeurs μ_{eff} trouvées sont visiblement supérieures à la valeur théoriquement prévue pour l'ion Mn défini par $\mu_{eff}^{th} = \sqrt{(0.6-2x)[\mu_{eff}^{th}(Mn^{3+})]^2 + (0.4+2x)[\mu_{eff}^{th}(Mn^{4+})]^2}\,\mu_B$ ceci est une caractéristique de l'existence d'un ordre à courte distance du l'apparition de clusters des formé par Mn^{3+} et Mn^{4+} [18] et indique une forte corrélation ferromagnétique dans la phase paramagnétique. Quand le taux de lacunes augmente les valeurs de θ_P, C_p, λ *et* μ_{eff} varient d'une façon notable indiquant le renforcement des interactions ferromagnétiques dans la phase paramagnétique.

2. Etude des propriétés magnétiques sous champ magnétique appliqué

Nous présentons dans ce paragraphe l'étude des propriétés magnétiques de nos échantillons sous champ magnétique appliqué jusqu'à 5 Tesla. Les isothermes de l'aimantation M(H) pour les composés $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square_x MnO_3$ (x=0,00 ;0,05 ; 0,10 et 0,15) montrent bien que nos échantillons présentent un comportement ferromagnétique à basse température.

Ces courbes montrent aux basses températures ($T<T_C$) une augmentation rapide de l'aimantation pour un champ H < 1T et dès que le champ magnétique appliqué augmente, l'aimantation tend à se saturer. On remarque qu'avec un champ de l'ordre de 1T, les composés étudiés arrivent à la saturation. Lorsque la température augmente, les courbes d'aimantation sont de même type, mais l'aimantation spontanée $M_{SP}(T)$ diminue en raison de l'agitation thermique. A la température de Curie T_C, $M_{SP}(T)$ s'annule.

Pour $T>T_C$, la substance est paramagnétique et les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures deviennent de plus en plus linéaires.

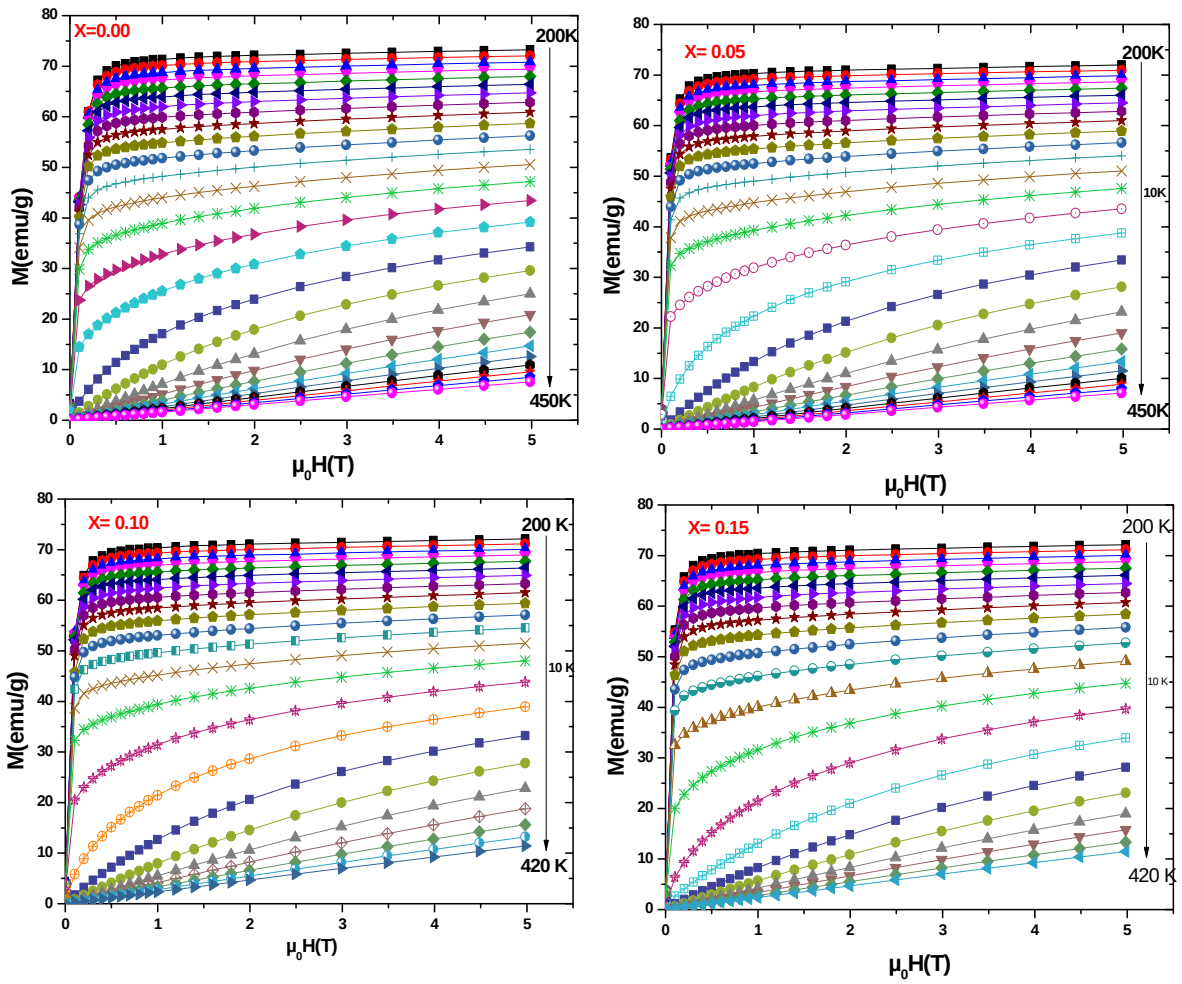


Figure 10: Variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2-x}\square xMnO3$ (x=0,00 ;0,05 ; 0,10 et 0,15)

Dans le but de déterminer avec précision la température de Curie, nous avons porté sur la figure 11 les isothermes d'Arrott [19] donnant M^2 en fonction de μ_0H/M à différentes températures pour nos composés. La température de Curie T_C est donnée par l'isotherme $M^2 = f(\mu_0H/M)$ passant par l'origine. Cette température est égale respectivement à 350 K, 344 K, 342 K, et 331K pour x égale à x=0,00 ; 0,05 ; 0,01 et 0,15.

Ces courbes montrent une pente positive indiquant que le système LSBMO pour x égale à 0,00 ; 0,05 ; 0,10 et 0,15 est ferromagnétique de second ordre. La différence significative en forme de la transition magnétique des échantillons est attribuée au changement du rayon cationique du site A ou à l'effet de désordre.

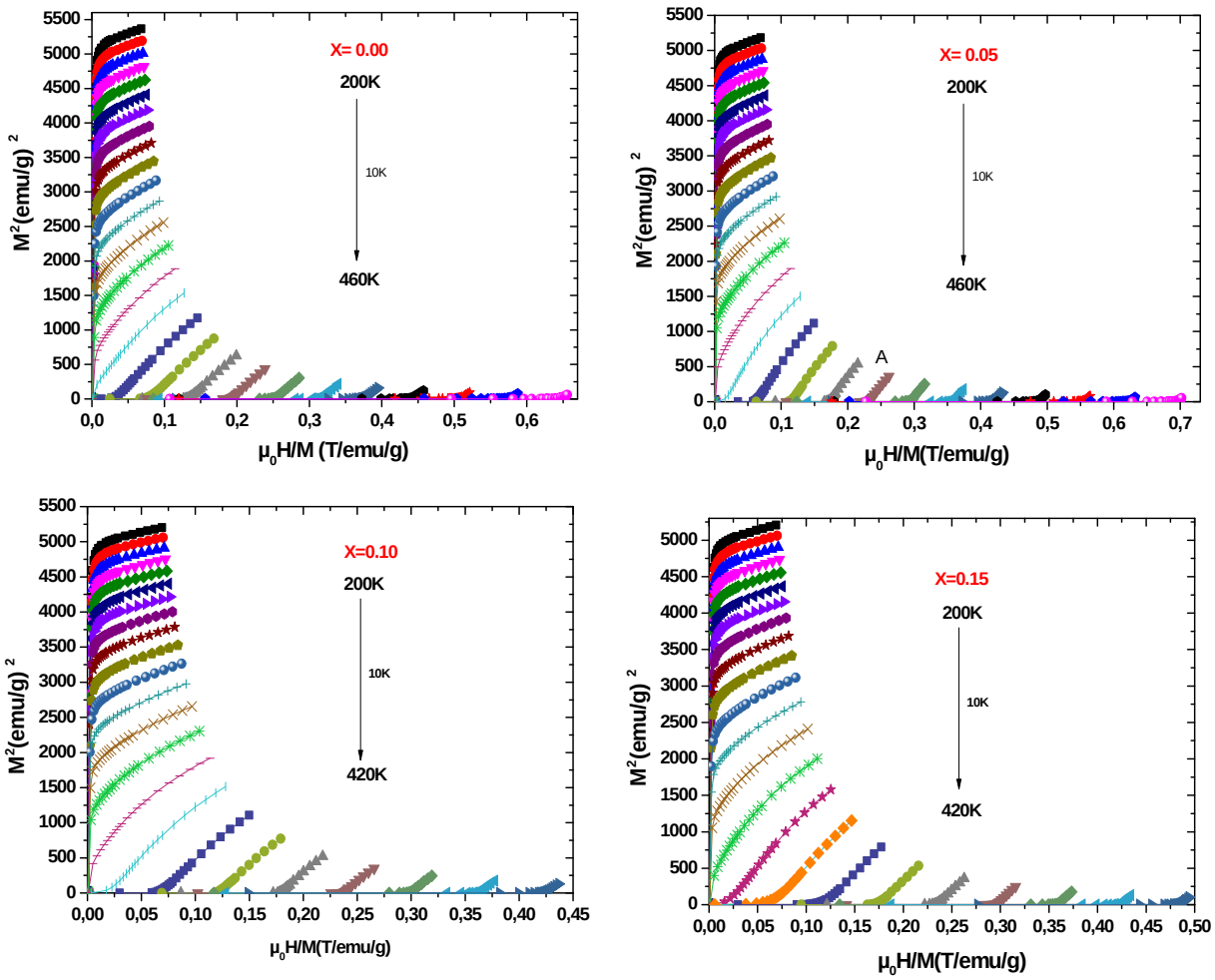


Figure 11: Isothermes d'Arrott

V. Mesures de l'entropie magnétique

Dans le but d'obtenir un maximum d'information sur le comportement thermodynamique et d'observer l'effet magnétocalorique dans nos manganites au voisinage de leur température de transition magnétique, nous avons étudié le comportement magnétocalorique de nos échantillons.

A partir des isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué et dans le cas de faibles intervalles de champ et de température discrets, les valeurs de ΔS_M se déduisent à partir de la relation suivante :

$$-\Delta S_M(T_i\,,\Delta\mu_0 H) = \sum_i \frac{T_i - T_{i+1}}{M_{i+1} - M_i}\mu_0 H_i$$

où M_i et M_{i+1} sont les valeurs d'aimantation mesurées au champ H_i aux températures T_i et T_{i+1} respectivement [20].

