



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE

N° d'ordre : 449

Faculté des Sciences et Techniques

Béni-Mellal

Centre d'Études Doctorales « Sciences et Techniques »
Formation doctorale « Mathématiques et Physique Appliquées »
Laboratoire Génie Energétique et Matériaux

THÈSE

Présentée par
SARA TILLOUI

Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Discipline : Physique
Spécialité : Matériaux et Energie

Intitulé :

Synthèse et caractérisation de matériaux magnéto-caloriques pour des applications en réfrigération magnétique

Soutenue le 21/07/2022 devant le jury :

Ahmed Liba	PES	Université Sultane Moulay Slimane, Béni Mellal	Président/Rapporteur
Adel Bouajaj	PES	Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger	Rapporteur
Mustapha Mabrouki	PES	Université Sultane Moulay Slimane, Béni Mellal	Rapporteur
Mohamed Sahlaoui	PES	Université Sultane Moulay Slimane, Béni Mellal	Examineur
Abdelati Razouk	PH	Université Sultane Moulay Slimane, Béni Mellal	Examineur
Abdellatif Essoumhi	PH	Université Sultane Moulay Slimane, Béni Mellal	Co-encadrant
Mohammed Sajieddine	PES	Université Sultane Moulay Slimane, Béni Mellal	Encadrant

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Cette thèse est une véritable aventure humaine et scientifique, pleine de rencontres et de vécu. C'est pour moi un réel plaisir de remercier toutes les personnes qui m'ont permis de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, par leurs soutiens et leurs avis judicieux de mener à bien ce travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire Génie Energétique et Matériaux de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane et en collaboration avec l'Université de Grenoble en France. J'ai eu l'honneur d'être récipiendaire d'une bourse d'excellence octroyée par Le Centre National de Recherche Scientifique et Technique (CNRST). Cette bourse était un grand privilège et m'a permis parfaitement de me concentrer sur mon projet de recherche. Ce travail a été dirigé par Mr Mohammed Sajieddine, Professeur à l'Université Sultan Moulay Slimane et Directeur de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga. Je tiens à le remercier de m'avoir confié ce sujet de thèse et de l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et aussi pour ses conseils et encouragements au cours de ces années de thèse. Je le remercie aussi pour sa disponibilité et du savoir et du savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nos nombreuses discussions. Du fond du cœur, un grand merci !

Je remercie également mon co-encadrant Abdellatif Essoumhi, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Béni Mellal de m'avoir accordé de son temps et pour sa contribution à la synthèse des échantillons et l'analyse des résultats. Pr. Essoumhi est un expert chimiste et c'est grâce à lui que j'ai pu apprendre la méthodologie de travail et maîtriser plusieurs processus d'élaboration de nanoparticules.

Mes remerciements s'adressent aussi aux :

- Professeur E.K. Hlil de l'Université Grenoble Alpes en France pour les mesures magnétiques et magnétocaloriques et les discussions que nous avons eu ensemble.
- Mme Emo Mélanie de l'institut Jean Lamour, Université de Lorraine pour la qualité de ses mesures structurales et morphologiques effectuées par Microscopie Electronique en Transmission (MET).
- Professeur Hassan Lassri de l'Université Hassan II de Casablanca pour la préparation des échantillons sous forme de rubans et pour son aide pour ce qui est de l'interprétation des résultats magnétiques.

- Les membres de jury qui font l'honneur de bien vouloir évaluer mon travail
 - Professeur Ahmed Liba de l'Université Sultane Moulay Slimane de Béni Mellal.
 - Professeur Adel Bouajaj de l'Université Abdelmalek Saadi de Tanger.
 - Professeur Mustapha Mabrouki de l'Université Sultane Moulay Slimane de Béni Mellal.
 - Professeur Mohamed Sahlaoui de l'Université Sultane Moulay Slimane de Béni Mellal.
 - Professeur Abdelati Razouk de l'Université Sultane Moulay Slimane de Béni Mellal.

- Tous mes collègues du laboratoire Génie Energétique et Matériaux.

Je dédie cette thèse de doctorat... aux plus chères personnes du monde

A la Mémoire de Mon Père Mohammed Tillaoui

Qui nous a quitté trop tôt.

Quoique je dise Papa, quoique je fasse, quoique j'écrive, je ne saurais jamais m'exprimer l'étendue de l'amour et de l'affection que j'ai pour toi.

Ta présence paternelle qui m'a forgée et a fait que je suis la femme que je suis aujourd'hui.

J'espère que du monde qui est sien maintenant, tu apprécies cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de ton âme. Que Dieu te bénisse !

A Ma chère Mère Lalla Khadija

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour que tu aies consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je te remercie Maman pour tout l'amour et le soutien que tu me portes depuis mon enfance.

Que ce travail soit l'exaucement de tes vœux et le fruit de tes innombrables sacrifices. Puisse Dieu t'accorde santé et longue vie.

A Mes chers frères Badr et Hamza

Vous êtes pour moi la source de joie.

Que ce travail soit l'expression d'une fraternité sincère et éternelle, de mon grand amour et de mon attachement indéfectible.

Que Dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de succès et de bonheur.

Que la vie ne puisse jamais nous séparer, ...

Résumé

Notre travail porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux magnéto-caloriques pour des applications dans la réfrigération magnétique. Deux types de matériaux magnéto-caloriques sont étudiés : des matériaux sous forme de poudre $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LNBMO) possédant une structure pérovskite et des alliages amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ sous forme de rubans. L'échantillon LNBMO a été préparé par le processus chimique de coprécipitation et calciné à 1000°C pendant 10h. L'analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX) a confirmé l'existence d'une phase pure de structure rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R\bar{3}c$. La taille des grains a été estimée par la relation de *Debye Scherrer* à 34 nm. Les mesures magnétiques ont été effectuées par un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). En s'appuyant sur ces mesures, nous avons pu déterminer la température de Curie (275K) et évaluer l'effet magnéto-calorique présent dans cet échantillon. Dans le but d'améliorer davantage les propriétés magnéto-caloriques, nous avons dopé notre matériau par l'élément Chrome Cr. Nous avons remarqué une évolution du *RCP* pour l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_3$. Nous avons ensuite élaboré des composites $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$) en faisant varier la concentration x en Zinc (Zn). Cette mixture avait un effet non seulement sur les paramètres magnéto-caloriques à savoir $-\Delta S_m^{\text{max}}$ mais aussi sur la température de Curie qui s'est déplacée vers l'ambiante 290K.

Par ailleurs, les alliages amorphes ont été préparés sous forme de rubans mince par la technique de trempe rapide (trempe sur roue). L'état amorphe de ces alliages a été vérifié par DRX. Les propriétés magnétiques et hyperfines ont été étudiées par spectrométrie Mössbauer. Ensuite, nous avons consacré une partie de ce travail sur l'étude du comportement magnéto-calorique. Enfin, un modèle phénoménologique a été appliqué en se basant sur les résultats magnétiques.

Abstract

Our work concerns the synthesis and characterization of magnetocaloric materials for applications in magnetic refrigeration. Two types of magnetocaloric materials were studied: materials in powder form $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LNBMO) having a perovskite and amorphous alloys $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ in the form of ribbons.

The LNBMO sample was prepared using the chemical process of coprecipitation and calcined at 1000°C for 10h. X-ray diffraction (XRD) structural analysis verified the existence of a pure phase of rhombohedral structure belonging to $R\bar{3}c$ space group. The grain size was estimated at 34 nm by the Debye Scherrer formula. Magnetic measurements were performed by vibrating sample magnetometer (VSM). Based on these measurements we were able to determine the Curie temperature (275K) and assess the magnetocaloric effect present in this sample.

We then developed composites $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 0.6$ and 0.7) by varying the concentration x of Zinc (Zn). This mixture had an effect not only on the magnetocaloric parameters namely $-\Delta S_m^{max}$ but also on the Curie temperature which moved towards ambient 290K.

In order to further improve the magnetocaloric properties, we have doped our material with the element Chromium Cr. We noticed an evolution of RCP for the sample $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_3$. The amorphous alloys were prepared in the form of these ribbons by the rapid quenching technique.

The amorphous state of these alloys has been verified by XRD. The magnetic and hyperfine properties were studied by mean of Mössbauer spectrometry. Then we devoted a part of the study on magnetocaloric behavior. Finally, a phenomenological model was applied based on the magnetic results.

Liste des publications et des communications

Publications

- **S. Tillaoui**, A. El Boubekri, M. Sajieddine, H. Lassri, R. Moubah, A. Essoumhi, E.K. Hlil, M. Sahlaoui, A. Razouk, Magnetic properties and magnetocaloric effect in amorphous FeNiCr(SiB) ribbons, *J. Magn. Magn. Mater.* (2020) 167660 (IF=2,99, Q2).
- **S. Tillaoui**, A. El Boubekri, A. Essoumhi, M. Sajieddine, E.K. Hlil, R. Moubah, M. Sahlaoui, A. Razouk, H. Lassri, Structural, magnetic, magnetocaloric properties and critical behavior of $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ elaborated by co-precipitation process, *J. Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 266 (2021) 115052 (IF=4,05, Q2).
- **S. Tillaoui**, M. Ounacer, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sajieddine, E.K. Hlil, M. Sahlaoui. Effect of Cr substitution on magnetic and magnetocaloric properties for $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, *J. Supercond. Nov. Magn.* 35 (2022) 1657-1667 (IF=1,5, Q3).
- **S. Tillaoui**, A. El Boubekri, A. Essoumhi, E.K. Hlil, M. Sahlaoui, A. Razouk, M. Sajieddine. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ manganites, *Journal of Physics: Conference Series.* (2021) (IF=0,6, Q3).
- A. El Boubekri, **S. Tillaoui**, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, E.K. Hlil, E. Agouriane, A. Razouk, Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ribbons, *J. Magn. Magn. Mater.* 507 (2020) 166819 (IF=2,99, Q2).
- A. El Boubekri, **S. Tillaoui**, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, E. Agouriane, Prediction of magnetocaloric and thermomagnetic properties of amorphous alloy $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{12}\text{Si}_8\text{B}_{12}$, in: 2020 *IEEE 6th Int. Conf. Optim. Appl.* (2020) 1–5.
- A. El Boubekri, **S. Tillaoui**, M. Sahlaoui, H. Lassri, M. Sajieddine, A. Razouk. Mössbauer Studies of rapid cooled amorphous iron alloys in as cast state, *Journal of Physics: Conference Series.* (2021) (IF=0,6, Q3).

Communications:

- **S. Tillaoui**, M. Sajieddine, A. Essoumhi. *Structural and Mössbauer properties of $\text{MnNiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles by co-precipitation process.* International meeting on Nano and Smart Materials for Renewable Energy, 28 et 29 Avril 2016 à la Faculté des sciences Ben Msik Casablanca.
- **S. Tillaoui**, B. Rabi, M. Ounacer, A. Essoumhi, E. Agouriane, M. Sajieddine. *Ferrites spinelles MFe_2O_4 (M.=Fe, MnZn, NiZn) pour la réfrigération magnétique.* Forum international sur les changements climatiques sous le thème « la lutte contre le changement climatique, vecteur de développement économique et social durable et intégré » spécialement en atelier thématique : Energie renouvelable et efficacité énergétique. Octobre 18-19, 2016 à la faculté poly-disciplinaire de Béni Mellal.
- **S. Tillaoui**, A. Essoumhi, A. Razouk, E. Agouriane, M. Sahlaoui, M. Sajieddine. *Synthèse et caractérisation des ferrites spinelles ($\text{Mn}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; A=Ni, Zn) : apport de la spectrométrie*

Mössbauer. 3ème workshop international sous le thème « Chimie Moléculaire, Plantes et Hémisynthèse », 12 mai 2017, Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal, Maroc.

• **S. Tillaoui**, E. Agouriane, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sahlaoui, B. F. O. Costa, M. Sajieddine. *Etude structurale et magnétique des nanoparticules $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$* . 39èmes journées du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer, 18-19 mai 2017, Faculté des Sciences et Techniques, Béni-Mellal, Maroc.

• **S. Tillaoui**, A. Essoumhi, M. Sajieddine, B.F. O. Costa, E. Agouriane, A. Razouk, M. Sahlaoui. *Magnetocaloric behavior in perovskite manganites $Y_{0.8}Fe_{0.2}MnO_3$* . Danish Days on Caloric Materials and Devices, 02-03 octobre 2017, Université Technique de Danemark, Roskilde.

• **S. Tillaoui**, A. Essoumhi, E.K. Hlil, M. Sajieddine. *Magnetocaloric effect in $La_{0.67-x}Nd_xBa_{0.33}MnO_3$ manganite oxides : a magnetic refrigeration*. La Conférence internationale sur les avancées dans les technologies de l'énergie, le génie de l'environnement et la science des matériaux (AETEEMS2018)13 et 14 décembre 2018 à El Jadida, Maroc.

• **S. Tillaoui**, A. El Boubekri, M. Sajieddine, H. Lassri, M. Sahlaoui, E.K. Hlil, A. Essoumhi, A. Boutahar. *Magnetic and magnetocaloric properties of $FeCrSiB$ and $FeNiCrSiB$ ribbons*. 5^{ème} conférence méditerranéenne sur les applications de l'effet Mössbauer et 41^{ème} atelier du groupe francophone de spectroscopie Mössbauer. Du 20 au 23 Mai 2019 à Montpellier, France.

• **S. Tillaoui**, A. El Boubekri, Sajieddine, A. Essoumhi, M B.F.O. Costa. *Grain size-dependent magnetic and magnetocaloric properties in nanosized $YMnO_3$ multiferroic*. Advances on Physics International Online Conference (APIOC). Du 11-12 Avril 2020.