Nous avons représenté sur la figure 10 les variations de l'entropie ($-\Delta S_M$) en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués pour x= 0,00 ; 0,05 ; 0,10 et 0,15. Ces courbes montrent que la valeur de l'entropie ($-\Delta S_M$) varie avec la température et présente un pic autour de la température de Curie T_C. En effet, la variation de l'entropie ($-\Delta S_M$) atteint son maximum, autour de T_C de chaque pour x= 0,00 ; 0,05 ; 0,10 et 0,15. Cette variation d'entropie est typique des matériaux présentant une transition de second ordre ; sur l'allure des courbes on constate une symétrie par apport à T_C qui permet de confirmer que la nature de transition est de second ordre. Le pic de variation de l'entropie ΔS est relativement large et l'augmentation de la variation du champ magnétique augmente linéairement le maximum de ce pic mais surtout l'élargit en température. Nous pouvons remarquer aussi que l'entropie magnétique et négative pour tous nos échantillons ce qui est du au ferromagnétisme rencontré dans ces échantillons.

La connaissance des relations de Maxwell–Weiss, décrites au chapitre 1, est essentielle pour comprendre le comportement des matériaux magnétocaloriques et celles-ci servent également d'indicateurs dans la recherche de composés toujours plus performants. Ainsi, de nombreuses informations sont à y extraire :

- l'aimantation diminue lorsque la température augmente, $(\partial M/\partial T)_{\mu H} < 0$, donc ΔS_M devrait être négatif et ceci est bien confirmé pour nos échantillons.
- Le comportement de ΔS_M diminue graduellement de part et d'autre de la température d'ordre. (Figure 12)
- pour les composés ferromagnétiques, la valeur maximale de $|(\partial M/\partial T)_{\mu 0H}|$ est atteinte à T_C, ce qui signifie que l'évolution de ΔS_M en fonction de la température décrit un pic dont le maximum est à T_C ce qui s'accorde avec les résultats tracés sur la figure 12.

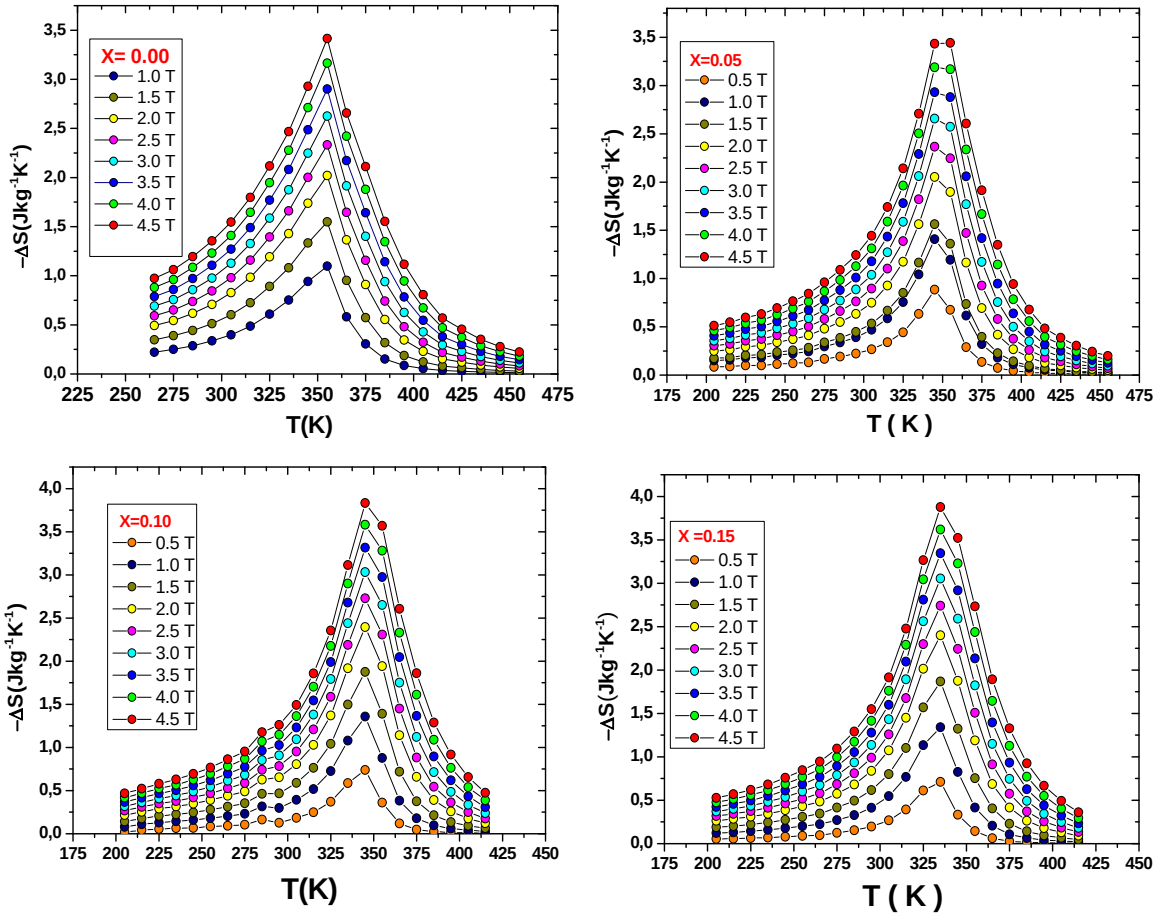


Figure 12: Variations de l'entropie magnétique en fonction de la température sous l'effet d'un champ magnétique variable des échantillons (x= 0,00 ; 0,05 ; 0,10 et 0,15).

Le tableau suivant résume la variation de l'entropie maximale obtenue pour différents champs appliqués et montre que l'entropie magnétique augmente d'une façon monotone en fonction du champ magnétique appliqué.

Tableau 3: Tableau des valeurs de la variation de l'entropie maximale

	$\lvert\Delta S_M^{max}\rvert (Jkg^{-1}K^{-1})$			
μ_0 H(T)	x=0,0	x=0,05	x=0,1	x=0,15
1	1,097	1,407	1,358	1,339
1,5	1,548	1,562	1,874	1,868
2	2,021	2,053	2,395	2,400
2,5	2,331	2,366	2,727	2,739
3	2,624	2,657	3,031	3,053
3,5	2,901	2,929	3,315	3,345
4	3,163	3,187	3,581	3,618
4,5	3,419	3,441	3,832	3,877

La variation de l'entropie ΔS_M au voisinage de la température de Curie résulte des interactions de spin entre les ions Mn.

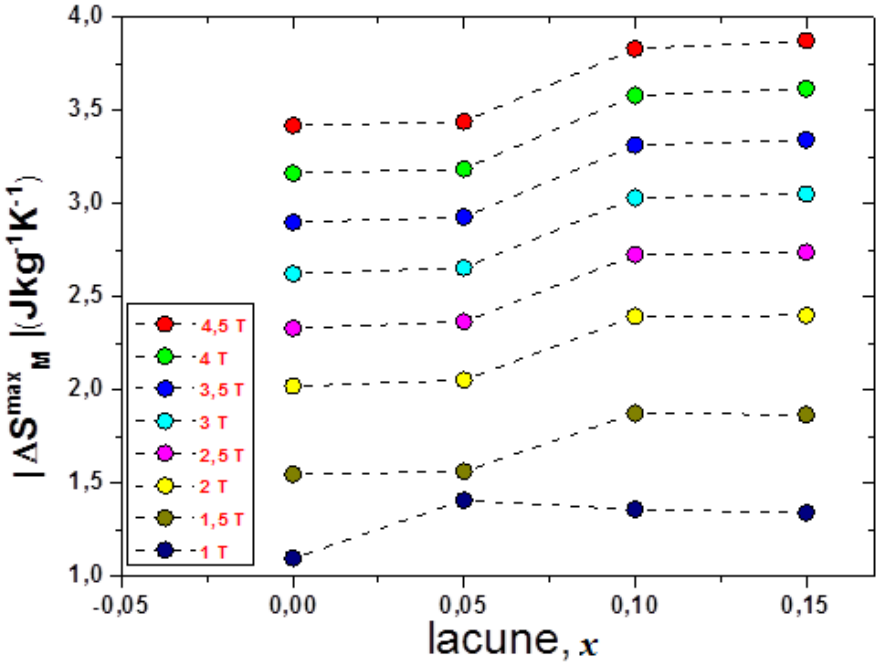


Figure 13: Variations de l'entropie maximale en fonction du taux de lacune

La valeur de | ΔS_M | donne accès à un autre critère important pour la sélection de matériaux magnétocaloriques : la capacité de réfrigération ou encore la puissance froide relative (que l'on notera RCP pour relative cooling power). Elle correspond à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur et est définie, pour un champ magnétique donné, selon la relation [21,22]:

$$RCP = |\Delta S_M^{max}|(T,H) \times \delta T_{FWHM}$$

ΔS^{max}_M est la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique et δT_{FWHM} la largeur maximale à mi-hauteur du pic de | ΔS_M | correspondant. La figure suivante illustre bien la méthode de détermination des valeurs RCP pour tous nos échantillons.