Tables des matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1 : Généralités

I.Introduction.....	4
II. Substances magnétiques.....	4
1. Substance diamagnétique.....	4
2. Substance paramagnétique.....	5
3. Substance ferromagnétique.....	6
4. Substance antiferromagnétique.....	9
5. Substance ferrimagnétique.....	10
III. Manganites à structures pérovskites.....	10
1. Structure cristalline.....	11
2. Structure électronique.....	12
IV. Les couplages magnétiques dans les manganites.....	13
1. Les interactions super-échange.....	13
2. Les interactions double-échange.....	14
V. Intérêt scientifique des alliages amorphes.....	15
VI. Effet magnétocalorique.....	16
1. Historique.....	16
2. Principe.....	17
3. Approche thermodynamique.....	19
4. Application de l'EMC à la production de froid.....	22
5. Matériaux magnétocaloriques.....	22
VII. Conclusion.....	26

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisation

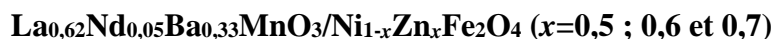
I. Introduction.....	30
II.Synthèse des échantillons.....	30
1. Cas des échantillons sous formes de Poudre.....	30
1.a) Synthèse par coprécipitation.....	31
1.b) Synthèse par sol gel.....	32
2. Cas des Verres métalliques.....	33

2.a) Préparation de l'alliage mère.....	33
2.b) Préparation du ruban par trempe rapide.....	34
III. Techniques de caractérisation.....	35
1. Analyse thermique ATD/ATG.....	35
2. Analyse structurale et morphologique.....	36
2.a) Diffraction des Rayons X.....	36
i) Principe.....	35
ii) Dispositif expérimental.....	37
2.b) Microscopie Electronique en Transmission.....	39
i) Principe.....	39
ii) Dispositif expérimental.....	39
3. Caractérisations magnétiques.....	41
3.a) Spectrométrie Mössbauer en transmission.....	41
i) Absorption nucléaire résonante et effet de recul.....	42
ii) Effet Doppler.....	43
iii) Interactions hyperfines.....	43
iv) Dispositif expérimental.....	46
3.b) Magnétomètre à échantillon vibrant	47
IV. Conclusion.....	49

Chapitre 3 : Etude des propriétés physiques, magnétocalorique et comportement critique dans le manganite $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$

I. Introduction.....	52
II. Elaboration de l'échantillon.....	52
III. Caractérisation structurale.....	52
IV. Caractérisation magnétique.....	57
1. Etude de l'évolution thermique de l'aimantation $M(T)$	57
2. Etude de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$	59
V. Effet magnétocalorique.....	61
VI. Comportement critique.....	65
1. Méthode de tracés d'Arrott Modifiés (MAPS).....	66
2. Méthode de Kouvel Fisher.....	69
VII. Conclusion.....	70

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation magnétique des composites



I. Introduction.....	74
II. Les matériaux Composites.....	74
III. Méthode de synthèse.....	75
IV. Caractérisation structurale.....	75
V. Analyse morphologique.....	77
VI. Propriétés magnétiques.....	79
1. Etude des propriétés magnétiques par spectrométrie Mössbauer.....	79
2. Etude de l'évolution thermique en fonction de l'aimantation $M(T)$	81
3. Etude de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$	83
4. Etude magnéto-calorique.....	85
VII. Conclusion.....	88

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation structurale et magnétique de



I. Introduction.....	91
II. Le chrome comme élément de substitution.....	91
III. Synthèse.....	92
IV. Analyse thermogravimétrique.....	92
V. Caractérisation structurale.....	94
VI. Caractérisations magnétiques.....	98
1. Etude de l'évolution thermique en fonction de l'aimantation $M(T)$	98
2. Etude de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$	100
VII. Effet magnéto-calorique.....	103
VIII. Théorie de Landau, nature de transition et détermination de l'entropie.....	108
IX. Conclusion.....	110

Chapitre 6 : Etude structurale, magnétique et magnétocalorique de l'alliage $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$

I. Introduction.....	116
II. Caractérisation structurale.....	116
III. Caractérisation magnétique.....	117
1. Etude magnétique par spectrométrie Mössbauer.....	117
2. Etude de l'évolution thermique en fonction de l'aimantation $M(T)$	119
3. Etude de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$	120
IV. Théorie de Landau.....	122
V. Effet magnétocalorique.....	123
VI. Modèle phénoménologique.....	127
VII. Conclusion.....	131
Conclusion générale et perspectives.....	134

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1 : Orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique en l'absence d'un champ magnétique (a) et variation thermique de l'inverse de la susceptibilité(b).....	5
Figure 2 : Réseau ferromagnétique à basse température (a) et variation thermique de l'inverse de la susceptibilité d'un matériau ferromagnétique(b).....	6
Figure 3 : Orientation des domaines magnétiques, en l'absence d'un champ magnétique extérieur, dans un monocristal ferromagnétique.....	7
Figure 4 : Courbe de première aimantation $M(H)$	7
Figure 5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.....	8
Figure 6 : Matériau ferromagnétique dur (a) et doux(b).....	9
Figure 7 : Réseau antiferromagnétique (a) et variation de la susceptibilité en fonction de la température(b).....	9
Figure 8 : Réseau ferrimagnétique (a) et variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (b).....	10
Figure 9 : Représentation des deux configurations de la structure pérovskite idéale ABO_3 . Représentation avec l'octaèdre BO_6 placé au centre de la maille(a) et représentation avec un décalage de $(1/2, 1/2, 1/2)$ identique à la première(b).....	11
Figure 10 : Levée de dégénérescence de l'orbitale e_g d'un ion Mn^{3+}	13
Figure 11 : Les règles de <i>Goodenough-Kanamori</i>	14
Figure 12 : Mécanisme du double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion Mn^{3+} vers un ion Mn^{4+} via l'oxygène.....	14
Figure 13 : Principe de l'effet magnétocalorique.....	17
Figure 14 : Transition du 1 ^{er} et du 2 ^{ème} ordre.....	18
Figure 15 : Diagramme de l'entropie totale en fonction de la température pour deux champs magnétiques différents H_1 et H_2 ($H_1 < H_2$).....	21
Figure 16 : Analogie entre un cycle thermomagnétique et un cycle thermodynamique classique.....	23

Chapitre 2

Figure 1 : Etapes suivies et matériels utilisés pour la synthèse de nos poudres par la méthode de coprécipitation.....	31
Figure 2 : Processus de synthèse par voie sol gel.....	32
Figure 3 : Principe de la fusion à arc.....	34
Figure 4 : Schéma de principe de la machine de la trempe ultra rapide.....	35
Figure 5 : Photo prise des rubans produits.....	35
Figure 6 : Appareil ATD /ATG <i>SETARAM Lab Sys Evo</i>	36
Figure 7 : Principe de la diffraction de <i>Bragg</i>	37
Figure 8 : Photo du diffractomètre <i>Burker D8 Advance</i>	38

Figure 9 : Schéma de principe de fonctionnement du MET.....	39
Figure 10 : Photo prise du MET.....	40
Figure 11 : Porte échantillon (a) et grille métallique (b).....	40
Figure 12 : Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer en transmission.....	41
Figure 13 : Schéma de peuplement de l'état excité $I=3/2$ du ^{57}Fe à partir de ^{57}Co instable.....	42
Figure 14 : Absorption nucléaire résonante, avec E_f énergie de l'état fondamental et E_e l'énergie de l'état excité.....	42
Figure 15 : Elargissement thermique des raies d'absorption et d'émission.....	43
Figure 16 : Niveaux d'énergie et déplacement du spectre Mössbauer traduisant le déplacement isomérique DI	44
Figure 17 : Représentation de la séparation quadripolaire.....	45
Figure 18 : Illustration de l'interaction dipolaire magnétique et spectre Mössbauer correspondant pour le ^{57}Fe	46
Figure 19 : Dispositif expérimental du banc de spectrométrie Mössbauer.....	47
Figure 20 : Schéma du magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale et photo prise du magnétomètre BS2.....	48

Chapitre 3

Figure 1 : Organigramme illustrant les différentes étapes de synthèse par coprécipitation.....	53
Figure 2 : Spectres DRX de LNBMO calciné à 900 et à 1000°C.....	55
Figure 3 : Spectre DRX de LNBMO calciné à 1000°C. Spectre expérimental (en rouge), spectre calculées (ligne continue noire) et la différence entre les deux (ligne continue bleue).....	56
Figure 4 : Evolution de l'aimantation en fonction de la température pour LNBMO sous un champ de 50mT.....	58
Figure 5 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique inverse pour l'échantillon LNBMO.....	59
Figure 6 : Isothermes $M(\mu_0H)$ de LNBMO pour différentes températures autour de T_C	60
Figure 7 : Tracés d'Arrott relatifs à l'échantillon LNBMO autour de T_C	61
Figure 8 : Variation d'entropie magnétique en fonction de la température pour LNBMO à des champs magnétiques allant de 1 à 5T.....	62
Figure 9 : Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués.....	64
Figure 10 : Isothermes d'Arrott modifiés de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ pour les quatre modèles : 3D-Ising, champ moyen, 3D-Heisenberg et champ moyen tricritique.....	66
Figure 11 : Pente relative RS appliqués aux quatre modèles.....	67
Figure 12 : Valeurs des exposants critiques β et γ sur la base des équations (9) et (10) de l'échantillon LNBMO.....	68
Figure 13 : Tracés d'Arrott modifiés $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec les exposants critiques ($\beta=0,53$ et $\gamma=1,04$).....	69
Figure 14 : Exposants critiques déduits par l'approche de Kouvel Fisher.....	70

Chapitre 4

Figure 1 : Spectres RX pour les composites $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$) (LZ5, LZ6 et LZ7).....	76
Figure 2a : Image MET typique (a) et analyses EDS (b et c) ainsi que la cartographie X des éléments relatives à l'échantillon LZ6.....	78
Figure 2b : Analyse EDS de LZ6 montrant la superposition des deux pics Ba et Nd.....	79
Figure 3 : Spectres Mössbauer pour $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5$, $0,6$ et $0,7$) (LZ5, LZ6 et LZ7).....	80
Figure 4 : Evolution thermique de l'aimantation pour LZ5, LZ6 et LZ7 sous un champ appliqué de 50mT. L'encart présente dM/dT en fonction de la température.....	82
Figure 5 : Evolution thermique de l'aimantation pour $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$) sous un champ appliqué de 50mT. L'encart représente l'évolution de la température de Curie, T_C , en fonction de la teneur en Zinc (x).....	83
Figure 6 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$ à différentes températures pour LZ5, LZ6 et LZ7.....	84
Figure 7 : Tracés d'Arrott (M^2 en fonction de μ_0H/M) pour les composites $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (LZ5, LZ6 et LZ7).....	85
Figure 8 : Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température ($-\Delta S_m(T)$) sous un champ magnétique appliqué $\mu_0H=1-5\text{T}$	86

Chapitre 5

Figure 1 : Organigramme illustrant les différentes étapes de synthèse par sol gel.....	93
Figure 2 : Courbe ATD/ATG relative à l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	94
Figure 3.a : Spectres DRX enregistrés sur les échantillons $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; $0,10$ et $0,20$).....	95
Figure 3.b : Affinement par méthode <i>Rietveld</i> du spectre DRX relatif à l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_3$	95
Figure 4 : structure cristalline rhomboédrique.....	97
Figure 5 : Evolution thermique de l'aimantation $M(T)$ pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; $0,10$ et $0,20$) sous un champ de 50mT. Evolution de dM/dT en fonction de la température (a) et inverse de la susceptibilité en fonction de la température (b).....	99
Figure 6 : Isothermes $M(\mu_0H)$ relatif à l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; $0,10$ et $0,20$) et ce pour différentes températures de mesures autour de T_C	101
Figure 7 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; $0,10$ et $0,20$) pour $T=220\text{K}$ (à gauche) et évolution de M en fonction de $\frac{1}{\mu_0H}$ de ces échantillons pour la même température.....	102
Figure 8 : Tracés d'Arrott $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; $0,10$ et $0,20$) autour de T_C	103
Figure 9 : Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; $0,10$ et $0,20$).....	104

Figure 10 : Variation de l'entropie magnétique en fonction du champ appliqué pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$) à T_C	107
Figure 11 : Dépendance en température des coefficients de Landau pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	109
Figure 12 : Variation d'entropie magnétique expérimentale et simulée par la théorie de Landau pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	110

Chapitre 6

Figure 1 : Spectre RX pour les alliages amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).....	116
Figure 2 : Spectres Mössbauer, mesurés à 300K, pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25) (a) et évolution $P(H_{hyp})$ (b).....	118
Figure 3 : Evolution thermique de l'aimantation $M(T)$ pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25) sous un champ appliqué $\mu_0H=50\text{mT}$ et évolution de dM/dT en fonction de la température(a) ainsi que l'ajustement de $M(T)$ par la loi de <i>Curie-Weiss</i> (b).....	120
Figure 4 : Courbes isothermiques d'aimantation à différentes températures pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).....	121
Figure 5 : Tracés d'Arrott (M^2 en fonction de μ_0H/M) pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).....	122
Figure 6 : Les facteurs de Landau calculés a , b et c	123
Figure 7 : Variation thermique de l'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) en fonction de la température dans l'intervalle de champ magnétique appliqué $\mu_0H = [1-5\text{T}]$ pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).....	125
Figure 8 : Simulation de l'aimantation et la variation d'entropie magnétique en fonction de la température sous un champ magnétique $\mu_0H=1\text{T}$ pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).....	130

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1 : Propriétés magnétocaloriques de quelques manganites.....	25
---	-----------

Chapitre 2

Tableau 1 : Caractéristiques des Magnétomètre BS1 et BS2.....	49
--	-----------

Chapitre 3

Tableau 1 : Positions des pics en 2θ ainsi que les plans hkl correspondants, déduits du logiciel X'Pert HighScore Plus, pour l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	54
Tableau 2 : Paramètres structuraux de l'échantillon LNBMO obtenus par l'affinement Rietveld.....	57
Tableau 3 : Valeurs obtenues de $-\Delta S_m^{max}$ et du <i>RCP</i> pour notre échantillon et comparaison avec le Gd et d'autres manganites tirées de la littérature.....	63

Chapitre 4

Tableau 1 : Paramètres de maille pour les phases $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ dans les composites $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5 ; 0,6$ et $0,7$).....	77
Tableau 2 : Paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres Mössbauer de la figure 3....	81
Tableau 3 : Paramètres magnétocaloriques de nos échantillons comparés à d'autres dans la littérature.....	87

Chapitre 5

Tableau 1 : Résultats issus d'affinement de $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$).....	96
Tableau 2 : Température de Curie-Weiss θ_p , constante de Curie-Weiss, moment effectif expérimental μ_{eff}^{exp} et calculé μ_{eff}	100
Tableau 3 : Comparaison des paramètres magnétocaloriques de nos échantillons avec d'autres dans la littérature.....	106

Chapitre 6

Tableau 1 : Comparaison des paramètres magnétocaloriques ($-\Delta S_m^{max}$ et <i>RCP</i>) avec d'autres matériaux déduits de la littérature.....	127
--	------------

Introduction générale

Le froid constitue un prérequis nécessaire à l'économie et à la société moderne pour l'alimentation, la santé et le confort. Il est au cœur des grandes applications dans plusieurs domaines tels que la climatisation automobile et de bâtiment, la réfrigération industrielle ou domestique, la conservation agroalimentaire, médicale et de produits chimiques, la liquéfaction de gaz (hydrogène, azote, hélium) ou plus encore le refroidissement des systèmes portables (appareils électroniques, médicales), etc. Sa production s'appuie notamment sur des techniques classiques de compression et de détente de gaz comme les chlorofluorocarbones (CFC), les hydrofluorocarbones (HFC) et les hydrochlorofluorocarbones (HCFC). Ces gaz contribuent malheureusement à l'effet de serre et donc au réchauffement climatique. Le double problème que posent les fluides frigorigènes est la consommation d'énergie (jusqu'à 15% de l'énergie consommée pour la production du froid dans les pays industrialisés) se heurte en effet à une perspective de développement durable et de rationalisation de l'utilisation d'énergie.

Le monde est de plus en plus sensibilisé du rôle crucial de l'énergie renouvelable et l'efficacité énergétique dans la lutte contre le réchauffement climatique. Les pays doivent préserver leurs acquis et intensifier leurs efforts en faveur de l'accès à une énergie abordable, fiable et durable. Cela crée, donc, un enjeu fort pour la recherche de technologies innovantes conciliant les exigences d'efficacité et de minimisation des impacts sur l'environnement des chaînes de froid. Une technologie verte a été développée comme solution alternative à la réfrigération conventionnelle est la réfrigération magnétique autour de la température ambiante.

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique ; une propriété intrinsèque de certains matériaux magnétiques qui se traduit par un changement de leur état thermique (chaud/froid) lors de la variation de leur état magnétique (aimanté/désaimanté) sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Ce champ peut être produit par des électroaimants, des bobines supraconductrices ou des aimants permanents.

La réfrigération magnétique est donc une technologie prometteuse à fort potentiel sur les économies d'énergie ainsi que la protection de l'environnement en mettant en œuvre uniquement des matériaux magnétiques et des fluides caloporteurs comme l'eau ou l'air. Plus ahurissant, cette technologie présente l'avantage d'avoir une grande efficacité thermodynamique. En effet, avec l'effet magnétocalorique, les efficacités peuvent atteindre 60%, voire plus, de l'efficacité limite de Carnot alors qu'elles ne dépassent pas 40% dans les meilleurs systèmes thermodynamiques conventionnels. Le coefficient de performance

traduisant le rendement énergétique (puissance froide/ puissance fournie) est théoriquement de 10 alors qu'il vaut 5 et 0,5 pour un cycle thermodynamique classique et une cellule à effet Peltier. D'autres avantages s'ajoutent aux précédents comme la possibilité de réaliser des systèmes compacts, le matériau étant solide et non gazeux, l'absence de bruit et de vibration grâce à l'absence de compresseur et un réglage aisé de la puissance ou des températures des sources froide et chaude.

Le défi des chercheurs est d'arriver à faire de la réfrigération magnétique une technologie concurrentielle à la technologie classique. Ceci porte sur de nombreux domaines : sur des aspects fondamentaux de ce couplage entre des phénomènes magnétiques et thermiques, sur la recherche, l'élaboration, la caractérisation et l'optimisation de matériaux actifs possédant les propriétés adéquates et les exploiter au mieux dans une machine de réfrigération par des cycles thermodynamiques spécifiques et enfin sur la façon de produire un champ magnétique ainsi que sa variation adaptée et l'optimisation générale des dispositifs.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude des propriétés physiques de nouveaux matériaux magnétocaloriques en vue de leur application dans le domaine de la réfrigération magnétique. Le manuscrit se compose comme suit :

Dans le chapitre 1, nous présentons des généralités sur le magnétisme et une description de la structure cristalline des manganites ainsi que les différents paramètres agissant sur les propriétés physiques de ces composés. Par la suite, nous présentons une définition de l'effet magnétocalorique et une analogie entre la réfrigération traditionnelle et magnétique.

Le deuxième chapitre est réservé à la description des différentes méthodes expérimentales et les techniques d'analyses utilisées dans notre travail.

Dans le chapitre 3, nous avons réalisé une étude des propriétés physiques des composites $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5 ; 0,6$ et $0,7$).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'effet du dopage par du Cr sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude des propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques ainsi que le comportement critique du manganite $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$.

Dans le dernier chapitre, nous étudions les propriétés structurales et magnétiques des rubans $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25). Nous appliquons par la suite un modèle phénoménologique pour reproduire les résultats expérimentaux.

Chapitre 1 : Généralités

I. Introduction

La réfrigération magnétique, une technologie verte et efficace, est considérée comme une solution alternative à la technologie de refroidissement conventionnel basée sur la compression et la détente du gaz. Elle s'appuie sur l'effet magnéto-calorique (*EMC*) qui se traduit par la variation de la température d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique variable. Des recherches considérables et multiples ont été réalisées pour le développement des matériaux à effet magnéto-calorique destinés pour des applications dans le domaine de la réfrigération magnétique. Dans ce chapitre, nous rappelons des notions sur les comportements magnétiques rencontrés dans les matériaux magnétiques et l'intérêt scientifique des alliages amorphes. Nous décrivons ainsi la structure cristalline des manganites. Nous présentons par la suite la définition de l'effet magnéto-calorique (*EMC*), le principe de la réfrigération magnétique et les différents critères permettant l'élaboration de nouveaux matériaux plus performants.

II. Substances magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux découlent directement des atomes et de la nature des interactions qui prennent naissance au sein de sa structure cristallographique [1]. Lorsqu'on applique un champ magnétique H à un matériau, celui-ci agit sur les moments magnétiques des atomes dont l'origine principale pour un atome libre est le spin de l'électron. Selon le type d'atome et le type des interactions existantes entre leurs moments, on assiste à des comportements magnétiques différents des matériaux. Ainsi, le paramètre qui permet de classer les matériaux suivant leurs comportements magnétiques est la susceptibilité magnétique, χ , définie par :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1)$$

Où M est l'aimantation.

1. Substance diamagnétique

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur à un matériau diamagnétique, les charges électriques tendent à protéger l'intérieur du matériau. En effet, sous l'influence de ce champ, les charges se déplacent pour produire un courant qui à son tour va produire un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance. Néanmoins, ce phénomène demeure réversible puisque quand le champ extérieur disparaît, l'action disparaît.

Dans ce cas, la susceptibilité magnétique est négative et caractérisée par sa grandeur très faible en valeur absolue. Le diamagnétisme est l'une des nombreuses manifestations du magnétisme et c'est une caractéristique des atomes de gaz rares.

Il est aussi observé dans plusieurs composés dont les ions possèdent des couches électroniques saturées, comme par exemples le cuivre, le zinc, ...

2. Substance paramagnétique

Le paramagnétisme se rencontre dans les substances ayant un moment magnétique permanent. Ces moments n'interagissent pas entre eux car les distances interatomiques ou intermoléculaires sont suffisamment importantes pour que les moments n'exercent aucune interaction mutuelle. En l'absence d'un champ extérieur, ils ne sont soumis qu'à l'agitation thermique et l'aimantation globale est nulle. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît ($\chi > 0$ et faible mais ~ 10 à 1000 fois plus grande que pour les matériaux diamagnétiques). Toutefois, cette aimantation possède une valeur très faible car sous l'effet de l'agitation thermique les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire : l'agitation thermique gêne l'orientation des moments magnétiques suivant le champ appliqué. La susceptibilité diminue en fonction de la température selon la loi de *Curie*, soit :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2)$$

Où C est la constante de *Curie*, c'est-à-dire qu'elle est inversement proportionnelle à la température T [2]. Le paramagnétisme est souvent observé dans les métaux ou des composés ayant une couche électronique partiellement remplie comme les éléments de transition (exemple le Mn), les terres rares (exemple le Gd).

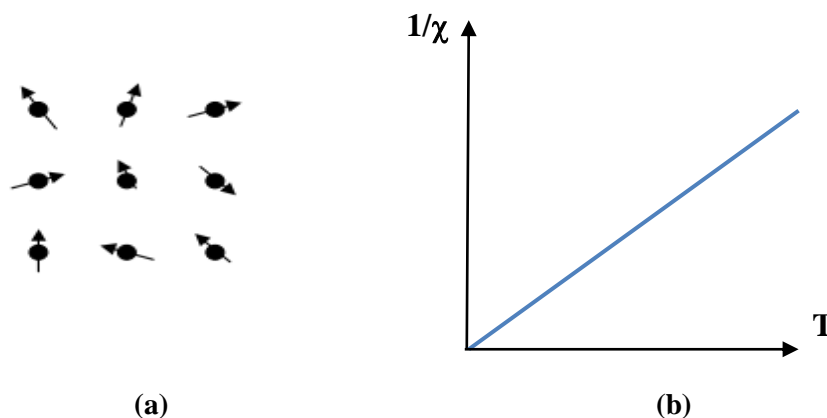


Figure 1 : Orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique en l'absence d'un champ magnétique (a) et variation thermique de l'inverse de la susceptibilité(b).

3. Substance ferromagnétique

Une substance est dite ferromagnétique, si même en l'absence d'un champ extérieur, elle possède un moment magnétique macroscopique c'est à dire une aimantation. L'existence de cette aimantation qualifiée de spontanée a pour origine le couplage entre les spins localisés sur différents sites du réseau solide. Ainsi, l'état ferromagnétique se traduit par l'alignement de tous les spins dans une même direction. A une température relativement élevée, l'agitation thermique conduit à une susceptibilité semblable à celle d'une substance paramagnétique [3], qui suit la loi de *Curie-Weiss*, soit

$$\chi = \frac{c}{T-T_C} \quad (3)$$

où T_C est la température de *Curie*.

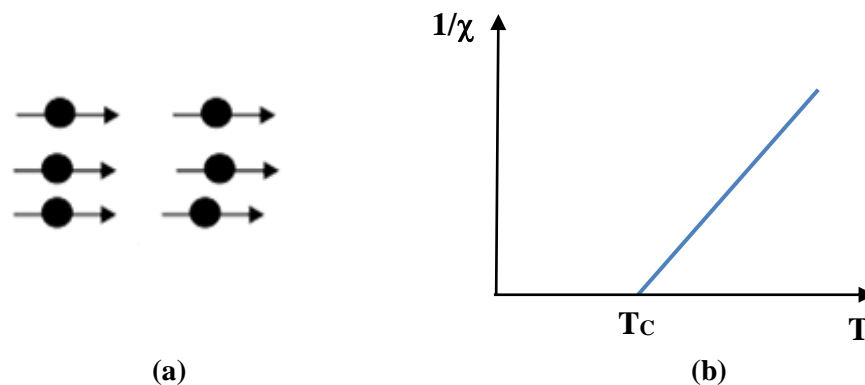


Figure 2 : Réseau ferromagnétique à basse température (a) et variation thermique de l'inverse de la susceptibilité d'un matériau ferromagnétique(b).

Par ailleurs, les matériaux ferromagnétiques, tel que le fer, ne sont pas toujours spontanément aimantés. Ceci s'explique par le fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques appelés domaines de *Weiss*. Chaque domaine, comportant ainsi un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à un autre, la direction des moments, c'est-à-dire l'aimantation locale, varie de sorte à ce que le moment magnétique total du matériau est nul. L'interface entre deux domaines voisins est appelée « parois de *Bloch* » à travers laquelle l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'une orientation à l'autre. Cette structure dite "structure en domaine" prend spontanément naissance pour abaisser l'énergie magnétique totale du solide. La figure 3 représente une illustration des domaines de *Weiss* séparés par des parois. La largeur des parois s'étend de quelques *nm* à la centaine de *nm*.

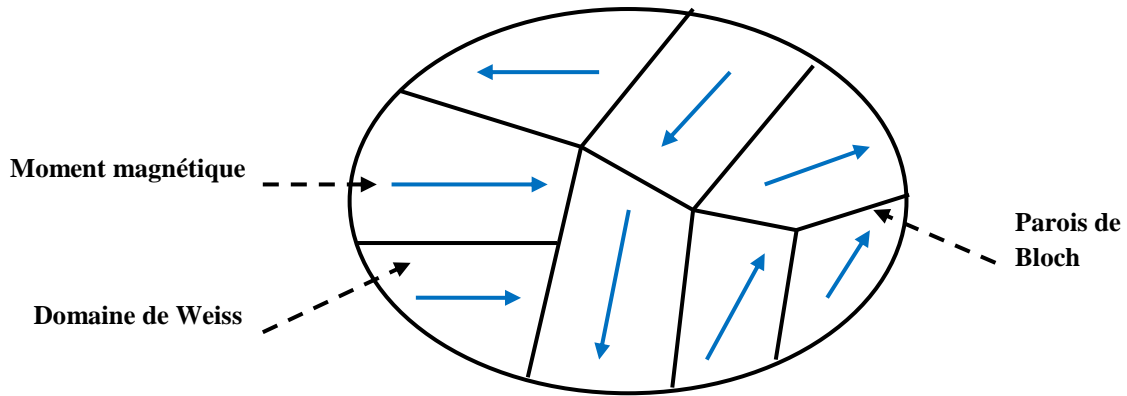


Figure 3 : Orientation des domaines magnétiques, en l'absence d'un champ magnétique extérieur, dans un monocristal ferromagnétique.

L'application d'un champ magnétique extérieur favorise le déplacement des parois de Bloch. De ce fait, on assiste à un grandissement des domaines énergétiquement favorisés alors que d'autres disparaissent. Il en résulte une variation de l'aimantation appelée courbe de première aimantation. Dans un premier temps, M est proportionnel à H , c'est la zone linéaire. Dans un deuxième temps, M n'est plus proportionnelle à H et c'est ce qu'on appelle la zone de saturation (Figure 4).

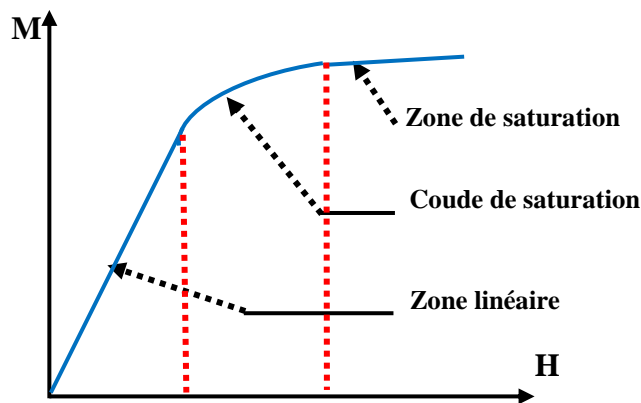


Figure 4 : Courbe de première aimantation $M(H)$.

Il est à souligner que le comportement magnétique d'un matériau est illustré en appliquant un champ magnétique extérieur qui augmente graduellement jusqu'à une valeur maximale puis diminue jusqu'à la valeur nulle. Ainsi, pour les matériaux ferromagnétiques, une fois la saturation est atteinte (alignement de tous les moments magnétiques dans la direction du champ appliqué) et lorsqu'on annule le champ appliqué, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ comme le montre la figure 5.

Cette figure représente l'évolution de l'aimantation mesurée lors de la variation du champ magnétique appliqué entre $-H_{max}$ et $+H_{max}$.

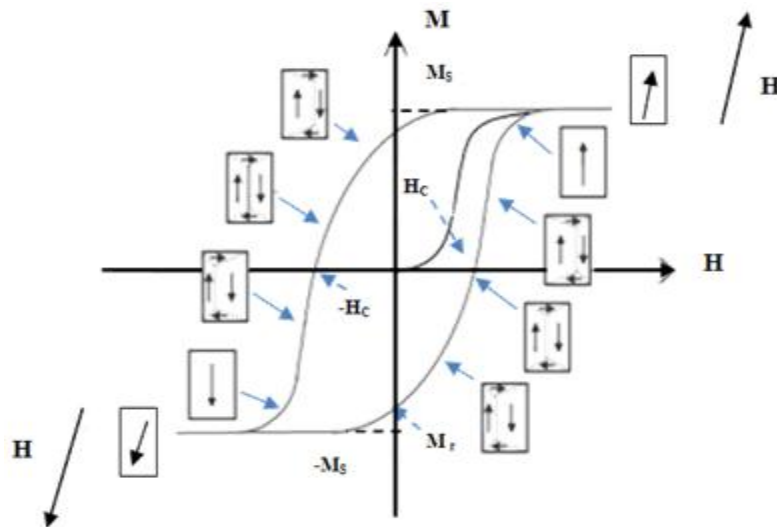


Figure 5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Le matériau garde ainsi une certaine aimantation dite aimantation rémanente (M_r). L'origine de cette aimantation s'explique par le fait que les domaines qui constituent le matériau ne suivent pas un comportement réversible. Par conséquent, pour réduire à zéro l'aimantation du matériau, il faut appliquer un champ en direction opposée au premier champ ; la valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule et appelée champ coercitif (H_c). Par ailleurs, en augmentant la valeur du champ magnétique dans la direction négative, on atteint de nouveau la saturation, mais dans l'autre sens. Si la direction du champ est inversée, le chemin de l'aimantation est fermé. La courbe ainsi obtenue s'appelle cycle d'hystérésis.