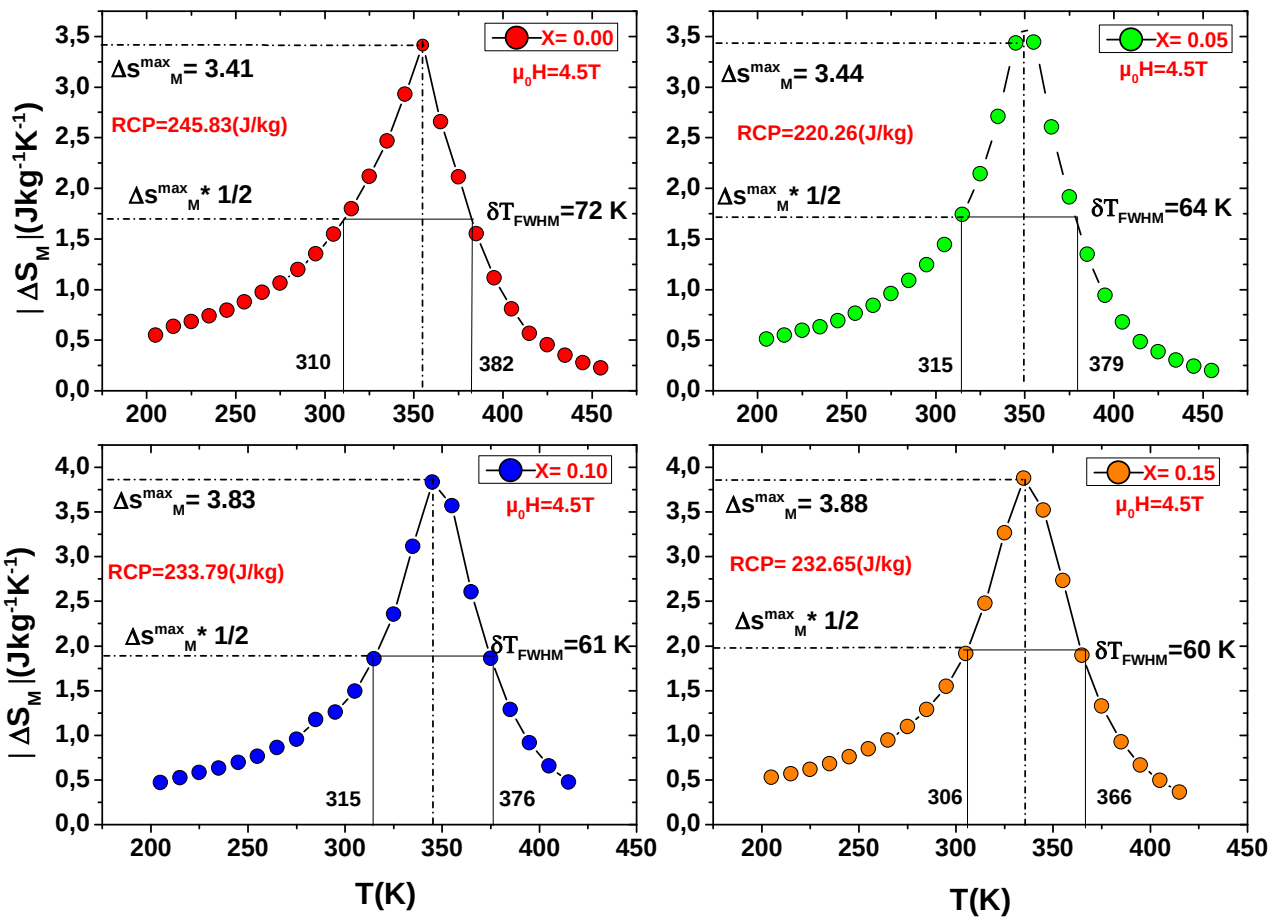


Figure 14: Détermination de la valeur RCP dans tous les échantillons

Ces matériaux et pour application dans le domaine du froid magnétique doivent avoir des capacités calorifiques assez grandes pour réduire les oscillations en température lors des alternances de débit de fluide caloporteur (qui va être en contact avec les matériaux magnétocalorique pour assurer le transfert de chaleur). En même temps ces valeurs ne doivent pas être trop élevées pour éviter la réduction de la largeur de la variation de la température adiabatique ΔT_{ad}. Pour avoir une idée grossière sur la variation de la capacité calorifique dans le système lacunaire étudié on a recours aux valeurs de l'entropie magnétiques exposé ci–dessus en utilisant la formule : $\Delta C_P(T,H) = C_P(T,H) - C_P(T,0) = T\dfrac{\partial \Delta S_m}{\partial T}$ [23]. Les résultats montrent que la variation de la chaleur spécifique ne s'écarte de zéro qu'au voisinage de la transition T_C. Les valeurs ΔC_p sont positives avant la transition et négatives après la transitions ceci est observé [24]. Ces résultats sont semblables aux valeurs obtenus par d'autres auteurs [25 ,26,27,28]. On remarque que les valeurs $\Delta C_{p\ min/max}$ augmentent au fur et à mesure que $\mu_0 H$ augmente.

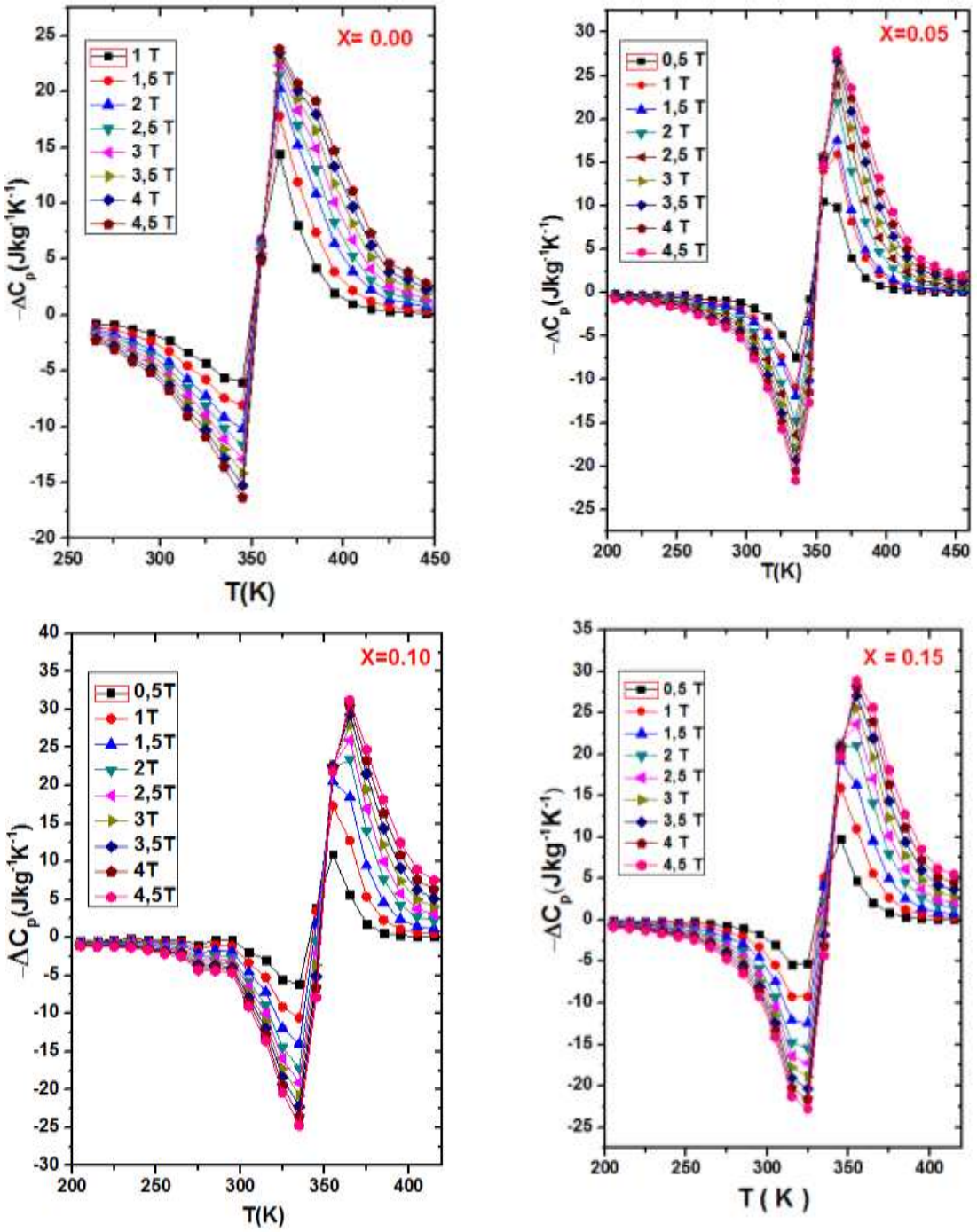


Figure 15: variation de ΔC_p en fonction de température et des champs appliqués

Relation entre l'entropie et le champ appliqué :

La dépendance en champ magnétique de la variation d'entropie magnétique peut être exprimée selon une loi de puissance du type $\Delta S \sim a(\mu_0 H)^n$ où *n* est appelé exposant local, qui résulte à la fois de la variation de la température et du champ magnétique et d'une façon générale qui dépend de l'état magnétique de l'échantillon la diversité de valeurs n traduit une diversification dans les exposant critiques [29].

Des fits de lois de puissance du type $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$ ont été fait pour nous permettre de prévoir la variation l'entropie maximale pour chaque valeur du champ magnétique appliqué. Les résultats sont illustrés dans la figure 16.

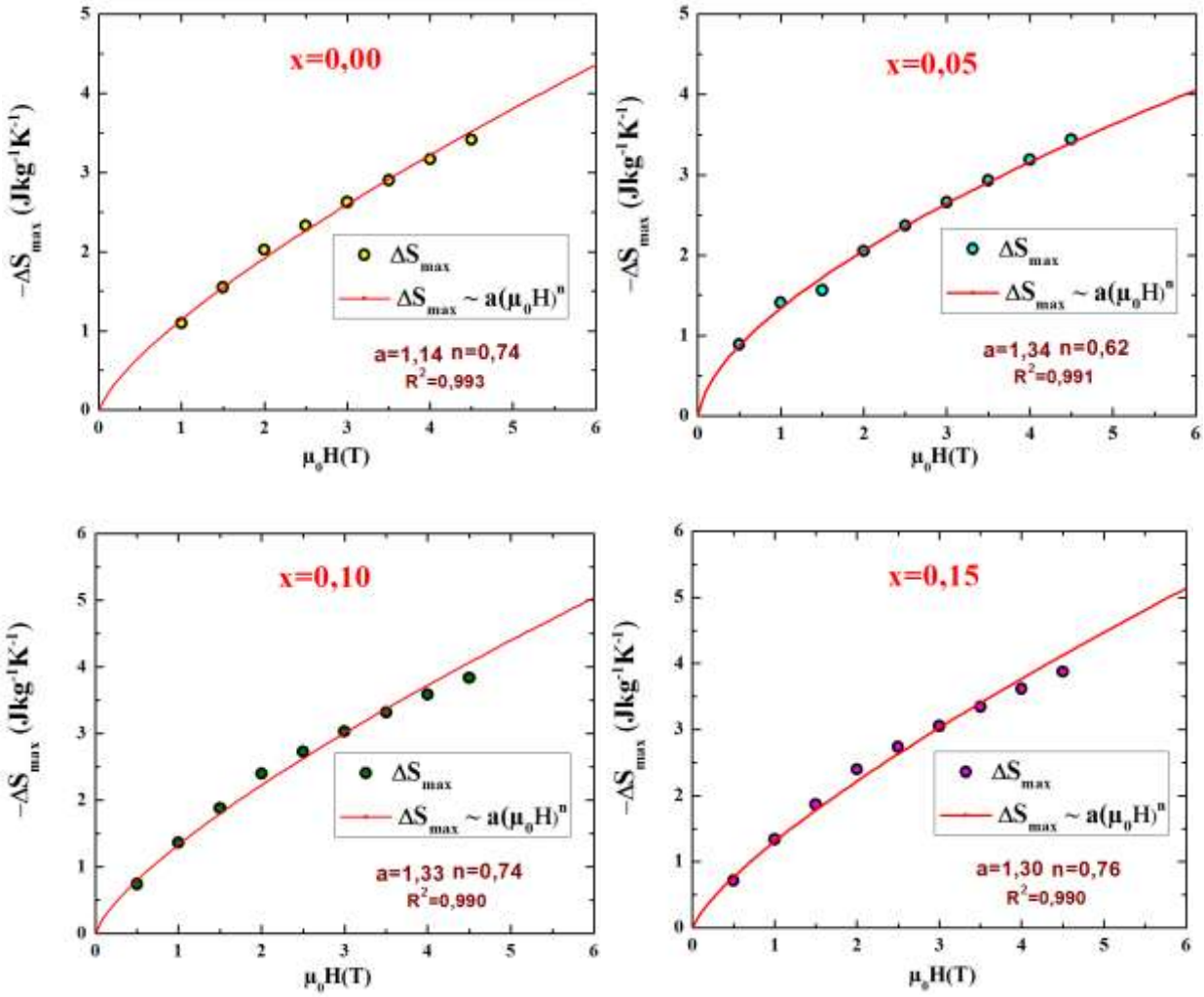


Figure 16: Loi de puissance $\Delta S_{max} \sim a(\mu_0 H)^n$ pour le système

$La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2-x}\square_x MnO3$ (x=0,00 ;0,05 ; 0,10 et 0,15)

L'exposant local n(T) peut être déterminé en utilisant la relation suivante :

$$n = \frac{d\ Ln(\Delta S)}{d\ Ln(\mu_0 H)}$$

L'exposant *n* tend vers 1 à basse température, ce qui indique qu'à ces températures la variation d'aimantation ne dépend pas du champ magnétique. A haute température, il tend vers 2 en accord avec la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. A $T = T_C$, *n* atteint un minimum. Dans l'approximation du champ moyen, celui-ci vaut 2/3 comme prédit par Osterreicher et Parker [30], mais en règle générale, *n* est différent de cette valeur et dépend des exposants critiques [29].

La figure 17 montre que n(T) varie avec le champ au fur et à mesure que la température évolue.

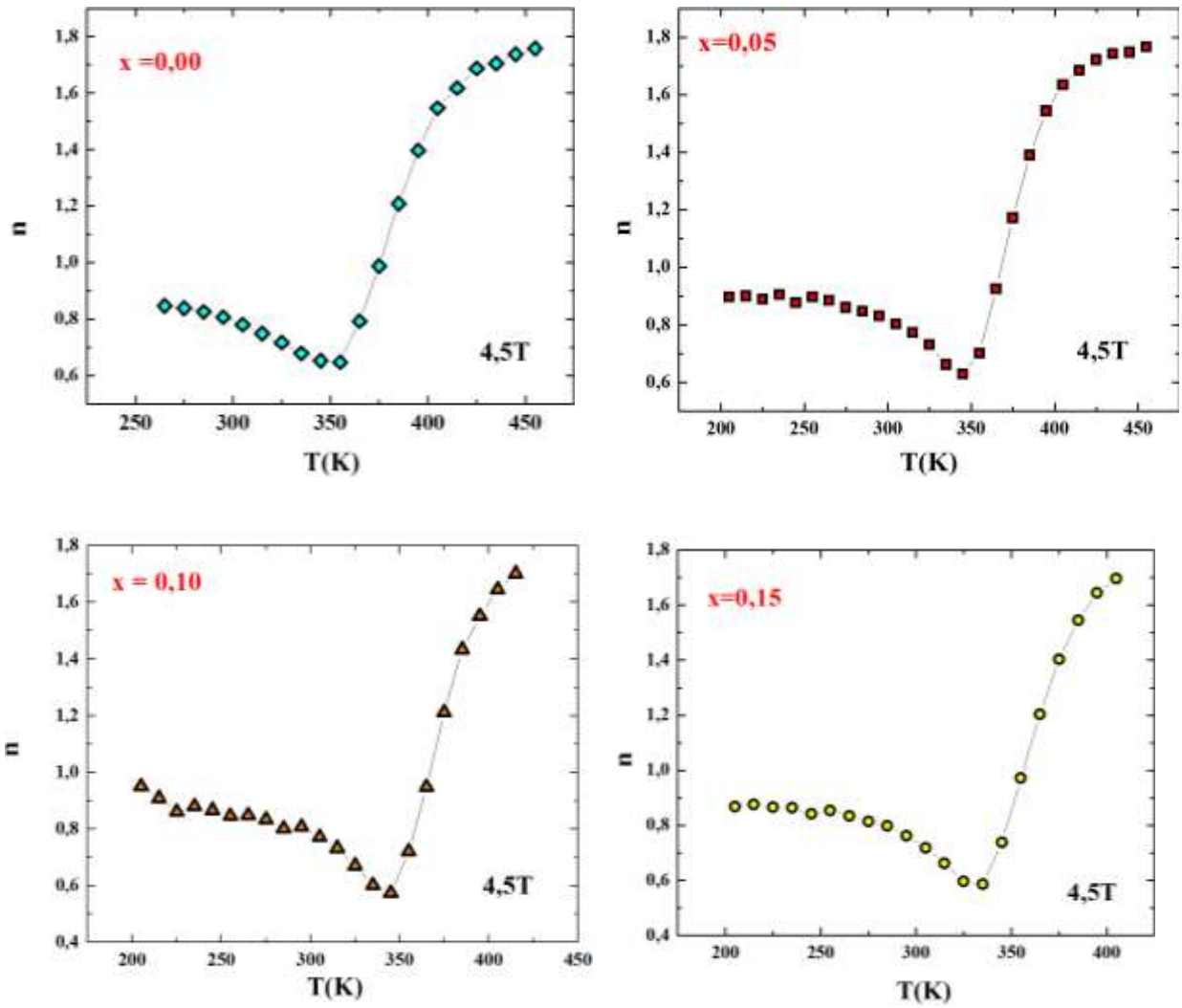


Figure 17: n(T,H=4,5T) pour le système $La_{0,6}\ Sr_{0,2}\ Ba_{0,2-x}\square xMnO3$ (x=0,00 ;0,05 ; 0,10 et 0,15)

Ces courbes montrent un très bon accord dans leur comportement général avec des études antérieures. Les résultats de dépendance en température de l'exposant *n* pour différentes valeurs du champ appliqué présentent une augmentation de *n* pour des valeurs proches de 2 dans la région paramagnétique, une diminution lisse de *n* jusqu'à n(T_C) et une valeur de *n* proche de 1 pour des températures bien au dessous de la température de transition.

Ainsi, cette variation de *n* (*T*, *H=4,5T*) indique le caractère non homogène pour tous les échantillons synthétisés, parmi les différentes formes de l'inhomogénéité de phase est l'existence de quelques régions présentant un ordre magnétique à courte distance, qui est analogue à une répartition des phases magnétiques de point de vue magnétocaloriques. Ce résultat suggère que l'utilité de l'exposant local n donne des informations précises sur l'état magnétique révélant le caractère non homogène existant dans nos matériaux. En effet, les manganites sont des matériaux inhomogènes même pour des cristaux de bonne qualité [31].

VI. Analyse de Landau – Nature de transition et détermination de l'entropie magnétique :

La transition de phase se situe entre deux phases magnétiques bien définies et elle peut être identifiée par les variations typiques des quantités physiques telles que l'entropie et la chaleur spécifique. Il existe deux types de transition de phases qui sont caractérisées par les comportements de l'un des potentiels thermodynamiques et de ses dérivées premières ou secondes. Pour classifier les transitions, on utilise l'énergie libre de Gibbs (G).

Pour une transition du premier ordre, la fonction G possède une inflexion au point de transition et toutes les dérivées (premières et secondes) sont discontinues. Par contre, pour la transition du second ordre, G demeure continue, les dérivées premières montrent des inflexions et seulement les dérivées secondes sont discontinues au point de transition du second ordre.

Les transitions du premier ordre sont irréversibles, i.e. que des cycles impliquant seulement le champ ou la température ne rétablissent pas nécessairement l'état initial. La transition du second ordre demeure réversible pour tous les cycles possibles. La transition de phases du premier ordre implique des discontinuités à la transition pour les quantités physiques obtenues de la dérivée première du potentiel thermodynamique tel que l'entropie [32]. De la même façon, la transition de phases du second ordre implique une discontinuité de la dérivée seconde de G à la transition (pour la chaleur spécifique par exemple). Par contre, la dérivée première de G change de façon continue à la transition de phases du premier ordre.

Le modèle de Landau nous permet donc d'analyser l'effet de la lacune sur la T_C, sur la nature de la transition magnétique et par conséquent sur l'effet magnétocalorique [33,34]. En effet dans ce modèle l'ordre de la phase de transition est obtenu par un développement de l'énergie libre magnétique en fonction de la température. Dans ce cas, l'énergie libre G en fonction de l'aimantation totale peut être développée tout en négligeant les termes ayant les puissances très élevées sous la forme :

$$G(M,T) = G_0 + \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 + \frac{1}{6}C(T)M^6 - MH$$

A l'équilibre

$$\frac{\partial G(M,T)}{\partial M} = 0$$

Nous obtenons l'équation ci-dessous qui décrit l'aimantation totale au voisinage de la température de Curie,

$$\frac{H}{M} = A(T) + B(T)M^2 + C(T)M^4$$

Les coefficients A(T), B(T) et C(T) représentent les paramètres de Landau que nous avons déterminés à partir de l'équation citée au dessus en traçant $\mu_0 H$ en fonction de l'aimantation M [35]. A(T) peut être utilisé pour déterminer la valeur de T_C. En effet, la susceptibilité magnétique présente un maximum à T_C ce qui correspond à un minimum pour A(T). En outre, $B(T_C)$ peut être négatif, nul ou positif. Si $B(T_C)$ est négatif, la transition magnétique est du premier ordre, autrement elle est du second ordre. A noter que $A(T_C)$ et $C(T_C)$ sont toujours positifs [32,36]. La figure 16 montre l'évolution des paramètres de Landau A(T), B(T) et C(T) en fonction de la température pour x=0,05. Comme prévu, A(T) est positif avec un minimum à T_C correspondant à un maximum au niveau de la susceptibilité. $B(T_C)=0$ ce qui permet de conclure que la transition est du second ordre. $C(T_C)$ est > 0 ceci est en bon accord avec le modèle de Landau.

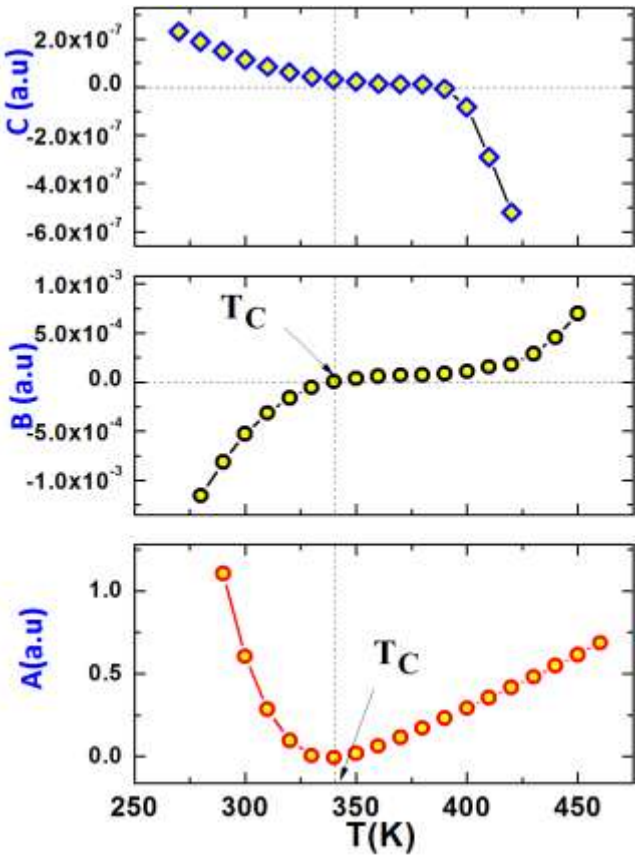


Figure 16: Paramètres de Landau A(T), B(T) et C(T) dont les unités sont T^2 kg/J, T^4 kg^3/J^3 et T^6 kg^5/J^5, respectivement.