En fin, la forte aimantation, la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis font l'essor technologique des substances ferromagnétiques.

Les matériaux ferromagnétiques sont principalement classés en deux grandes familles ; les matériaux ferromagnétiques doux et les matériaux ferromagnétiques durs.

✓ Matériaux doux : ils se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit (Figure 6.b) et peuvent être aimantés ou désaimantés facilement. La surface du cycle est faible et le champ coercitif ne dépasse pas les 120Oe. Ces matériaux sont utilisés dans les circuits magnétiques pour les transformateurs ou pour la réalisation des pièces de blindage magnétique [4].

✓ Matériaux durs : ils se caractérisent par un cycle d'hystérésis large (Figure 6.a) et l'aimantation croît lentement avec le champ appliqué. Ils possèdent un grand champ coercitif (supérieur à 1250e). Nous citons à titre d'exemple les ferrites durs et les aimants à base de terres rares [5].

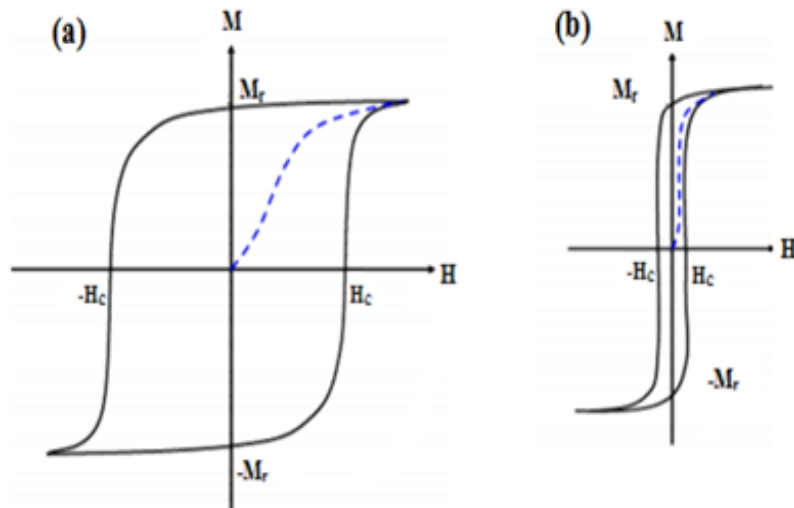


Figure 6 : Matériau ferromagnétique dur (a) et doux(b).

4. Substance antiferromagnétique

Dans ce type de matériaux, les atomes ont un moment magnétique permanent. Cependant les moments se couplent antiparallèlement, ce qui donne en l'absence d'un champ magnétique appliqué une aimantation globale nulle. L'augmentation de la température favorise l'aimantation en fragilisant le couplage entre les moments magnétiques. Ceci se traduit par une décroissance de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température [6]. A partir d'une certaine température dite de Néel (T_N), l'agitation thermique annule le couplage entre les moments, d'où un comportement paramagnétique de ce matériau à partir de cette température. Pour ce type de matériaux, la susceptibilité est faible et positive, et s'écrit selon la théorie de Néel :

$$\chi = \frac{c}{T+T_N} \quad (4)$$

Où T_N représente la température d'ordre-désordre appelée température de Néel.

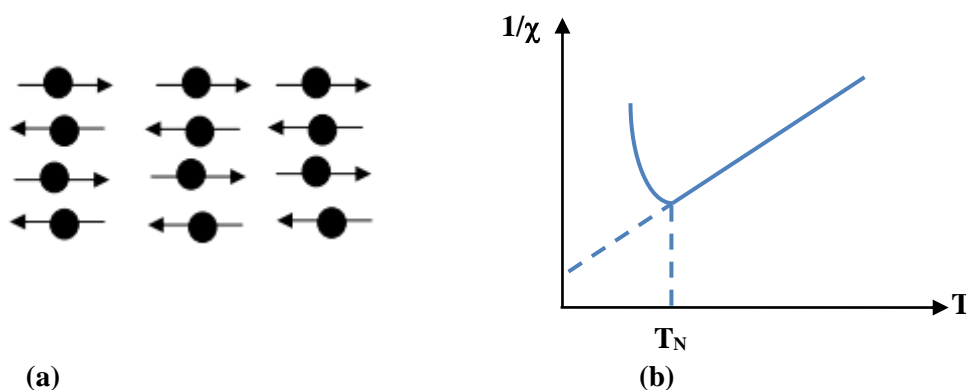


Figure 7 : Réseau antiferromagnétique (a) et variation de la susceptibilité en fonction de la température(b).

5. Substance ferrimagnétique

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes qui sont les ferrites. La structure cristalline de ces matériaux est composée de deux structures de sous-réseaux *A* et *B* ayant des moments respectifs m_A et m_B de modules différents et avec des orientations antiparallèles. Le fort couplage antiferromagnétique existant entre les deux sites *A* et *B* provoque une aimantation spontanée M_S . Cette aimantation existe même en l'absence d'un champ magnétique appliqué et varie en fonction de la température T . A la température de *Curie*, un matériau ferrimagnétique perd son aimantation spontanée et devient progressivement paramagnétique.

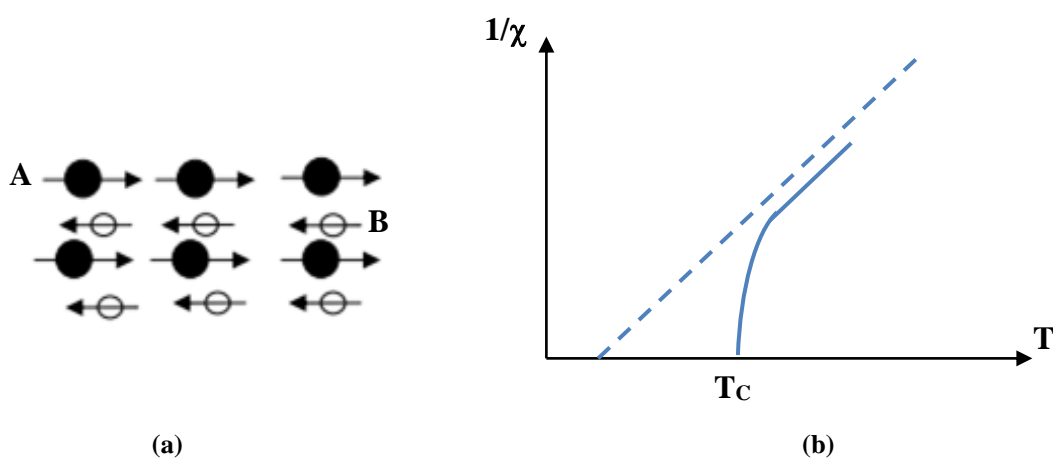


Figure 8 : Réseau ferrimagnétique (a) et variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (b).

III. Manganites à structure pérovskite

Les pérovskites présentent un véritable coffre au trésor. Ils sont des substances fonctionnelles aux caractéristiques sur mesure [7,8]. En effet, ces matériaux possèdent une grande aptitude à encaisser de forts effets de non-stœchiométrie permettant de moduler dans des limites très larges leurs propriétés électroniques, magnétiques et voire magnétocaloriques. Plus encore et selon la composition chimique et la structure cristallographique, les matériaux à structures pérovskites peuvent devenir des supraconducteurs avec des températures relativement élevées. En conséquence, ces pérovskites ouvrent le champ à de nombreuses applications dans plusieurs domaines à savoir l'électronique (mémoires, condensateurs, ...) [9], les cellules photovoltaïques [10], les piles à combustibles [11] sans oublier bien sûr leur application dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Les manganites à structure pérovskite adoptent pour formulation générale $ABMnO_3$ où *A* est un cation terre rare trivalent (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , ...) et *B* est un alcalino-terreux divalent (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , ...) [12].

1. Structure cristalline

La pérovskite idéale (ABO_3) est de symétrie cubique dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ relative à la pérovskite minérale $CaTiO_3$. En effet, le cation B se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, alors que le cation A, se trouve au centre de polyèdres de 12 oxygènes et reliés entre eux par des faces carrées. Suivant le choix de l'origine, on distingue deux façons pour décrire la structure (Figure 9) ; la première illustre un cube dont les cations A occupent les sommets et au centre un octaèdre BO_6 avec les oxygènes aux milieux des faces. Pour le deuxième arrangement, l'origine est déplacée d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$ ce qui amène à un arrangement cubique d'octaèdre BO_6 liés par les sommets, ayant le cation A au centre du cube et les atomes d'oxygène placés au milieu des arêtes. Néanmoins, cette structure idéale présente souvent des déformations qui ont un effet sur les propriétés physiques du matériau. Ces déformations sont dues soit à la variation de la taille des cations entraînant une distorsion de la maille et une rotation des octaèdres, soit par des phénomènes d'ordre électronique tel que l'effet *Jahn-Teller*.

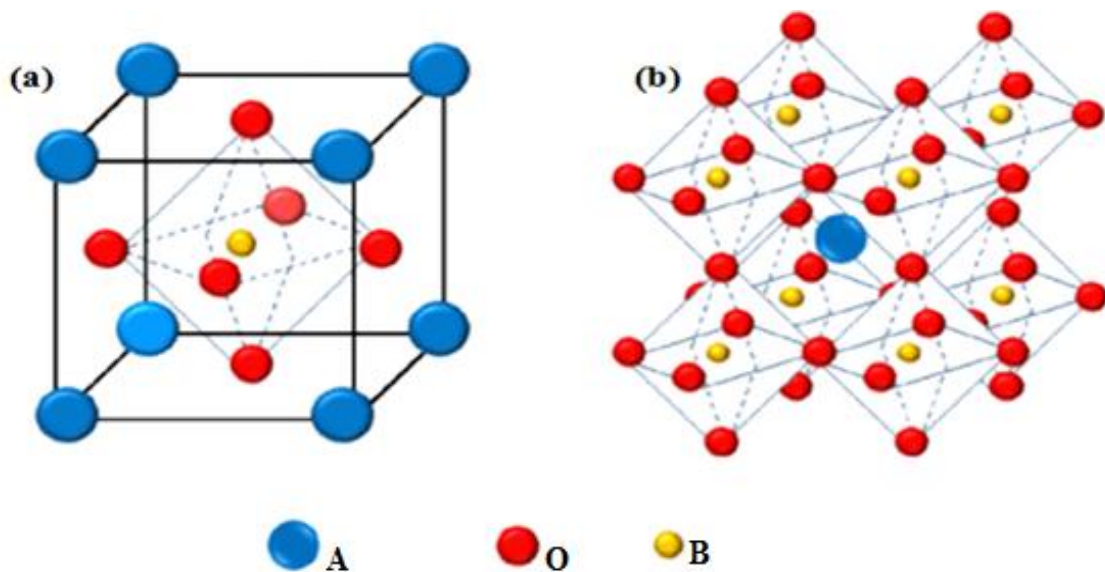


Figure 9 : Représentation des deux configurations de la structure pérovskite idéale ABO_3 . Représentation avec l'octaèdre BO_6 placé au centre de la maille (a) et représentation avec un décalage de $(1/2, 1/2, 1/2)$ identique à la première (b).

La structure pérovskite devient souvent alors rhomboédrique et orthorhombique. Il existe cependant d'autres symétries à savoir les symétries quadratiques, monoclinique, ... mais elles sont rarement fréquentées. Dans notre travail, nous nous intéresserons à la famille des manganites cristallisant dans la structure rhomboédrique et à base de $LaBaMnO_3$.

L'étude de la stabilité de ces structures a mis en évidence un critère appelé facteur de tolérance de *Goldschmidt* et est noté t , défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5)$$

Avec r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques associés aux cations A , B et à l'oxygène O .

Pour un empilement parfait de sphères, ce facteur est égal à 1, il s'écarte de 1 lorsque les ions sont trop gros ou trop petits pour réaliser un empilement parfait. Pour $t < 1$, la symétrie est rhomboédrique ($R\bar{3}c$) comme il est le cas pour $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ qui résulte d'une inclinaison des octaèdres selon la direction [111]. Pour $t \ll 1$, on observe une structure orthorhombique ($Pnma$), type GdFeO_3 . Lorsque le rayon du cation A est très élevé, t devient supérieur à l'unité ($t > 1$), la structure évolue vers une symétrie hexagonale.

En plus des déformations structurales liées à des aspects stériques, les distorsions dans les pérovskites peuvent être aussi liées à des instabilités électroniques. Pour les manganites, l'ion Mn^{3+} est un ion de type *Jahn-Teller*. Pour expliquer l'effet *Jahn-Teller*, il s'est avéré nécessaire de décrire la structure électronique des manganites à valence mixte.

2. Structure électronique

Les manganites possèdent un cation Mn entouré d'un octaèdre d'oxygène pouvant être dans un état de valence Mn^{3+} ou Mn^{4+} . L'ion manganèse trivalent Mn^{3+} possède quatre électrons $3d$, donc une configuration électronique $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{1\uparrow}$ de spin $S=2$, l'ion manganèse quadrivalent Mn^{4+} est $3d^3$ de configuration électronique $t_{2g}^{3\uparrow}$ et de spin $S=3/2$.

L'énoncé du théorème *Jahn-Teller* stipule que "toute configuration moléculaire non linéaire est instable pour un état électronique ayant une dégénérescence orbitale" [13]. Par conséquent, la présence de certains ions comme Mn^{3+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , caractérisés par une configuration électronique particulière, dans un environnement moléculaire non linéaire permet à l'effet *Jahn-Teller* de se manifester. Dans le cas de l'ion Mn^{3+} et à cause de la présence d'un électron (*nombre impair*) sur le niveau e_g doublement dégénéré, la structure cristalline peut subir une déformation de type *Jahn-Teller*.

Cette déformation se traduit par une distorsion des octaèdres MnO_6 . Cette loi n'est valable que si et seulement si le nombre d'électrons sur ce niveau dégénéré est impair (Figure 10).