Amaral et al. [32] ont montré que le coefficient B(T), pour les manganites, peut être fortement dépendant de la température et qu'il inclut aussi les termes élastiques et magnétoelastiques. Ils ont suggéré que la nature du paramètre B(T) joue un rôle important dans la détermination de ΔS. En utilisant les paramètres A(T), B(T) et C(T), la variation d'entropie magnétique ΔS (T) peut être calculée différemment suivant l'équation suivante :

$$S(T,H) = -\frac{1}{2}A'(T)M^2 - \frac{1}{4}B'(T)M^4 - \frac{1}{6}C'(T)M^6$$

où A'(T), B'(T) et C'(T) sont les dérivées premières des coefficients A(T), B(T) et C(T) par rapport à la température. La variation de l'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\Delta S(T,H) = S_M(T,0) - S_M(T,H)$$
$$= -\frac{1}{2}A'(T)(M_0^2 - M^2) - \frac{1}{4}B'(T)(M_0^4 - M^4) - \frac{1}{6}C'(T)(M_0^6 - M^6)$$

où M_0 est la valeur de l'aimantation obtenue à champ nul.

Nous avons tracé sur la figure 17 les variations thermiques de ΔS_M théoriques obtenues à partir de l'énergie libre de Gibbs et expérimentales.

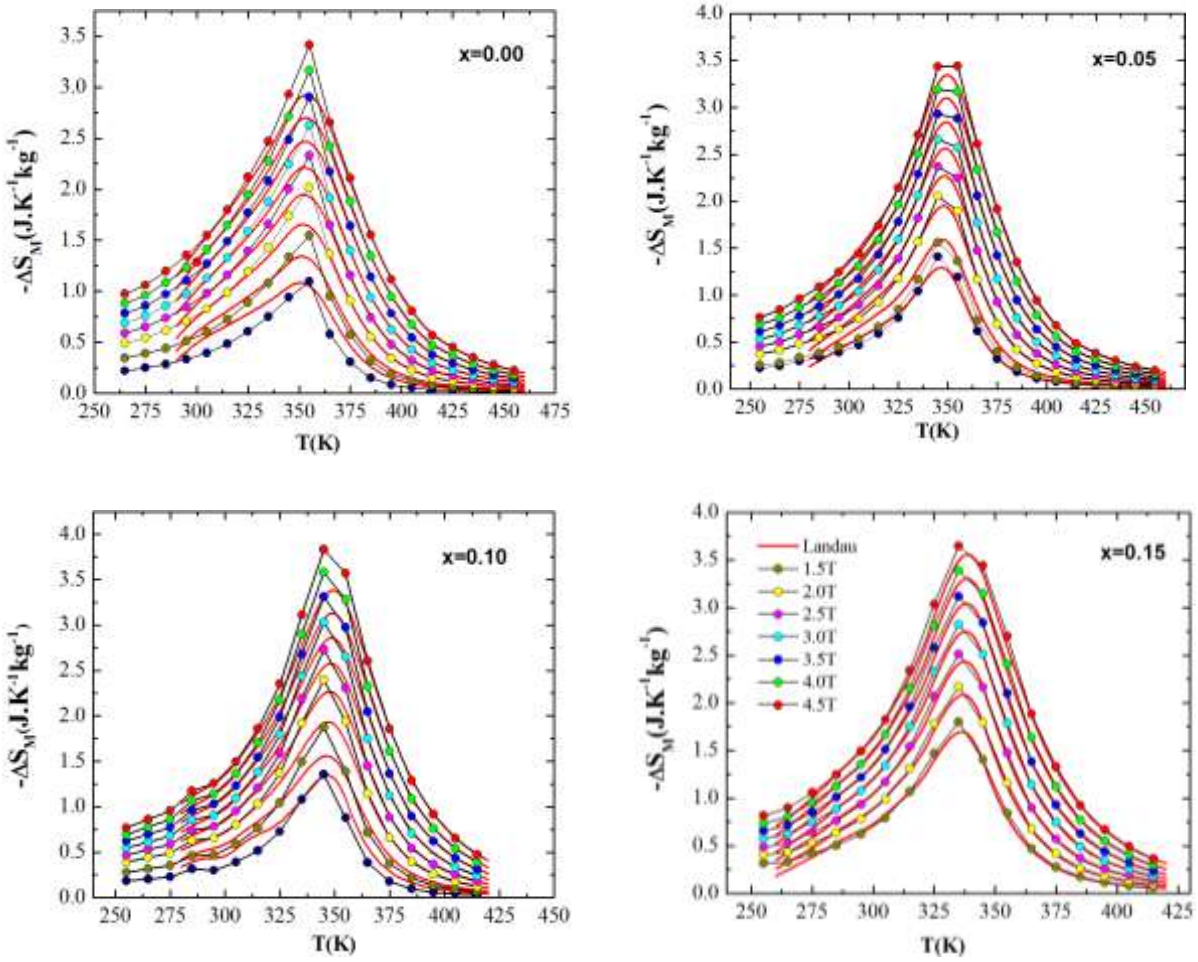


Figure 17: Courbes théoriques et expérimentales de la variation d'entropie magnétique pour le système $La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$)

Les résultats montrent que nos matériaux présentent une transition magnétique de second ordre et justifient donc le critère d'Arrot utilisé précédemment. Les températures de Curie obtenues grâce au modèle de Landau sont en accord avec celles déterminées à partir des mesures magnétiques. Ces résultats présentent le même comportement et sont en très bon accord avec ceux obtenus par M .Khlifi et al en se basant sur les mesures de l'aimantation, de la résistivité et la théorie de Landau dans les systèmes $La_{0,8}Ca_{0,2-x}\square_xMnO_3$ (x= 0-0,20) **[37]** et ceux obtenus par M. S. Anwar et al **[36]** avec des manganites de la famille $La_{0,66}Sr_{0,34}MnO_3$.

VII. Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la création des lacunes au niveau du site A sur les propriétés physiques du composé $La_{0,6}\ Sr_{0,2}\ Ba_{0,2-x}\square_x MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$) . L'étude par diffraction des rayons X des échantillons déficitaires en baryum montre que tous les échantillons cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe d'espace R-3C.

Les études magnétiques ont montré qu'une lacune en baryum a tendance à affaiblir le comportement ferromagnétique, réduire en conséquence la température de Curie. Tenant compte du fait qu'une lacune en élément alcalino-terreux entraîne une augmentation du taux de Mn^{4+} au-delà de 30% et par suite réduit les interactions de double échange, les résultats obtenus confirment sans ambiguïté que les interactions de double échange ne peuvent pas à elles seules gouverner les propriétés physiques de ces manganites. Ces résultats peuvent être expliqués en termes de rayon ionique moyen $<r_A>$ en attribuant à la lacune un rayon moyen $<r_v>$ différent de zero. $<r_A>$ ne peut pas être le seul facteur qui agit sur les propriétés physiques il faut donc tenir compte du désordre cationique et sa contribution dans les propriétés structurales et magnétiques. Notre étude sur l'évolution des paramètres de Landau en fonction de la température de recuit montre l'intérêt de ces coefficients pour l'identification de la nature des transitions magnétiques et la détermination de T_C. Les températures de Curie obtenues grâce au modèle de Landau sont en accord avec celles déterminées à partir des mesures magnétiques. Le paramètre B(T) montre que nos échantillons ont une transition ferro-paramagnétique du second ordre. Ces matériaux présentent un effet magnétocalorique important au voisinage de leur point de Curie et fonctionnant à des températures proches de l'ambiante avec un RCP important. Le lecteur peut se référer à l'article de référence [38].

"There must be no barriers for freedom of inquiry.
There is no place for dogma in science.
The scientist is free, and must be free to ask any question,
to doubt any assertion,
to seek for any evidence,
to correct any errors."
Robert Oppenheimer

5-PARTIE-2

Synthèse et Caractérisations Magnétiques et magnétocaloriques des composites à base de manganites

I. Introduction

Cette partie est consacrée à l'élaboration par voie solide des céramiques composites à base de manganites. Nous présenterons ainsi l'effet d'une impureté magnétique mélangée avec le composé mère $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2}MnO_3$: Il s'agit d'étudier les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de tels composés dont le but d'ajuster leurs applicabilité à l'ambiante.

II. Composites :

Un composite c'est un matériau en phase solide constitué d'au moins deux constituants dont les qualités respectives se complètent pour former un matériau aux performances globales améliorées [39,40].Une approche pour induire l'ordre ferromagnéto-électrique consiste à mélanger un matériau ferroélectrique avec un matériau ferromagnétique. Ceci permet l'apparition d'un couplage magnétoélectrique indirect dans le sens où il suscite les

propriétés élastiques (électrostrictives et/ou magnétostrictives) aux interfaces. La technique la plus courante consiste à empiler des couches minces de matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques [41] pour avoir des matériaux composites de performances importantes.

En effet, les performances du composite dépendent beaucoup de sa manière de fabrication. Par exemple dans le cas d'un mélange uniforme des différents constituants, le frittage sous pression peut provoquer des réactions solides entre les constituants. Par conséquent, le composite formé se comportera comme un nouveau matériau homogène avec une transition magnétique unique. Des études expérimentales ont montré que le mélange d'une manganite avec quelques oxydes fait augmenter sa résistivité. Ceci a donné naissance de plusieurs composites utilisés dans le domaine de la magnétorésistance [42,43].

Des études récentes [44, 45, 46] ont montré une tendance vers l'amélioration des propriétés magnétocaloriques en se basant sur des composites à base de manganites. Ces études montrent que le mélange composite a un effet considérable sur les propriétés magnétocaloriques. On peut citer les travaux de R.Jha et al [43] qui ont renforcé les propriétés magnétocaloriques en utilisant un oxyde d'Argent dans une matrice formée de manganites de type $La_{0,70}(Ca_{0,30-x}Sr_x)MnO3$ (x=0,0 et 0,10).

C.Xia et al [47] on montré qu'une impureté non magnétique dans un composite bloque le processus de double échange et affaiblit le ferromagnétisme alors qu'une impureté magnétique peut participer dans ce processus en favorisant le comportement ferromagnétique. Dans cette optique, nous avons utilisé le Co_2O_3 comme étant une impureté magnétique afin d'améliorer les propriétés magnétocaloriques et d'élargir la gamme de réfrigération, nous proposons une série de composites basé sur ces matériaux pour les applications au voisinage de l'ambiante.

III. Synthèse :

Le mélange direct des manganites avec un oxyde présente de nombreux avantages puisque les techniques de mise en forme des manganites sont bien établies et maîtrisées. De plus, cette méthode rend possible la synthèse de nombreux types de composites par de simples variations de la nature des oxydes introduits et des manganites utilisés.