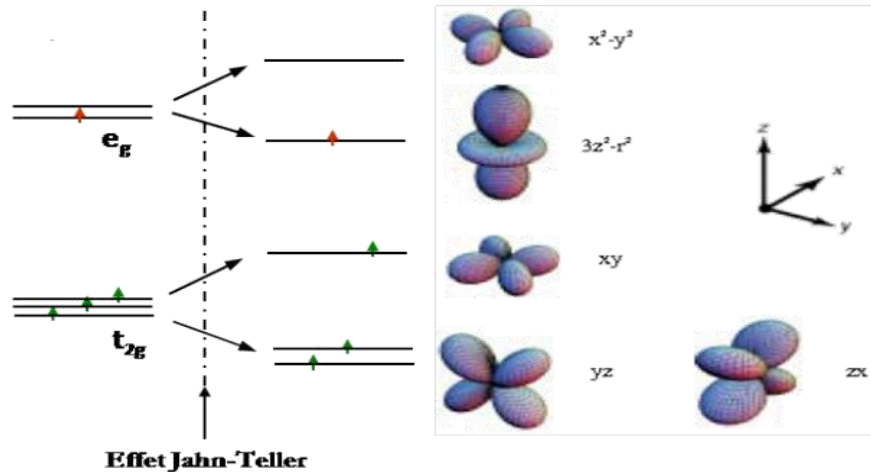


Figure 10 : Levée de dégénérescence de l'orbitale e_g d'un ion Mn^{3+} .

IV. Les couplages magnétiques dans les manganites

1. Les interactions super-échange

Le mécanisme de super-échange a été proposé pour la première fois par *Hendrik-Kramers* en 1934 [14] et rediscuté par la suite par *Anderson* [15]. Dans la structure pérovskite, les ions manganèse sont les seuls porteurs du moment magnétique, ils sont relativement éloignés les uns des autres. Le couplage magnétique s'effectue par l'intermédiaire d'ion non magnétique d'oxygène, qui se trouve entre chaque couple d'ions manganèse.

L'interaction super-échange est une interaction qui peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique, l'observation de nombreux composés a conduit à des règles de *Goodenough-Kanamori* comme présentés dans la figure 11. Ces règles permettent de déterminer le type de couplage entre deux ions Mn en fonction des configurations orbitales des électrons e_g localisés. Dans le cas où les électrons localisés sur deux sites Mn voisins occupent deux orbitales e_g qui pointent l'une vers l'autre, le couplage sera antiferromagnétique (AF) et fort (cas 1). Par contre dans le cas où deux orbitales e_g vides pointent l'une vers l'autre, le couplage sera aussi AF mais faible (cas 2). Enfin, si l'échange est dû au recouvrement entre une orbitale occupée et une orbitale vide, l'interaction résultante est Ferromagnétique (F) et faible (cas 3) [16].

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

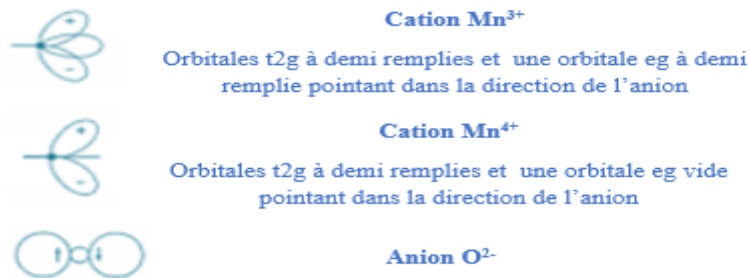


Figure 11 : Les règles de *Goodenough-Kanamori*.

2. Les interactions double-échange

Le couplage double échange a été introduit par *Zener* en 1951, pour expliquer le ferromagnétisme induit par l'introduction des ions Mn⁴⁺ dans les pérovskites manganites [17]. L'interaction double échange est une interaction ferromagnétique qui existe entre des ions de valences différentes, par exemple entre l'ion Mn⁴⁺ et l'ion Mn³⁺. L'interaction double échange permet au système de gagner de l'énergie en délocalisant l'électron e_g↑ de l'ion Mn³⁺ sur les deux ions Mn, par rapport à une configuration où l'ion Mn³⁺ garde son électron e_g↑.

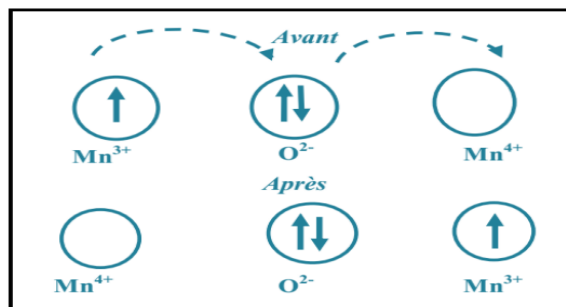


Figure 12 : Mécanisme du double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion Mn³⁺ vers un ion Mn⁴⁺ via l'oxygène.

Le saut est facilité si les moments magnétiques des manganèses voisins sont alignés car le saut peut se faire sans émission d'excitations magnétiques (Figure 12).

V. Intérêt scientifique des alliages amorphes :

Un alliage métallique amorphe, appelé aussi « verre métallique » est un alliage intermétallique solide doté d'une structure amorphe (désordonnée) plutôt que cristalline. La combinaison d'un état métallique et d'une structure amorphe, confère à ce type de matériau une association unique de propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et de résistance à la corrosion avec une possibilité de mise en forme directe depuis l'état liquide. Ces matériaux peuvent être obtenus par refroidissement très rapide depuis l'état fondu de l'alliage c'est ce qu'on appelle « melt-spinning » ou trempe sur roue. Cette méthode sera décrite en détail dans le deuxième chapitre. Le caractère métallique de ces alliages avec l'absence d'ordre à longue distance dans les verres métalliques donne des propriétés exceptionnelles différentes de leurs homologues cristallins. Cette originalité a initié un grand nombre de recherches et a laissé présager des applications nouvelles.

Les verres métalliques sont exploités pour la fabrication de transformateurs, d'aimants doux, de têtes de lecture pour disques magnétiques, ou d'antivols, car ils présentent des champs coercitifs faibles [18,19], des perméabilités fortes, et globalement, de faibles pertes énergétiques durant le cycle aimantation/désaimantation.

Par ailleurs, leur aspect brillant et leur bonne dureté en font d'excellents matériaux pour la fabrication de miroirs de projecteur, ou « d'objets-bijoux » qui nécessitent une bonne qualité de surface. Nous citerons par exemple leur utilisation dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB.

A titre d'exemples, nous pouvons citer l'utilisation de ces derniers dans la fabrication de clubs de golf, de raquettes de tennis, de battes de baseball, mais aussi de ressorts pour des pistons de soupapes utilisés dans l'industrie automobile. Il est important dans ce type d'applications que le matériau puisse emmagasiner et restituer un maximum d'énergie élastique dans un volume minimal. Un matériau est considéré comme performant si son rapport σ_{LE}^2/E est grand (avec σ_{LE} la limite d'élasticité et E le module d'Young). Dans le cas des verres métalliques, le rapport σ_{LE}^2/E est plus grand que pour les autres matériaux existants comme l'aluminium, l'acier et le titane [20-23].

Comme nous le voyons à travers ces exemples, les verres métalliques sont déjà présents dans de nombreux domaines d'applications. Nous avons toutefois dans ce travail de thèse identifié une application pour laquelle les verres métalliques sont des candidats potentiels : la réfrigération magnétique.

VI. Effet magnétocalorique

La réfrigération magnétique s'appuie sur un phénomène physique appelé effet magnétocalorique (*EMC*). Cet effet est maximal autour de la température de *Curie*, T_C , et peut être exploité pour réaliser un cycle thermomagnétique équivalent au cycle thermodynamique classique de compression et de détente de gaz. Dans ce chapitre, nous décrivons l'histoire et le principe de l'*EMC* en considérant une approche thermodynamique. Cette technologie sera décrite en détail ainsi que son analogie avec les systèmes de réfrigérations conventionnelles. Bien évidemment, une partie sera consacrée à l'étude des matériaux susceptibles d'être utilisés comme matériaux actifs dans un système de réfrigération magnétique.

1. Historique

L'*EMC* a été mis en évidence par *Warburg* en 1881[24], qui a observé dans un échantillon de fer une élévation suivie d'une chute de température quand il est introduit puis retiré d'un endroit où règne un champ magnétique. Néanmoins, c'est seulement en 1918 que *Weiss* et *Piccard* [25] ont présenté une explication théorique à l'académie des Sciences de Paris en se basant sur une approche thermodynamique et l'ont octroyé le nom d'effet magnétocalorique. En 1926-1927, le physicien *Peter Debye* [26] et le chimiste *William Giauque* [27] suggèrent l'utilisation de l'*EMC* dans des procédés permettant d'atteindre les basses températures par un processus appelé aimantation/désaimantation adiabatique. En 1933, *W.F. Giauque* et *P.D. McDougall* ont démontré expérimentalement ce mécanisme en créant le premier prototype à partir d'un sel paramagnétique de $Gd_2(SO_4)_3$ utilisant un champ magnétique de 0,8T et permettant de passer de 3,4 à 0,53K [28,29].

Grâce à ces recherches, *W.F. Giauque* a reçu le prix Nobel en chimie en 1949 pour ces contributions dans le domaine de chimie thermodynamique et en particulier à propos du comportement des substances à des températures extrêmement basses.

“The adiabatic demagnetization method of producing low temperatures was an unexpected by-product of our interest in the third law of thermodynamics. [...]. By means of appropriate thermodynamic equations it was possible to calculate the change of entropy when a magnetic field is applied. I was greatly surprised to find, that the application of a magnetic field removes a large amount of entropy from this substance, at a temperature so low that it had been thought that there was practically no entropy left to remove.” Discours de réception du prix Nobel de Chimie par William Giauque.

2. Principe

L'EMC est une propriété intrinsèque de certains matériaux magnétiques qui se traduit par le changement de la température du matériau et ce sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Il est le résultat de la variation de l'entropie magnétique provenant du couplage entre les moments magnétiques et le champ magnétique extérieur.

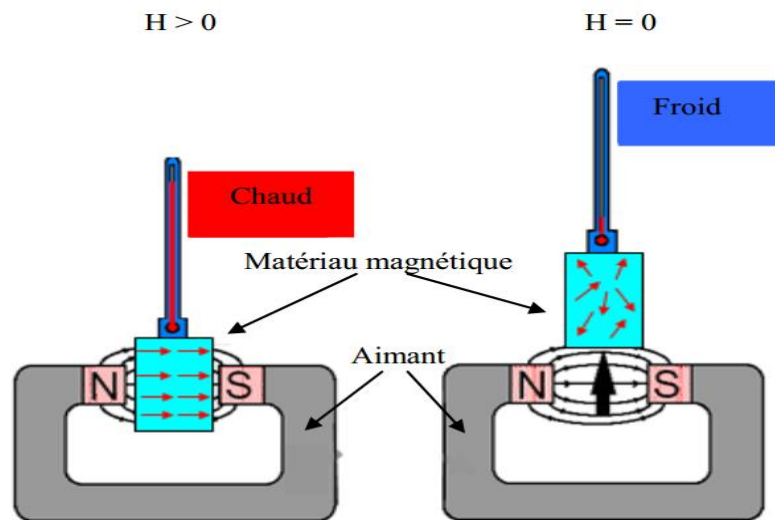


Figure 13 : Principe de l'effet magnéto-calorique.

L'entropie spécifique S , qui est une fonction de la température T et de l'induction B dans un matériau magnéto-calorique, est une combinaison de l'entropie magnétique S_m et de l'entropie du réseau S_r : [30]

$$S(T, B) = S_m + S_r \quad (6)$$

L'entropie magnétique S_m provient de la distribution des spins dans le matériau tandis que l'entropie du réseau S_r porte sur le réseau cristallin des atomes.

Dans des conditions adiabatiques, c'est-à-dire en l'absence d'échange thermique avec le milieu extérieur, l'entropie totale reste constante ($\Delta S=0$) donc l'entropie du réseau doit compenser la perte d'entropie magnétique S_m ($\Delta S_m = -\Delta S_r$). Autrement dit, la perte d'agitation magnétique des spins est compensée par l'augmentation de l'agitation thermique du réseau. En effet, quand on applique un champ magnétique, les moments magnétiques du matériau s'orientent dans la direction du champ (réduisant ainsi le désordre donc l'entropie magnétique), ceci a pour conséquence l'augmentation de l'entropie du réseau donc la température du matériau. Lorsque le champ magnétique est annulé, le retour des moments magnétiques à leur état désordonné

contribue à l'augmentation de l'entropie magnétique (désordre des moments magnétiques) ce qui provoque une réduction de l'entropie du réseau et donc une diminution de la température. L'effet magnétocalorique est maximal autour de la température de transition de phase magnétique du matériau (température de *Curie* pour une transition ferromagnétique-paramagnétique) et dépend de la nature des transitions magnétiques. On distingue ainsi :

- i) Une transition du premier ordre qui implique une importante variation d'entropie magnétique (augmente EMC) mais au détriment d'une faible plage de température sur laquelle l'effet est important. La gamme d'utilisation d'un matériau ayant une transition de premier ordre, pour la réfrigération magnétique, serait très limitée en température. C'est dans cette famille que l'on retrouve les matériaux à effet magnétocalorique géant. Toutefois, l'irréversibilité de ces systèmes et leur cinétique lente peuvent entraîner des artefacts de mesures. En outre, il y'a souvent une hystérésis thermique qui nuit au cycle de refroidissement lors de l'application de ces matériaux pour la réfrigération magnétique [31].
- ii) Une transition du second ordre qui s'effectue sur une plage importante de température. La variation d'entropie maximale ΔS_m^{max} reste élevée et ce sur une large gamme de température. De plus, le problème d'hystérésis thermique est inexistant.

Plus simplement, une transition de premier ordre est abrupte dans la courbe $M(T)$ alors qu'une transition de second ordre est plus étalée (Figure 14).

Afin de mieux comprendre l'origine de l'effet magnétocalorique, il s'est avéré nécessaire de rappeler les propriétés thermodynamiques d'un matériau magnétique sous l'effet d'un champ magnétique extérieur ainsi que les différents paramètres intervenants dans la réfrigération magnétique.

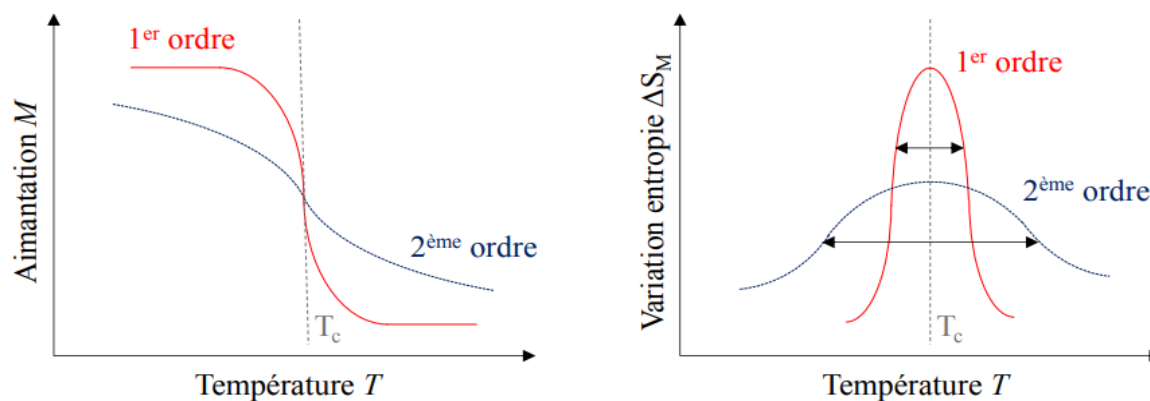


Figure 14 : Transition du 1^{er} et du 2^{ème} ordre.

3. Approche thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques d'un système magnétique plongé dans un champ magnétique sont décrites par l'énergie libre de *Gibbs* [32-34]. Elle est définie en fonction de la température T , de la pression P et du champ magnétique H :

$$G = U - TS + PV - MH.. \quad (7)$$

Avec U , l'énergie interne du système, S , l'entropie et M , l'aimantation

Sa dérivée totale s'écrit :

$$dG = VdP - SdT - MdH. \quad (8)$$

L'entropie S , l'aimantation M et le volume V fonction des variables extérieurs T , P et H sont données par les dérivées partielles de l'énergie libre de Gibbs

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (9)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} \quad (10)$$

$$V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} \quad (11)$$

D'où

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} dP + \left(- \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left(- \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} dH \quad (12)$$

Etant donné que les matériaux en question sont généralement à l'état solide, les effets du volume et de la pression peuvent être négligés. La différentielle totale exacte de G est écrite comme suit :

$$dG = \left(- \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left(- \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} dH \quad (13)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right) = \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \quad (14)$$

D'où la fameuse équation de *Maxwell-Weiss*

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (15)$$

La variation d'entropie associée à l'effet magnétocalorique à pression et température constantes peut être déterminée comme :

$$\int_{H1}^{H2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \int_{H1}^{H2} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = \Delta S(T, H1 \rightarrow H2) \quad (16)$$

$$\Delta S(T, H1 \rightarrow H2) = \int_{H1}^{H2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (17)$$

Il vient 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. Le traitement numérique des données s'effectue après discrétisation de l'équation :

$$\Delta S_m = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta(H) \quad (18)$$

M_{i+1} et M_i sont respectivement les aimantations à T_{i+1} et T_i pour un champ donné H .

Par ailleurs, la variation totale d'entropie associée à l'effet magnéto-calorique en fonction de P , H et T peut être décrite comme [35] :

$$dS(T, H) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P, H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P, T} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, H} dP \quad (19)$$

La chaleur calorifique d'un matériau est définie comme la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever sa température d'un degré. A pression constante, elle est donnée par [36] :

$$C_{P, H} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{P, H} \quad (20)$$

D'après le second principe de la thermodynamique, pour toute transformation réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (21)$$

La capacité thermique à pression et champ constants peut être exprimées comme suit

$$C_{P, H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P, H} \quad (22)$$

A partir de l'équation de Maxwell (13) et de l'équation de la capacité thermique (18), la différentielle de l'entropie est :

$$dS(T, H) = \frac{C_{P, H}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, H} dH \quad (23)$$

Pour deux champs magnétiques H_1 et H_2 (Figure 15), nous pouvons observer l'évolution de l'entropie en fonction de la température (*EMC* selon une approche thermodynamique).

Suite à la variation d'un champ magnétique ΔH , deux interprétations sont disponibles :

- ✓ Dans une condition adiabatique (absence d'échange de chaleur du matériau avec le milieu extérieur) qui se traduit par $\Delta S=0$, ceci aboutit à une variation de température $\Delta T_{ad}(T, H)$;
- ✓ Dans une condition isotherme ($\Delta T=0$), on assiste à une variation d'entropie $\Delta S_{iso}(T, H)$, autrement dit à un transfert de chaleur Q/T .

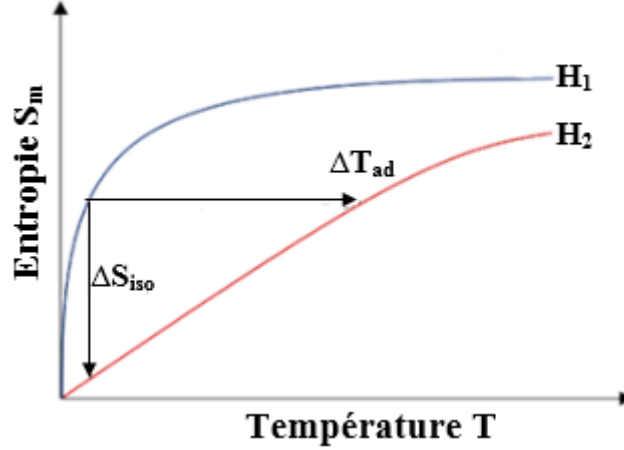


Figure 15 : Diagramme de l'entropie totale en fonction de la température pour deux champs magnétiques différents H_1 et H_2 ($H_1 < H_2$).

A partir de l'équation précédente, et en soumettant le matériau à la même variation d'excitation magnétique de manière adiabatique et réversible, nous obtenons :[37]

$$dS(T, H) = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH = 0 \quad (24)$$

Ainsi, la variation de température est donnée par l'équation suivante :

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \quad (25)$$

Que l'on peut intégrer numériquement pas à pas pour obtenir l'effet magnétocalorique ΔT du matériau soumis à une variation ΔH .

$$\Delta T(T, H_1 \rightarrow H_2) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dM \quad (26)$$

En comparaison avec les mesures d'aimantation en fonction de champ, les mesures de la capacité thermique demeurent plus longues et plus difficiles à mettre en œuvre. Pour ces raisons, l'étude de l'effet magnétocalorique par des mesures de ΔT_{ad} est moins fréquente dans la littérature et nécessite des mesures préalables de ΔS_m et C_p à un champ donné H , en utilisant l'approximation ci-après, dérive de l'équation précédente.

$$\Delta T_{ad}(H) = -\frac{T \times \Delta S_m(H)}{C_p(H)} \quad (27)$$

L'objectif est de chercher à utiliser des matériaux magnétocaloriques à une température de Curie T_C proche de l'ambiante avec un effet magnétocalorique important.

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

La réponse d'un matériau magnéto-calorique à un champ magnétique (aimantation /désaimantation) est similaire à la réponse d'un gaz à une compression ou une détente. Une analogie entre la technologie classique de refroidissement par compression et la réfrigération magnétique est décrite sur la figure 16.

En effet, 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 classique à compression. Pendant la durée de fonctionnement, ce cycle est reproduit n fois.

Dans la réfrigération magnétique, le gaz est remplacé par le matériau magnéto-calorique et les phases compression/détente par les phases aimantation/désaimantation. L'extraction de l'énergie contenue dans le matériau est assurée par un fluide caloporteur, généralement l'eau. Ainsi, l'aimantation du matériau provoque son échauffement. Le déplacement du fluide caloporteur permet de récupérer une partie de la chaleur libérée par le réfrigérant et la désaimantation du matériau contribue à son refroidissement. Enfin de la même manière, le déplacement du fluide de la source chaude vers la source froide récupère une partie des frigories.

5. Matériaux magnéto-caloriques

Etant donné que le matériau magnéto-calorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, il doit satisfaire certains critères indispensables pour son fonctionnement. La prise en considération de ces conditions intéressantes est inéluctable lors de la sélection du matériau :

- ✓ Une température de Curie T_C proche de la température d'utilisation visée ;
- ✓ Un grand effet magnéto-calorique : une grande variation d'entropie ΔS_m , de température adiabatique ΔT_{ad} ainsi qu'une valeur suffisamment élevée de pouvoir réfrigérant RCP ;
- ✓ Une large gamme de température T (transition second ordre) ;
- ✓ Une grande résistance électrique pour diminuer les pertes par courant Foucault ;
- ✓ Une bonne conductivité thermique pour améliorer l'efficacité des transferts thermiques avec le fluide caloporteur ;

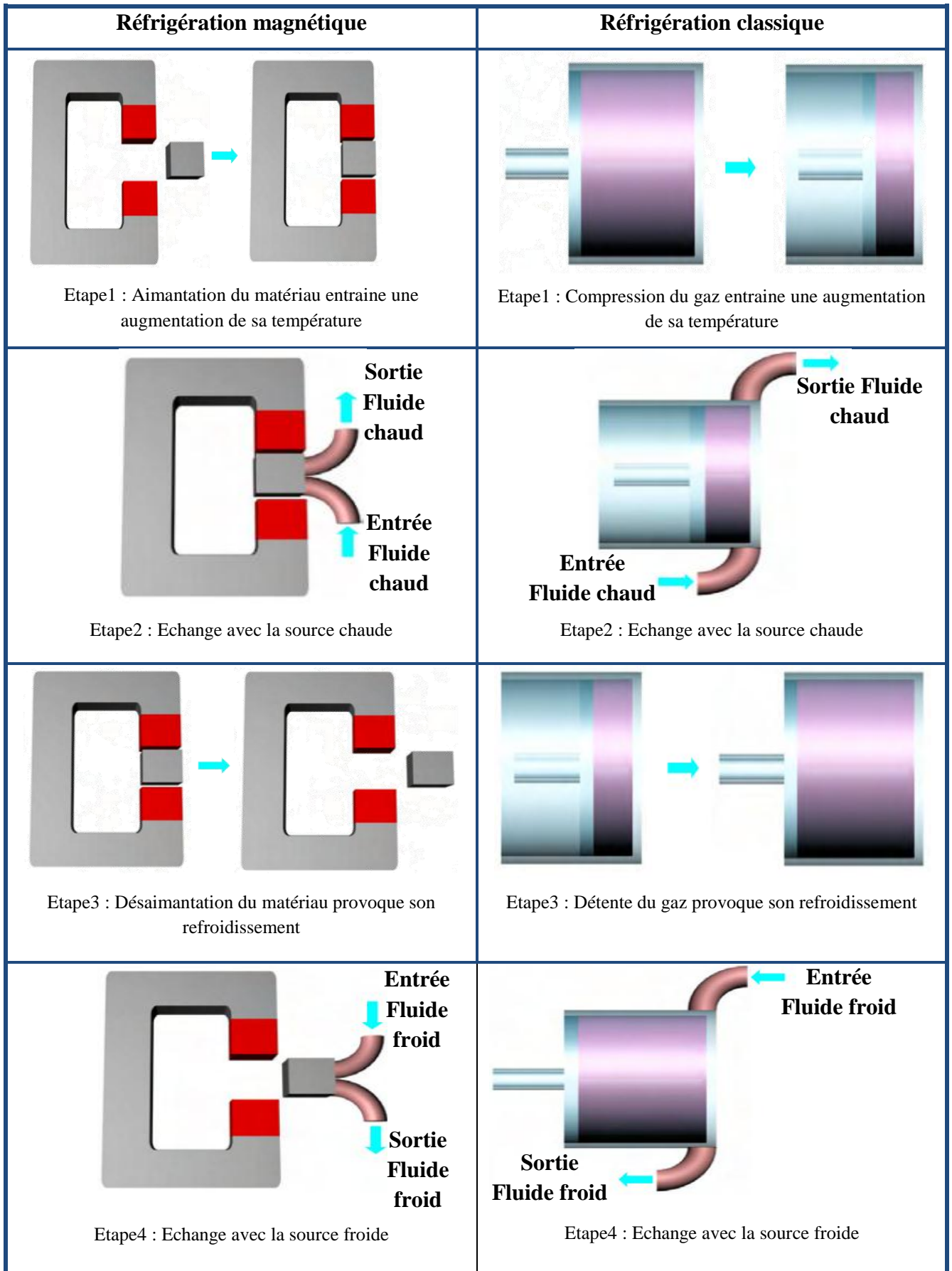


Figure 16 : Analogie entre un cycle thermomagnétique et un cycle thermodynamique classique.

- ✓ Absence d'hystérèse magnétique pour l'efficacité du processus d'aimantation ;
- ✓ Absence d'hystérèse thermique pour la réversibilité du cycle thermodynamique ;
- ✓ Hystérésis magnétiques et thermiques minimales permettant d'avoir des fréquences de fonctionnement élevées et donc une puissance frigorifique assez importante ;
- ✓ Bonnes propriétés mécaniques malléables en vue de simplifier le processus de fabrication ;
- ✓ Des matériaux résistants : corrosion, oxydation et durabilité mécanique ;
- ✓ Bonnes caractéristiques technico-économiques : cout faible d'élaboration et de production nécessaires pour les applications commerciales.

Actuellement, les matériaux à effet magnéto-calorique géants sont principalement des intermétalliques à base de terre rare et/ou à base d'élément de transition $3d$. L'inconvénient récurrent de ces matériaux est l'étroite étendue de leur domaine de travail. Du point de vue applicatif, ce critère est aussi indispensable qu'un fort effet magnéto-calorique. Pour ce fait, dans le but de pallier à ce problème, plusieurs solutions sont envisageables :

- ✓ L'élaboration de matériaux composites permettant d'élargir artificiellement le domaine de température de travail ;
- ✓ L'utilisation d'un matériau à transition multiple, exploitant l'effet magnéto-calorique généré par ces transitions sur une large plage de température.

Outre que le gadolinium (Gd), d'autres familles ont suscité l'intérêt des chercheurs à savoir les composés de terre rares ou d'éléments de transition, sous leur forme métallique, en alliage ou oxydes. La découverte d'un EMC géant dans $Gd_5Ge_2Si_2$ au voisinage de 276K par *VK. Pecharsky et KA. Gschneider* en 1997 a révolutionné ce domaine de la physique [38]. Cette découverte a constitué le tremplin du grand intérêt de la réfrigération magnétique autant sur le plan fondamental que sur le plan pratique. De nombreuses publications scientifiques ont vu le jour et leur nombre ne cesse de croître ce qui témoigne de la vigueur de la thématique.

Les alliages amorphes à base de fer comme FeCrSiB ont assuré leur bon fonctionnement en tant que candidats prometteurs dans la réfrigération magnétique [39]. Ces rubans révèlent une transition paramagnétique-ferromagnétique de second ordre donc une large gamme de fonctionnement ainsi que des pertes d'hystérésis négligeables. Plus encore, ils présentent de bonnes propriétés magnétiques douces, une résistivité électrique élevée, une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion et une température de Curie réglable.

Il est intéressant à signaler que la famille des manganites à base de terre rares sont connus depuis plus de cinquante ans pour leurs propriétés magnéto-caloriques élevées et ce depuis 1996. Par ailleurs, les manganites ayant pour formule générale $ABMnO_3$ avec A (terres rares) et B

(alcalino-terreux) ont connu une révolution dans la recherche en raison de leur effet magnétocalorique géant comparable à celui du Gd présentant ainsi une grande stabilité chimique et sont facile à élaboration comme ils sont décrits dans diverses revues de la littérature [40-42].

Tableau 1 : Propriétés magnétocaloriques de quelques manganites.