Nos composites sont préparés à base du composé mère $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2}MnO_3$ décrit dans la partie 1 de ce chapitre. L'idée consiste à mélanger le composé mère avec un oxyde magnétique tel que le Co_2O_3 (de pureté = 99.99%) avec des proportions égale à 0,05 ; 0,10 et 0,20 tout en adoptant l'équation chimique suivante:

$$(1-x)La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2}MnO_3 + x\,Co_2O_3 \longrightarrow (La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2}MnO_3)_{1-x} / (Co_2O_3)_x$$

Après avoir pesé, mélangé ces proportions un broyage, un pastillage et un recuit de 13 heures sont nécessaires.

IV. Courbes d'aimantation en fonction de la température :

La figure 1 illustre les résultats de l'aimantation M mesurée selon un champ appliqué de 0,05 Tesla en fonction de la température. Ces courbes montrent l'existence de deux points d'inflexion c'est-à-dire deux transitions indiquant la présence de deux phases magnétiques. La température de la deuxième transition se déplace vers les basses températures au fur et à mesure que l'impureté augmente. Il semble qu'il existe, dans ces composites, une corrélation directe entre la quantité de terre rare et du cobalt accommodées dans la matrice $La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0,2}MnO_3$. Ceci permet donc de prévoir que l'incorporation du cobalt va imposer un apport considérable sur les propriétés magnétocalorique de ces composites.

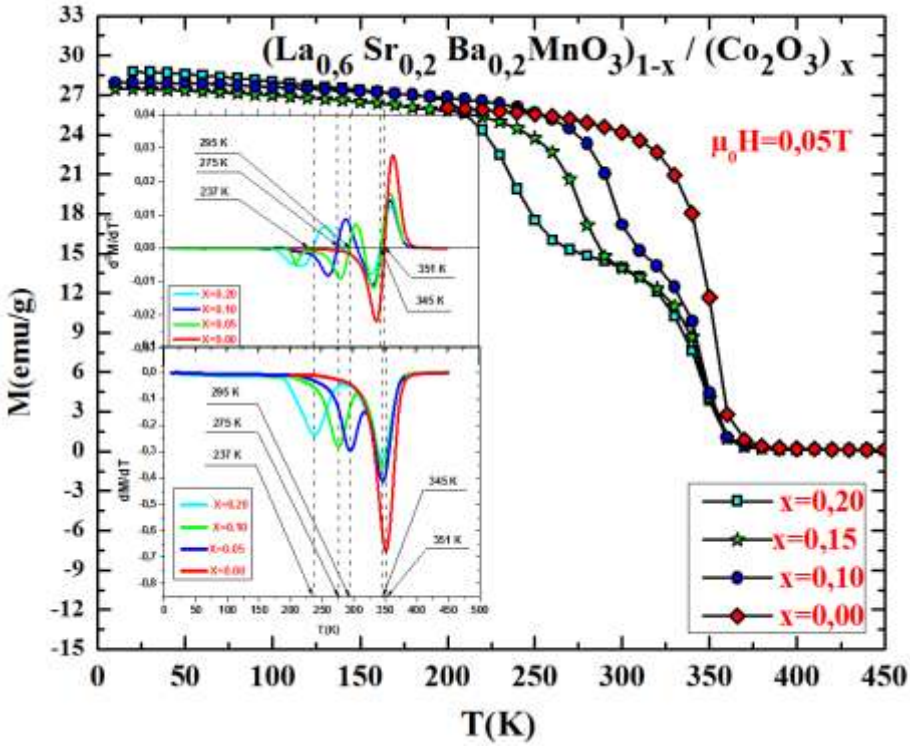


Figure 1 : Aimantation en fonction de la température

Dans la même figure on a tracé la dérivée première ainsi que la dérivée seconde afin de montrer la variation des températures de transition 1 et 2 (T_{C1} et T_{C2}).

V. Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué

La figure 2 présente les isothermes d'aimantation avec un pas de 10 K des composites synthétisés. Ces isothermes sont mesurées pour des champs magnétiques de 0 à 5 T de part et d'autre de la température de transition. Ces composites montrent un comportement paramagnétique pour les températures élevées et ferromagnétiques pour des températures en dessous de T_C. On remarque que lorsque le champ magnétique appliqué augmente, le matériau passe d'un état faiblement aimanté à un état fortement aimanté. Cet effet est d'autant plus important que la température est basse. Il est à noter que ces courbes montrent un comportement d'un matériau ferromagnétique standard et qu'aucune anomalie n'est observée dans ces mesures, ce qui confirme l'établissement d'un effet composite tel qu'on peut l'observer pour des champs faibles.

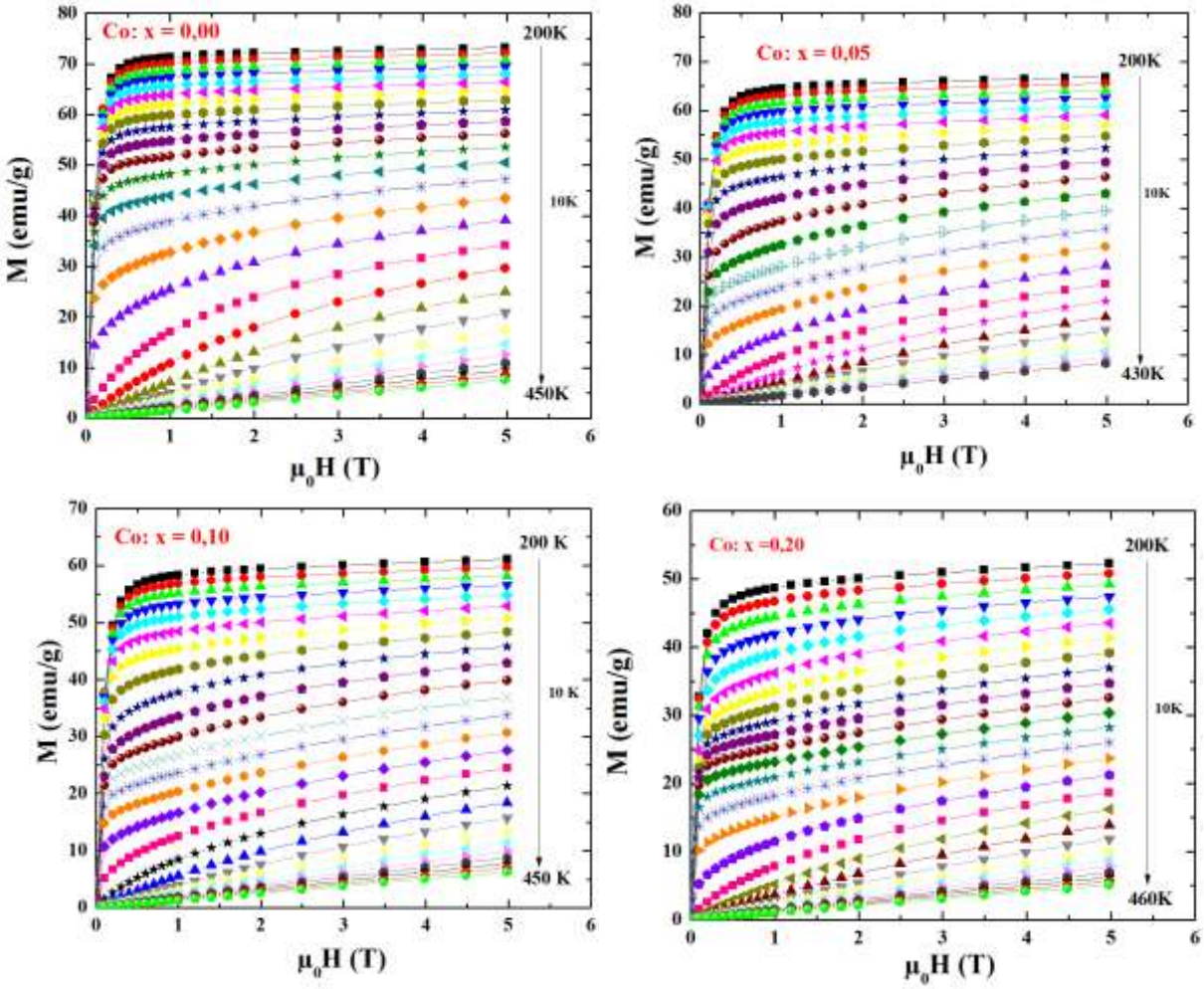


Figure 2 : Isothermes

La figure 3 présente les courbes d'aimantation isothermes mesurées à 200K de 0 à 5 T ; pour les composés $(La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2}MnO_3)_{1-x}$ / $(Co_2O_3)_x$. Leur aimantation atteint sa valeur maximale dès 0,8 T. Cette dernière diminue de 73,8 à 52,1 emu/g lorsque x passe de 0,00 à

0,20. Ainsi, la proportion du cobalt influe sur la valeur de l'aimantation à saturation à 200K. Cela peut s'expliquer par le fait que l'on introduit le cobalt, qui est un métal ferromagnétique, dans une matrice ferromagnétique qui est ($La_{0,6}$ $Sr_{0,2}$ $Ba_{0,2}MnO_3$), il se crée une compétition d'inter-échanges entre les ions de manganèse porteurs du moment magnétique dans la matrice manganites et celui de l'oxyde de cobalt.

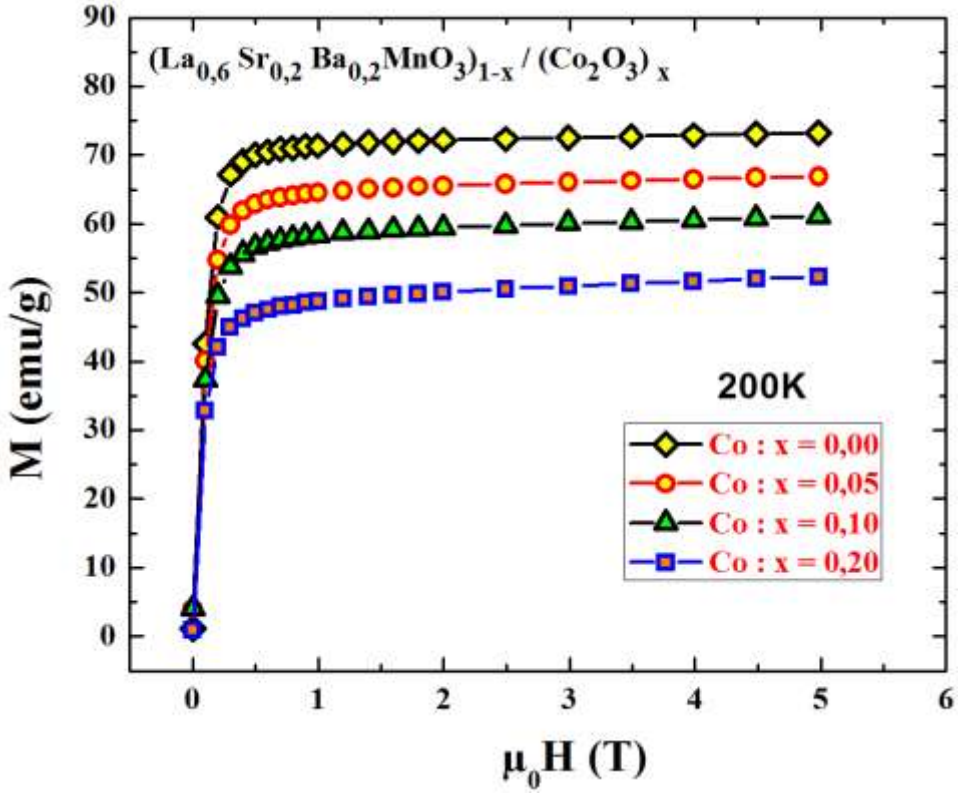


Figure 3 : Courbes d'aimantation isothermes mesurées à 200K de 0 à 5 T.

Au regard des mesures magnétiques un contrôle de l'effet composite est tout à fait possible : la phase magnétique principale est peu perturbée. L'élaboration de ce type de céramiques composites a été riche d'enseignements: elle confirme qu'un certain degré de liberté peut être exploité pour contrôler les propriétés magnétiques dans ces matériaux.

VI. Effet magnétocalorique dans les composites

Dans le but d'obtenir un maximum d'information sur le comportement thermodynamique et d'observer l'effet magnétocalorique dans ces composites au voisinage de leur température de transition magnétique, nous avons étudié la variation d'entropie magnétique dans nos échantillons via les isothermes mesurées en utilisant la relation de Maxwell [20].

Les isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures sont utilisées afin d'évaluer l'effet magnétocalorique dans ces composites. Cela revient, pour chaque température, à calculer l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question dans la plage de champ voulue divisée par la différence de température entre ces deux courbes. Nous avons représenté sur la figure 4 les variations de l'entropie (-ΔS) en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués pour le système $(La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2}MnO_3)_{1-x}$ / $(Co_2O_3)_x$.

Ces courbes montrent que la valeur de l'entropie (-ΔS) varie avec la température et présente un pic autour de la température de transition. En effet, la variation de l'entropie (-ΔS) atteint son maximum, autour de la T_C pour le composé mère et autour de T_{C1} et T_{C2} de chaque composite pour x= 0,05 ; 0,1 ; et 0.2. La première caractéristique à remarquer quant à la forme des courbes du ΔS est l'existence de deux bosses dans les composites liés à l'ordre qui s'établit autour de T_{C1} et T_{C2}. Il y a une forte diminution de l'entropie maximale au fur et à mesure que la proportion x augmente. Cette diminution pourrait être expliquée par la contribution du cobalt. Ce dernier participe dans les interactions d'échanges qui s'établit entre les ions porteurs du moment magnétique. Par contre, le comportement du ΔS montre une largeur très importante. Ce qui aboutit a une valeur très importante en termes de RCP.

Nous pouvons remarquer aussi que l'entropie magnétique est négative pour tous nos échantillons ceci étant du au ferromagnétisme rencontré dans ces échantillons et que la valeur de l'entropie ($-\Delta S_{max}$) augmente lorsque le champ magnétique appliqué croît. La mise en ordre des moments magnétiques contribue à l'amplification de l'aimantation globale du composé, et donc à celle ΔS_{max}. De part et d'autre de T_{C1} etT_{C2}, la variation d'entropie diminue jusqu'à s'estomper.

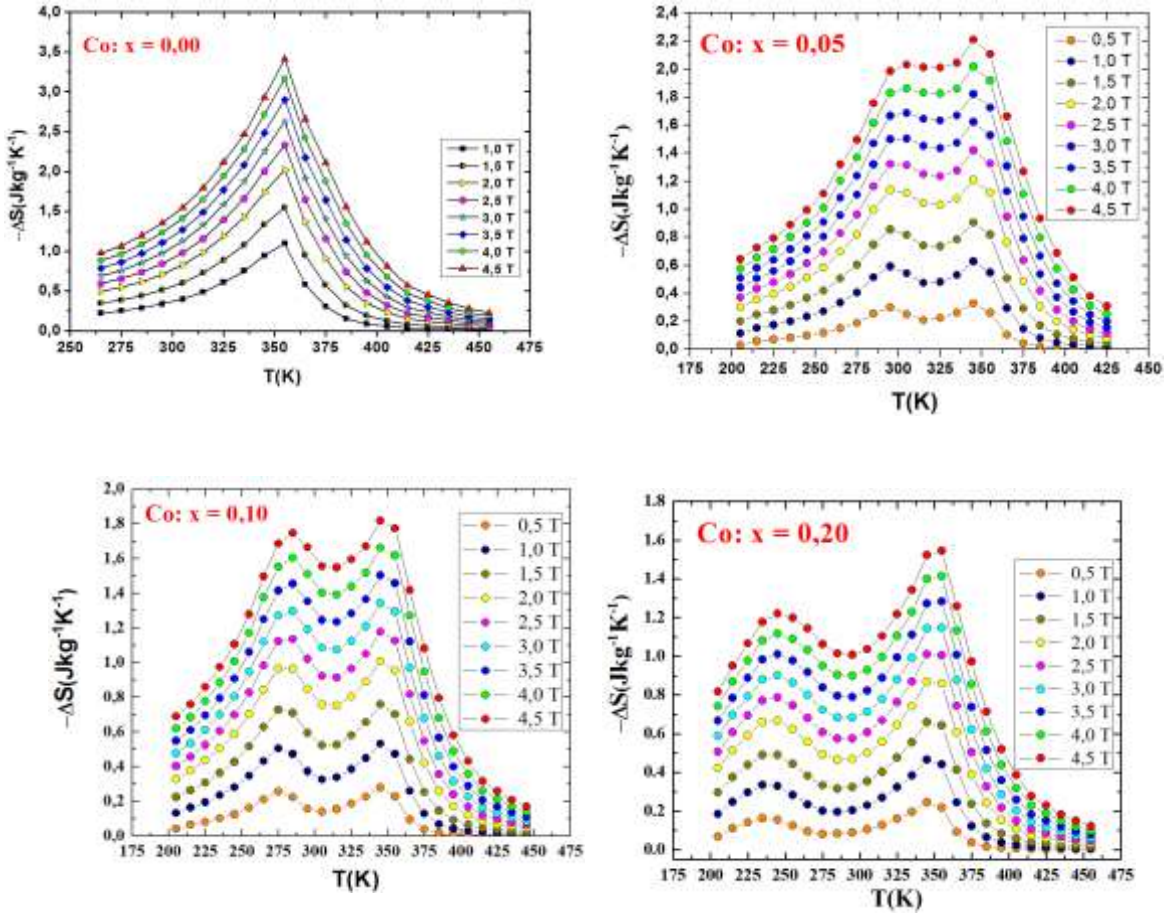


Figure 4 : Variation d'entropie dans les composites

Ceci montre que les propriétés magnétocaloriques sont beaucoup plus sensibles à la composition par rapport aux mesures des isothermes qui montrent un comportement ferromagnétique classique.

La valeur de | ΔS_M | donne accès à la capacité de réfrigération ou encore la puissance froide relative noté souvent RCP [48,49]. Elle correspond à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur et est définie, pour un champ magnétique donné, selon la relation :

$$RCP = |\Delta S_M^{max}|(T,H) \times \delta T_{FWHM}$$

ΔS^{max}_M est la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique et δT_{FWHM} la largeur maximale à mi-hauteur du pic de | ΔS_M | correspondant. La figure 5 illustre bien les valeurs de la plage de température que peut couvrir chaque matériau sous un champ de 4,5T. La partie hachurée vaut environ ~ ½ RCP. Ces valeurs montrent bien la forte contribution du cobalt dans l'élargissement de la gamme de températures et indiquent que ces matériaux possèdent

un RCP de part et d'autre de la température ambiante. Ces résultats rendent pertinent son applicabilité dans le domaine du froid domestique.

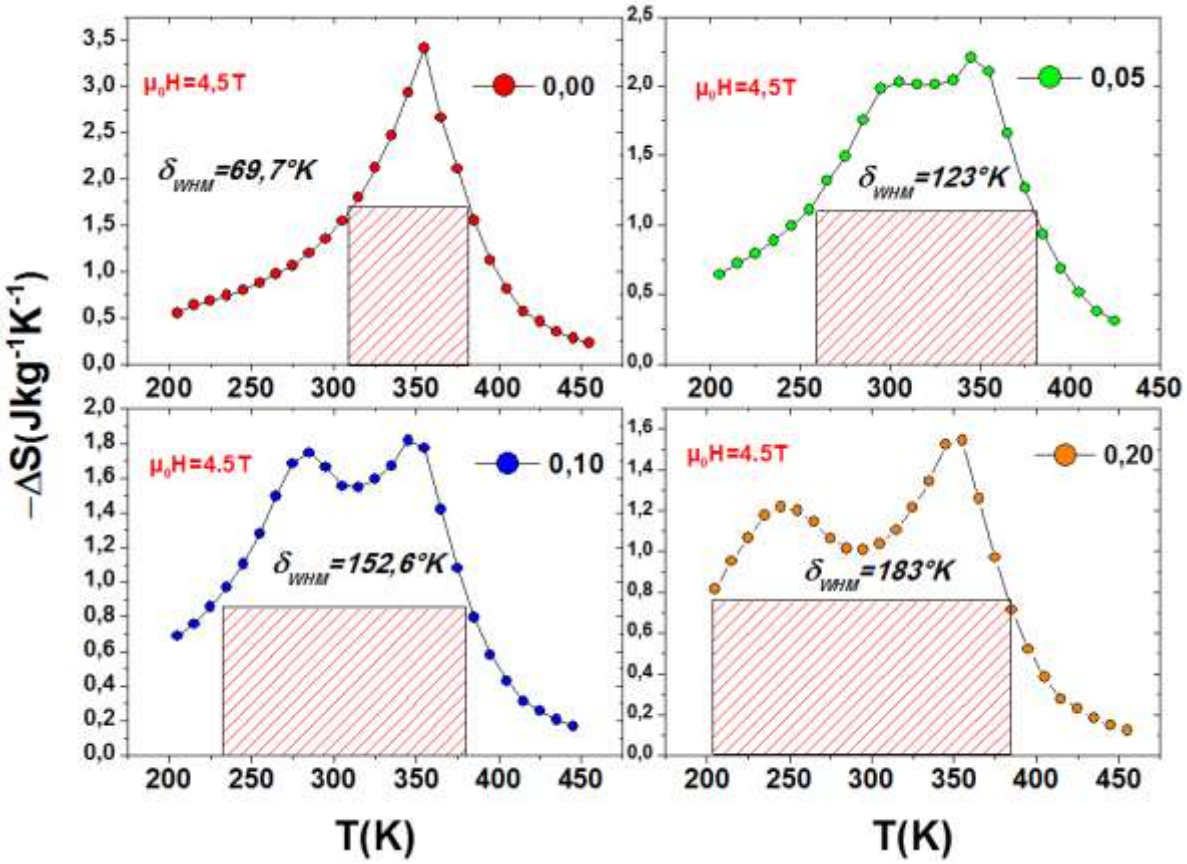


Figure 5 : RCP pour $(La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2}MnO_3)_{1-x}$ / $(Co_2O_3)_x$.