Matériau	T_C (K)	$\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_m^{max}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	RCP (J.kg ⁻¹)	Référence
La _{0,67} Ba _{0,33} MnO ₃	332	1	0,80	40	[43]
La _{0,60} Nd _{0,10} Ba _{0,30} MnO ₃	285	1	1,85	27	[44]
La _{0,55} Nd _{0,15} Ba _{0,30} MnO ₃	269	1	2,22	31	[44]
La _{0,67} Ba _{0,33} Mn _{0,90} Cr _{0,10} O ₃	324	5	4,20	238	[45]
La _{0,67} Ba _{0,33} Mn _{0,95} Fe _{0,05} O ₃	271	1	0,62	50	[46]
La _{0,67} Ba _{0,33} Mn _{0,95} Fe _{0,05} O ₃	271	5	2,45	246	[46]
La _{0,67} Ba _{0,33} Mn _{0,95} Ti _{0,05} O ₃	314	1	0,93	45	[47]
La _{0,67} Ba _{0,33} Mn _{0,95} Ti _{0,05} O ₃	314	5	3,24	307	[47]
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	370	1	0,41	52,90	[48]
La _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	260	5	3,10	192	[49]
La _{0,67} Sr _{0,33} Mn _{0,90} Ni _{0,10} O ₃	290	5	3	132	[50]
La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃	260	1	0,60	76,60	[48]
La _{0,60} Ca _{0,35} Sr _{0,05} MnO ₃	290	1	1,22	51,30	[48]
La _{0,7} (Ba,Sr) _{0,3} MnO ₃	316	2	1,27	75,70	[51]
La _{0,7} (Ba,Sr) _{0,3} MnO ₃	332	5	2,75	285,80	[51]
La _{0,67} Nd _{0,10} Sr _{0,23} MnO ₃	339	1	1,45	32,24	[52]
La _{0,67} Nd _{0,10} Sr _{0,23} MnO ₃	339	5	4,42	186	[52]
Pr _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	320	2,5	2,30	35	[53]
Pr _{0,5} K _{0,05} Sr _{0,45} MnO ₃	310	5	1,66	272,50	[54]
Pr _{0,5} Na _{0,05} Sr _{0,45} MnO ₃	270	5	1,60	266,20	[54]
0,82La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃ /0,18CuO	264	5	4,90	190	[55]
La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃ /La _{0,8} K _{0,2} MnO ₃		5	3,10	217	[56]
0,7Pr _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ /0,3BaTiO ₃	273	2	1,86	38,31	[57]
0,9La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ /0,1Co ₃ O ₄	340	3	1,70	128	[58]

Parmi les manganites précédemment rapportés, La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ est l'un des matériaux typiques. Il possède une transition para-ferro (*PM-FM*) à $T_C=332K$ et une variation d'entropie magnétique de 3.51J.kg⁻¹.K⁻¹ sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H=5T$ [43].

Il a été démontré que des petits écarts à la stœchiométrie ou une faible substitution de Lanthane (La) entraînent d'importantes variations sur les propriétés magnétiques de ces composés. Par exemple, la température de Curie diminue de manière monotone avec l'augmentation de la teneur en Nd dans $\text{La}_{0,7-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$, allant de 333K pour $x=0$ à 269K pour $x=0,15$. La valeur de $(\Delta S_m^{max}=2,22\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 5T) obtenue pour $\text{La}_{0,55}\text{Nd}_{0,15}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ est 40% plus élevée que celle de l'échantillon non dopé [44]. Le tableau2 ci-dessous donne les caractéristiques magnéto-caloriques de quelques familles de manganites.

VII. Conclusion

La réfrigération magnétique, basée sur l'effet magnéto-calorique, est une technologie innovante et écologique. Actuellement, la plupart des prototypes de réfrigération magnétique utilise le Gadolinium comme matériau réfrigérant. Ce matériau présente des performances importantes pour cette application. Toutefois, son utilisation est commercialement limitée du fait de son coût élevé et les ressources mondiales sont insuffisantes pour entrevoir l'application à grande échelle. Pour cela, les chercheurs du domaine sont à la recherche d'autres matériaux alternatifs performants, moins coûteux. Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressées par les matériaux pérovskites manganites et les alliages amorphes. Dans ce chapitre, nous avons rappelé certaines des notions indispensables pour la compréhension de la suite de ce travail. Ce chapitre est donc une introduction pour décrire la réfrigération magnétique et son concept de base, l'effet magnéto-calorique et les propriétés physiques des matériaux envisagées pour la réfrigération magnétique dans ce travail.

Référence

- [1] Etienne Du Tremolet De Lacheisserie ; *Magnétisme Fondements*, Tome1, EDP Sciences (2000).
- [2] M. Cyrot, JP. Yonnet, *Magnétisme I-Fondements*, édition EDP Sciences (2000).
- [3] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998).
- [4] A. Guittoum, Université du Sétif, Algérie (2008).
- [5] JMD. Coey, *J. Alloys. Compd.* 326 (2001) 2.
- [6] MHL. Trong, Université de Toulouse III-Paul Sabatier (2009).
- [7] GC. Lin, Wie Q, JX. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 300 (2006) 392-396.
- [8] ZM. Wang, G. Ni, QY. Xu, H. Sang, YW. Du, *J. Appl. Phys.* 90 (2001)5689.
- [9] Y. Tokura, Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 1.
- [10] J. Sun, C. Xiong, B. Shen, P. Wang, Y. Weng, *J. App. Phys. Lett.* 84 (2004)2611.
- [11] S. Skinner, *Fuel Cells Bulletin*, 4 (2001)6.
- [12] B. Raveau, *J. Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 171.
- [13] HA. Jahn, E. Teller, *J. Proc. R. Soc. Lond. A* 161(1937) 220-235.
- [14] HA. Kramers, *J. Physica.* 1 (1934) 182.
- [15] PW. Anderson, *J. Phys. Rev* 79 (1950) 350.
- [16] JB. Goodenough, A. Wold, RJ. Arnott, N. Menyuk, *J. Phys. Rev.* 124 (1961) 373.
- [17] C. Zener, *J. Phys. Rev.* 82 (1951) 403.
- [18] CY. Lin, HY. Tien, TS. Chin, *J. Appl. Phys. Lett* 86 (2005) 162501.
- [19] H. Chiriac, N. Lupu, *J. Phys B. Condens. Matter.* 299 (2001) 293-301.
- [20] DH. Xu, G. Duan, WL. Johnson, C. Garland, *J. Acta. Mater.* 52 (2004) 3493-3497.
- [21] T. Zhang, *J. Mater. Sci. Eng. A.*375-377 (2004) 432-435.
- [22] A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang, K. Kurosaka, *J. Acta. Mater.* 49 (2001) 2645-2652.
- [23] WH. Wang, *J. Non-Cryst. Solids.* 351 (2005) 1481-1485.
- [24] E. Warburg, *J. Ann. Phys. Chem.*, 13 (1881) 141.
- [25] P. Weiss, A. Piccard, *Compt. Rend. Ac. Sc.*166 (1918) 352.
- [26] P. Debye, *J. Ann. Phys.* 81 (1926)1154.
- [27] WF. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864.
- [28] WF. Giaque, DP. MacDougall, *J. Phys. Rev.* 43 (1933) 768.
- [29] WF. Giaque, DP. MacDougall, *J. Am. Chem.Soc.* 57 (1935) 1175.
- [30] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, *Int. J. Refrig.* 26 (2003) 622–636.

- [31] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, R. Zach, *J. Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 072509 (1-3).
- [32] M. Almanza, Université de Grenoble (2014).
- [33] C. Dupuis, Université de Grenoble (2009).
- [34] B. Housseem Rafik El-Hana, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG (2008).
- [35] S. Khadechi-haj khlifa, Institut Néel de Grenoble (2016).
- [36] R. M'nassri, Université de Grenoble (2013).
- [37] K. EL MAALAM, Université Mohammed V Rabat, Maroc (2016).
- [38] VK. Pecharsky, KA. Gschneidner, *J. Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [39] A. El Boubekri, S. Tillaoui, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, EK.Hlil, E. Agouriane, A. Razouk, *J. Magn. Magn. Mater.* 507 (2020) 166819 (1-7).
- [40] MH. Phan, SC. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 325.
- [41] CRH. Bahl, D. Velázquez, KK. Nielsen, K. Engelbrecht, KB. Anderson, R. Bulatova, N. Pryds, *J. Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 121905 (1-3).
- [42] DT. Morelli, AM. Mance, JV. Mantese, AL. Micheli, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 373.
- [43] AA. Mohamed, B. Hernando, ME. Diaz-Garcia, *J. Alloy. Compd.* 695 (2017) 2645.
- [44] W. Chen, LY. Ni, W. Zhong, YJ. Shi, JJ. Hu, AJ. Li, YW. Du, *J. Alloy. Compd.* 395 (2005) 23.
- [45] M. Oumezzine, O. Pena, S. Kallel, M. Oumezzine, *J. Alloys Compd.* 539 (2012) 116.
- [46] M. Baazaoui, M. Boudard, S. Zemni, *J. Mater. Lett.* 65 (2011) 2093.
- [47] M. Oumezzine, S. Zemni, O. Pena, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 292.
- [48] H. Gharsallah, M. Bejar, E. Dhahri, EK. Hlil, L. Bessais, *J. Cer. Int.* 42 (2016) 697.
- [49] SK. Barik, C. Krishnamoorthi, R. Mahendiran, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011)1015.
- [50] CP. Reshmi, SS. Pillai, KG. Suresh, MR. Varma, *J. Solid State Sci.* 19 (2013) 130.
- [51] R. Tlili, A. Omri, M. Bekri, M. Bejar, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Magn. Magn. Mater.* 399 (2016) 143.
- [52] K. Cherif, S. Zemni, J. Dhahri, J. Dhahri, M. Oumezzine, M. Ghedira, H. Vincent, *J. Alloys. Compd.* 396 (2005) 29.
- [53] S. Zemni, M. Baazaoui, J. Dhahri, H. Vincent, M. Oumezzine, *J. Mat. Let.* 63 (2009) 489.
- [54] A. Jerbi, A. Krichene, N. Chniba-Boudjada, W. Boujelben, *J. Physica B.* 477 (2015) 75.
- [55] M. Nasri, J. Khelifi, M. Triki, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Alloy. Compd.* 678 (2016) 427.
- [56] GF. Wang, ZR. Zhao, HL. Li, XF. Zhang, *J. Ceram. Int.* 41 (2015) 9035.
- [57] M. Triki, R. Dhahri, M. Bekri, E. Dhahri, MA. Valente, *J. Alloy. Compd.* 29 (2011) 9460.
- [58] MS. Anwar, F. Ahmed, R. Danish, BH. Koo, *J. Ceram. Int.* 41(2015) 631.

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisation

I. Introduction

Ce chapitre présente les principales techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. Ainsi, nous décrivons, dans une première étape, les protocoles expérimentaux des méthodes de synthèse des matériaux étudiés, dans une seconde étape, nous présenterons les principes de fonctionnement des techniques de caractérisation. En effet, l'analyse thermique ATD/ATG a été utilisée pour déterminer la température de calcination convenable. Les caractérisations structurales ont été réalisées par deux techniques complémentaires à savoir :

- La diffraction des rayons X (*DRX*) pour l'identification des phases cristallines ;
- La microscopie électronique à transmission (*MET*) pour les analyses morphologiques et les analyses chimiques.

De leurs côtés, les caractérisations magnétiques et magnétocaloriques ont été rendues possibles par des mesures de spectrométrie Mössbauer en transmission ainsi que les mesures magnétiques par magnétométrie à échantillon vibrant (*VSM*).

II. Synthèse des échantillons

1. Cas des échantillons sous formes de poudres

Le traitement conventionnel des matériaux pérovskites est effectué par des réactions à l'état solide de carbonates, d'hydroxydes et d'oxydes métalliques. Cette méthode offre l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et peu onéreuse. Cependant, la synthèse solide-solide nécessite un temps de broyage long et un traitement à haute température afin que les matières premières disposent d'une énergie suffisante pour se rassembler et réagir entre elles. Il est à souligner que ce processus peut conduire à la formation de plusieurs phases dans le produit final souhaité et ce en raison d'une réaction incomplète. Le produit final, s'il n'est pas homogène, conduit généralement à des propriétés physiques non performantes [1].

Les voies « *chimie douce* » sont donc privilégiées pour éviter les inconvénients de la synthèse solide-solide. En effet, les voies chimiques sont basées sur des transformations qui ont lieu en solution, et permettent une grande maîtrise de l'homogénéité chimique des éléments constitutifs du matériau ainsi qu'un contrôle accru des propriétés physicochimiques des poudres à savoir : la taille des nanoparticules, la morphologie, la stœchiométrie en oxygène, Il est à noter que l'homogénéité chimique des nanoparticules, nettement améliorée par la synthèse aux basses températures [2], est un paramètre primordial pour l'amélioration des propriétés physiques. A l'inverse de la méthode solide-solide, ces méthodes permettent aux matières premières de se mélanger de manière homogène en solution et, par conséquent, de réagir au niveau atomique ou moléculaire pour donner naissance à des précurseurs qui peuvent être convertis en l'oxyde

final dans des conditions plus douces. En outre, l'utilisation de poudres avec de faibles tailles de grains permet d'augmenter la réactivité et donc d'abaisser la température de frittage : un gain considérable en énergie !

De leurs côtés, le procédé sol-gel et la méthode de coprécipitation sont deux voies chimiques douces couramment utilisées pour la synthèse d'une variété d'oxydes mixtes, notamment les nanomatériaux pérovskites et ceux qui leurs sont liés.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé les deux processus de synthèse à savoir la méthode de coprécipitation et le procédé sol gel car elles sont des méthodes douces et simples à mettre en œuvre pour des nanomatériaux d'oxydes mixtes.

1.a) Synthèse par coprécipitation

L'élaboration par coprécipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M_1 et M_2 (M_1 étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M_2 un métal de transition). Cette méthode consiste à dissoudre les matières premières dans un solvant commun puis à y ajouter un agent précipitant comme NaOH, KOH ou encore NH_4OH de manière à former un solide inorganique homogène et monophasique. Le précipité peut ensuite être décomposé à haute température pour produire le nanomatériau d'oxyde mixte cible. La coprécipitation aide à maintenir les cations nécessaires de se rapprocher dans le milieu réactionnel et abaisser donc la température de décomposition, tout comme dans le cas du procédé sol-gel. Les nanomatériaux de départ peuvent être de simples sels métalliques facilement dissous dans de l'eau ou d'autres solvants appropriés. La figure 1 illustre les différentes étapes suivies lors des synthèses de nos échantillons. En effet, après la dissolution des masses adéquates des précurseurs, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. Toutes les espèces sont précipitées dans un milieu basique sous formes d'hydroxydes auquel nous avons ajouté une solution de NaOH.