VII. Conclusion

Dans cette étude, nous avons synthétisé une série de composites $(La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2}MnO_3)_{1-x}$ / $(Co_2O_3)_x$ .Nous avons voulu par le jeu des portions x moduler les températures de transition pour d'éventuelles applications dans le domaine de la réfrigération magnétique à l'ambiante. L'étude de l'influence de l'effet composite sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du système $(La_{0,6}\,Sr_{0,2}\,Ba_{0,2}MnO_3)_{1-x}$ / $(Co_2O_3)_x$ ont fait sortir des résultats très importants, liés essentiellement aux comportements magnétiques et magnétocaloriques en particulier sur la gamme de température d'exploitation ainsi que sur le RCP qui est comparable à celui du Gd, matériau référence dans la réfrigération magnétique. Notre étude a montré que les propriétés physiques de ces composés sont très sensibles au taux de Co_2O_3. Les résultats magnétocaloriques indiquent que nos échantillons ont les propriétés adéquates pour être de bons candidats dans le domaine du froid magnétique fonctionnant à la température ambiante.

Références

[1] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou ,J .Pièrre.J.C.Joubert; Physica B **321**, 37 (2002) .

[2] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou,.J.C.Joubert, J .Pièrre. J.Alloys Compd.**314**, 15 (2001).

[3] J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, J. Solid State Chem.**83**, 52 (1989).

[4] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2**, 65(1969).

[5] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993). http://www.ill.eu/sites/fullprof/.

[6] G. Lalitha, P. Venugopal,Reddy Physica B **406**, 3568 (2011)

[7] M.H. Phan, S.B. Tian, D.Q. Hoang, S.C. Yu, C. Nguyen, A.N. Ulyanov, J. Magn. Magn. Mater. **309**, 258 (2003).

[8] D.S. Yang, A.N. Ulyanov, M.H.Phan, I.Kim ,B.K. Ahn, J.R. Rhee, J. S.Kim, C. Nguyen, S.C.Yu, Physica B **327,**183 (2003)

[9] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B **26**, 1046 (1970)

[10] G. Jonker and J. V. Santen Physica **16**,337 (1950)

[11] W. Cheikh-Rouhou Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikh-Rouhou, W. Boujelben, A.M. Haghiri-Gosnet , J. Alloys Compd. **455,** 67 (2008).

[12] L. M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield, Phys. Rev. B. **54**, R15622 (1996).

[13] J.P. Attfield, Chem. Mater. **10**, 3239 (1998).

[14] M. Ellouze, W. Boujelben, A. Cheikhrouhou, H. Fuess, R. Madar Solid State Commun. **124,** 125 (2002).

[15] W. Boujelben, A. Cheikhrouhou, J.C. Joubert, Eur. Phys. J. B **24,** 419 (2001).

[16] L. Laroussi, J.C. Joubert, E. Dhahri, J. Pierre, A. Cheikh-Rouhou, Phase Transitions **70**, 29 (1999).

[17] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 6th edition, 404.

[18] S. Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelli, C. Chaillout, Phys. Rev. B **59,** 1304 (1999).

[19] A. Arrott, Phys. Rev. **108**, 1394 (1957).

[20] R.D. McMichael, J.J. Ritter, R.D. Shull, J. Appl. Phys. **73,** 6946(1993)

[21] A. M.Tishin, K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky. Phys. Rev. B **59,** 503(1999).

[22] A.M. Tishin, Hand Book of Magnetic Material, Vol.12, Ed. Buschow K.H.J., North Holland, Amsterdam (1999),.

[23] M. Foldeaki, R. Chahine, and T.K. Bose, J. Appl. Phys. **77**, 3528 (1995)

[24] Wang, Zhang, Hu Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 28 (2000).

[25] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. Salamati, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2214(2011).

[26] H. Yang, Y.H. Zhu, T. Xian, J.L. Jiang, J. Alloys Compd. **555,** 150 (2013)

[27] Yunhui Xu, U. Memmert, U. Hartmann J. Magn. Magn. Mater. 242, 698 (2002)

[28] Y. Xu, M. Meier, P. Das, M.R. Koblischka, U. Hartmann Crystal Engineering 5 (2002) 383.

[29] V. Franco and A. Conde, Int. J. Refrigeration **33** (2010) 465-473.

[30] H. Oesterreicher and F. T. Parker, J. Appl. Phys. **55** (1984) 4334.

[31] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. García-Landa, C. Marquina, et al. Phys. Rev. B **65**, 100403(R) (2002).

[32] V.S. Amaral, J.S. Amaral, J. Magn. Magn. Mater **272,** 2104 (2004).

[33] J. Inoue and M. Shimizu, J. Phys. F: Met. Phys, 12, 1811(1982).

[34] P.E. Brommer, Physica B **154**, 197(1989).

[35] N.H. Duc, D.T.K. Anh, P.E. Brommer, Physica B **319**,1(2002).

[36] M. S. Anwar, S.Kumar, F.Ahmed, N. Arshi, G. W. Kim, B. H. Koo J.Korean Physical Society **60**, 1587 (2012).

[37] M. Khlifi, M. Bejar, E. Dhahri, E.K. Hlil, J.Appl. Phys **111**, 103909 (2012)

[38] R. M'nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, N. Chniba-Boudjada,A. Cheikhrouhou J. Appl. Phys. 113 (2013) 073905.

[39] D. Gay, S. Hoa, Composite materials: design and applications, CRC Press, (2007).

[40] D. Chung, Composite materials: functional materials for modern technologies, Springer, (2010).

[41] R. Ramesh, N.A. Spaldin, Nat. Mat., **6** 21 (2007)

[42] D. K. Petrov, L. K. Elbaum, J. Z. Sun, C. Field and P.R. Duncombe, Appl. Phys. Lett., **75,** 995 (1999).

[43] L. Balcells, A. E. Carrillo, B. Martinez and J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett., **74**, 4014 (1999).

[44] Neeraj Panwar, Indrani Coondoo, S.K. Agarwal , J Mater. Lett.**64**, 2638(2010)

[45] R. Jha, Shiva Kumar Singh, Anuj Kumar,V.P.S Awana J. Magn. Magn. Mater. **324** 2849 (2012)

[46] W. Jian J. Magn. Magn. Mater **476,** 859 (2009)

[47] Xia, Z.C., Yuan, S.L., Feng, W., Zhang, L.J., Zhang, G.H., Tang, J., Liu, L., Liu, S., Peng, G., Niu, D.W., Chen, L., Zheng, Q.H.,Fang, Z.H., Tang, C.Q, Solid State Commun. **128**, 291 (2003)

[48] A. M.Tishin, K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky. Phys. Rev. B **59** 503 (1999).

[49] A.M.Tishin, Hand Book of Magnetic Material, Vol.12, Ed. Buschow K.H.J., North Holland, Amsterdam. (1999)

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des propriétés physiques de matériaux à effet magnétocalorique à base de manganites. Notre motivation a été l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux présentant un effet magnétocalorique considérable et pouvant servir comme matériaux pour application dans le domaine du froid magnétique.

Nous avons alors élaboré des solutions solides qui ont été préparées en utilisant la méthode d'élaboration classique des céramiques basée sur la technique de frittage. L'élaboration de ces matériaux a constitué l'une des étapes les plus importantes de notre travail puisque les propriétés physiques de ces matériaux dépendent fortement des conditions d'élaboration (frittage, recuit….) d'une part et de la pureté des échantillons élaborés d'autre part. La grande qualité de ces matériaux a été mise en évidence par diffraction des RX.

Un premier objectif était de déterminer l'influence de l'élément Eu sur la structure des matériaux de la série $Pr_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ (x = 0,00 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,2). Nous avons démontré que ces matériaux constituent des candidats pour la réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante. Les mesures magnétiques ont montré que la température de Curie peut être diminuée de 303 à 240 K en substituant le praséodyme par l'europium. Les caractérisations magnétiques ont montré que la substitution du manganèse par l'europium affaiblit le magnétisme et abaisse la température de la transition d'ordre magnétique. Ceci pourrait être expliqué par la diminution de volume de la maille et de rayon cationique moyen du site A. Les tracés d'Arrott montrent que nos échantillons ont une transition magnétique du second ordre. La variation d'entropie isotherme reste approximativement constante, voisine de 2,1 J/kgK sous un champ de 2 T, avec l'augmentation du taux de l'europium.

Ensuite des composés de type $Pr_{0,6-x}Er_xSr_{0,4}MnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) ont fait l'objet d'investigations suivies. En effet, la substitution du praséodyme par l'erbium permet de garder le rapport de Mn^{3+}/Mn^{4+} constant et fait diminuer le rayon cationique moyen $\langle r_A \rangle$. La diffraction des rayon X montre que tous nos échantillons cristallisent dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma et laissent apparaitre une diminution du volume de la maille tout en gardant la même symétrie. Les mesures magnétiques montrent

que la température de Curie diminue fortement de 303 à 70K et que les tracés d'Arrott changent d'allure signalant une variation de pente qui se traduit par un changement de la nature de la transition au fur et à mesure que x augmente. Une asymétrie dans les courbes ΔS est observée pour les échantillons fortement substitués (x=0,15 et x=0,20) indiquant le caractère premier ordre de la transition dans ces deux matériaux. Leurs entropies magnétiques et leurs RCP rend la possibilité de les utilisés comme matériaux composites pour couvrir une gamme de température allant de 70 à 303K dans la réfrigération magnétique.

Dans un troisième chapitre et dans une première partie, nous avons analysé les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques du système lacunaire $La_{0,6}$ $Sr_{0,2}$ $Ba_{0,2-x}\square_xMnO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$). Ces études ont montré qu'un déficit en baryum fait augmenter le taux de Mn^{4+} et affaiblit le ferromagnétisme dans ces matériaux avec diminution de la T_C. Ceci est expliqué par l'effet du désordre cationique ou le rayon cationique moyen du site A. Ces deux facteurs sont très sensibles à la lacune qui a un volume différent de zéro pour des raisons électrostatiques. Les variations d'entropie ΔS expérimentales déduites des M(H) et théoriques obtenues par analyse de Landau concordent de façon satisfaisante, en particulier dans le domaine paramagnétique. En revanche, de faibles écarts sont observés dans le domaine ferromagnétique. Le coefficient B(T) de Landau prouve que la nature de transitions est de type second ordre ce qui est en bon accord avec les tracés d'Arrott présentant des pentes positives autour de T_C. Les valeurs de ΔS ainsi que celles de RCP sont relativement importants ce qui permet l'applicabilité de ces matériaux dans le domaine du froid magnétiques.

Dans une deuxième partie, nous avons synthétisé une série de composites $(La_{0,6}Sr_{0,2}$ $Ba_{0,2}MnO_3)_{1-x}$ / $(Co_2O_3)_x$ qui a été caractérisée par une étude magnétique dans le but de connaitre son comportement magnétique et d'évaluer ses propriétés magnétocaloriques. Les résultats ont montré que ces composites présentent une forte puissance relative RCP comparable à celle du Gd, matériau de référence pour application du froid magnétique à la température ambiante. Nos composites couvrent une plage de température fonctionnant de part et d'autre de la température ambiante.