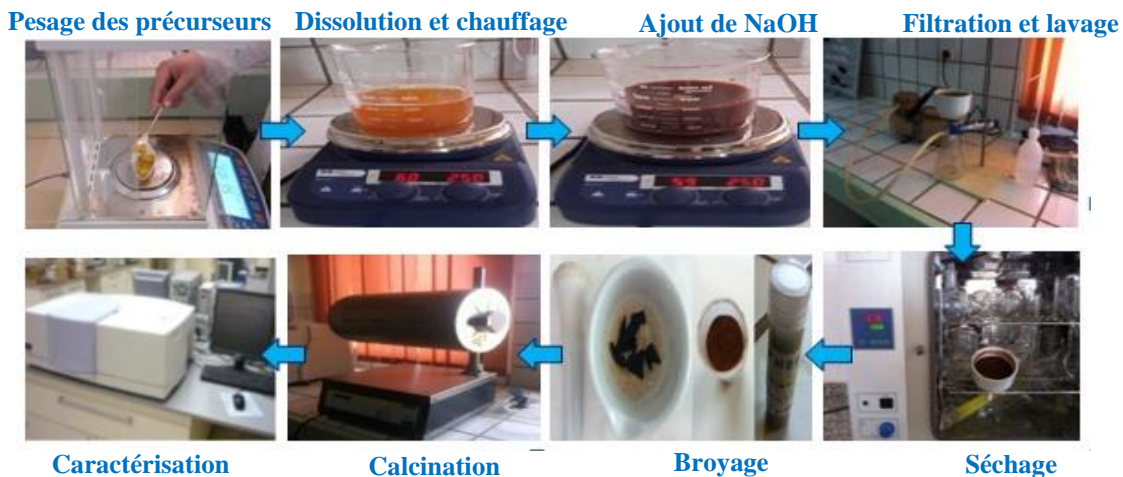


Figure 1 : Etapes suivies et matériels utilisés pour la synthèse de nos poudres par la méthode de coprécipitation.

La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. La solution finale subit ensuite des étapes de lavage destinées à enlever les impuretés. Le produit ainsi obtenu est séché pour évaporer le solvant et par broyé par la suite jusqu'à l'aboutissement d'une poudre. Finalement, cette poudre sera calcinée dans un four à une température bien appropriée déduite des mesures ATD-ATG et ce afin d'aboutir à la phase pérovskite désirée.

1.b) Synthèse par sol-gel

Le principe consiste à élaborer une suspension stable (*sol*) à partir de précurseurs chimiques en solution. Cette technique dite de *chimie douce* (*synthèse à basse température*) met en jeu des réactions de polymérisation en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états : *le sol* et *le gel*. Le *sol* peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce *sol* en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée *gel*. En effet, suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces '*sols*' vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé dans le milieu liquide. Le système est alors dans l'état de '*gel*'. Ce dernier va ensuite se transformer en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux (*aérogel*) ou par simple évaporation à la pression atmosphérique (*xérogel*) ou en matériau dense par frittage.

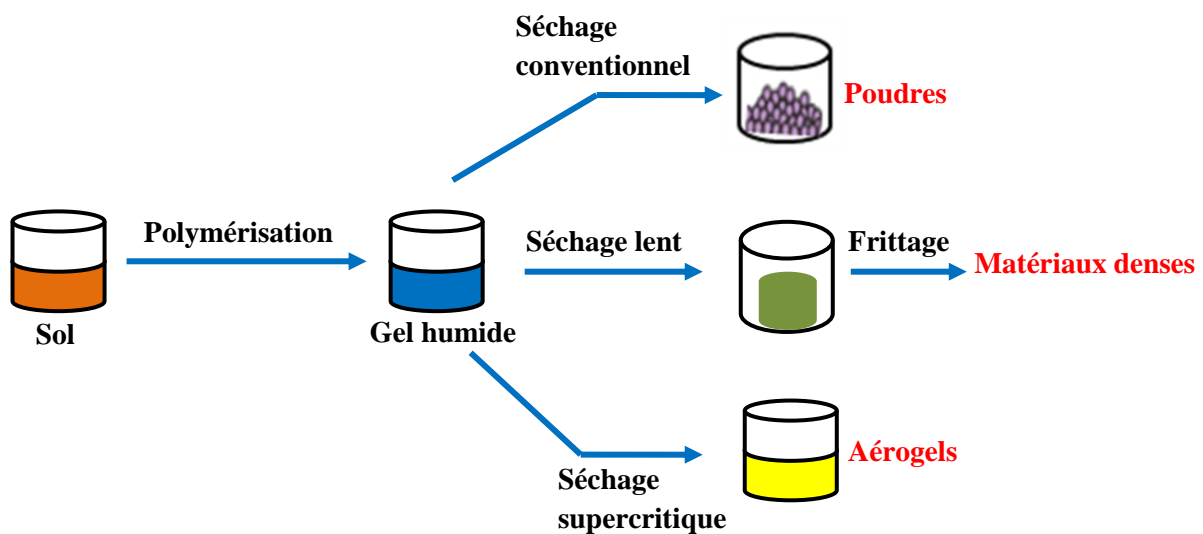


Figure 2 : Processus de synthèse par voie sol gel.

Il faut souligner que ce procédé est très souple car il est possible d'intervenir au cours du processus de gélification afin de modifier la sphère de coordination du précurseur par la substitution d'un nouveau ligand. La synthèse sol gel conduit à des poudres d'excellente qualité chimiquement et géométriquement homogène.

Les paramètres dont dépendent les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant, et les concentrations des réactifs. Cependant, le pH reste le paramètre le plus influent.

Ainsi, un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

2. Cas des verres métalliques

Les verres métalliques sont souvent des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide [3]. Ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que : le broyage [4], le laminage [5], le dépôt en couche mince [6] ou le dépôt électrochimique [7]. Ils se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain) et l'absence d'ordre atomique à longue distance qui se traduit sur un spectre RX par l'absence de raies de diffraction et la présence d'halos diffus ou dans un spectre Mössbauer par l'existence d'une distribution de champ hyperfin. Dans notre cas, les échantillons ont été synthétisés par trempe ultra rapide.

2.a) Préparation de l'alliage mère

Les alliages $Fe_{76-x}Ni_xCr_4(SiB)_{20}$ ($x=12$ et 25) ont été préparés par le procédé de la trempe ultra rapide sous une atmosphère d'argon à partir des métaux de haute pureté : Fe(99,98%), Ni(99,6%), Cr(99,99%), B(99,5%) et Si(99,9%). Les métaux sous forme massive sont nettoyés de toute trace d'oxyde visible à l'œil par abrasion de la surface. L'échantillon élaboré est obtenu en prélevant les quantités voulues dans des proportions stœchiométriques. Les morceaux métalliques sont ensuite lavés dans l'alcool dans un bac à ultrasons. Cette étape de préparation se fait rapidement afin d'éviter au maximum la réoxydation des métaux.

La fusion est réalisée dans un four à lévitation équipé d'un générateur d'une puissance réglable pouvant atteindre 25kW et d'une fréquence de sortie variable allant de 80 à 300kHz ajustée automatiquement par l'appareil. Dans une première étape, avant la fusion, l'enceinte est vidée de son atmosphère à l'aide d'une pompe primaire, ensuite remplie avec de l'argon. Cette étape est répétée une dizaine de fois avant de laisser un balayage d'argon bulle à bulle d'environ 30min. Sous l'effet du champ électrique, des courants induits de Foucault se créent et l'échantillon s'échauffe donc par effet Joule. La puissance évolue d'une manière progressive pour permettre aux éléments qui fondent en premier de réagir avec les autres éléments encore solides et d'éviter alors l'évaporation de ces derniers quand ils possèdent une température d'ébullition basse. Après 3 à 5 fusions, de 2 à 3 minutes chacune, l'échantillon prend une forme sphérique de goutte. L'échantillon obtenu par ce procédé est appelé échantillon « mère ».

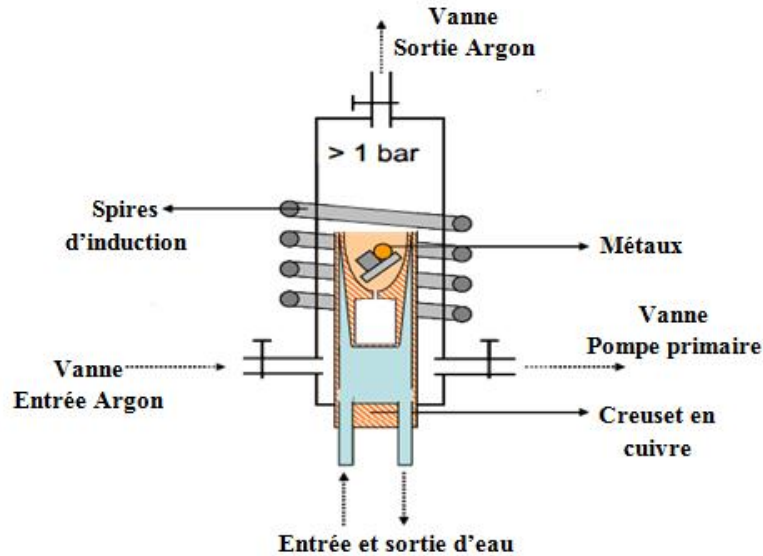


Figure 3 : Principe de la fusion à arc.

2.b) Préparation du ruban par trempe rapide

Pour obtenir le verre métallique, on procède à la trempe ultra rapide. L'échantillon « mère » est généralement cristallisé, il est donc nécessaire de le refondre pour procéder au trempage.

Cette technique consiste à projeter un volume de l'alliage fondu sur une roue en cuivre tournante à une grande vitesse qui est elle-même refroidie. Les étapes de fusion et de trempe sont réalisées sous une atmosphère d'argon. L'alliage éjecté est refroidi au contact de la roue formant ainsi un ruban solide.

Le creuset en quartz, utilisé, a dans sa partie inférieure une buse rectangulaire de 8mm de longueur et de 0,7mm de largeur. La position de la pointe de la buse peut être ajustée par rapport à la surface de la roue en cuivre, de sorte que l'alliage fondu soit éjecté perpendiculairement sur la surface de la roue à une distance d'environ 0,3mm. La surpression d'argon nécessaire pour éjecter le liquide sur la roue est de 250mbar.

La vitesse de rotation de la roue est fixée à 90-100tr/s, ce qui donne une vitesse d'éjection des rubans de 40m/s. Il est à noter que les différents paramètres de traitement à savoir la vitesse de la roue et la pression d'injection ont une influence aussi bien sur la microstructure que sur les propriétés physiques des rubans. Pour cela, un plus grand soin doit être accordé à l'élaboration de ces rubans afin d'éviter toute contamination et le contrôle des paramètres mentionnés ci-dessus pour avoir les propriétés physiques adéquates [8,9].

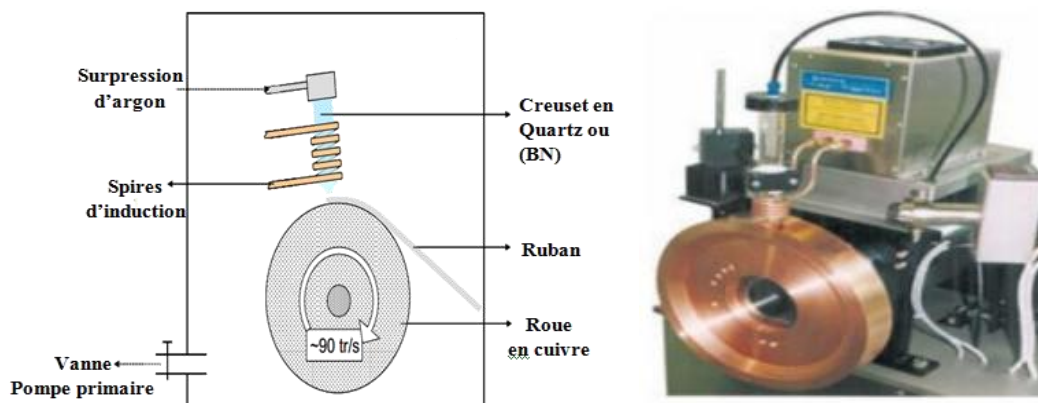


Figure 4 : Schéma de principe de la machine de la trempe ultra rapide.

Les rubans obtenus ont une épaisseur comprise entre 45 et 50 μ m et une largeur de 1 à 2mm. Leur longueur est variable selon la quantité de produit introduite au départ. Ces rubans présentent ainsi une face brillante (côté air) et une face mâte (côté roue).



Figure 5 : Photo prise des rubans produits.

III. Techniques de caractérisation

1. Analyse thermique ATD/ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermiques différentielle (ATD) sont deux techniques d'analyses thermiques complémentaires destinées à mettre en évidence les changements de phase d'un matériau sous l'effet d'un traitement thermique. L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de quantifier les teneurs en eau et en matière organique pour un échantillon brut. L'ATD résulte de la différence de température ΔT entre l'échantillon à étudier et une référence (creuset vide) qui sont soumis au même traitement thermique. Cette analyse est basée sur l'étude de flux

de chaleur dégagé ou absorbé par le matériau quand il subit des transformations physiques (changement d'état, de phase) ou chimiques (perte d'eau ou de matière organique) lors d'un cycle thermique. Il vient que :

- ✓ $\Delta T=0$, en absence de phénomène ;
- ✓ $\Delta T>0$, pour une réaction exothermique comme la décomposition de la matière organique ;
- ✓ $\Delta T<0$, pour une réaction endothermique comme l'élimination de l'eau.

Ceci permet donc de déterminer la température de calcination convenable de l'échantillon étudié. Le principe de fonctionnement d'un tel appareil consiste à placer deux creusets sur une balance de précision ; l'un des creusets contient le matériau à étudier, l'autre est vide servant comme référence. Les deux creusets sont placés dans un four et chauffés. Le chauffage et le refroidissement se font en général avec une variation linéaire de température.

Nos mesures ATD/ATG ont été réalisées sur un appareil de type *SETARAM Lab Sys Evo* (**Figure 6**) installé au *Laboratoire des Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués de la Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal*. L'échantillon avec une masse déterminée est calciné sous un flux d'argon à une température allant de l'ambiante jusqu'à 1000°C et avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

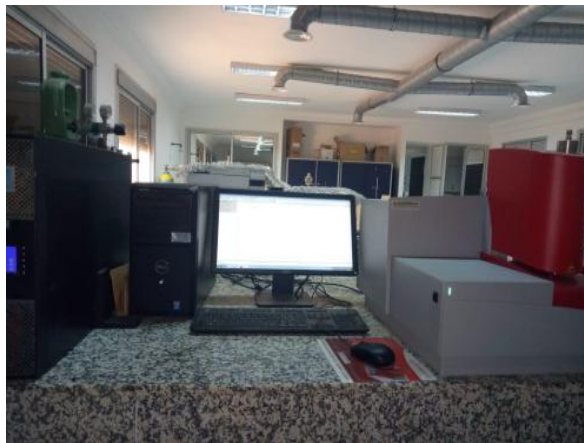


Figure 6 : Appareil ATD /ATG *SETARAM Lab Sys Evo*.

2. Analyse structurale et morphologique

2.a) Diffraction des Rayons X

i) Principe

La diffraction des rayons X est une technique, non destructive, permettant l'analyse structurale et microstructurale de matériaux amorphes ou cristallisés (échantillon). Elle donne non seulement des informations sur les structures, les phases et les orientations privilégiées du cristal mais permet aussi d'estimer la taille des cristallites et d'étudier les défauts dans la

structure. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle. Un détecteur, associé à une unité d'acquisition placée derrière l'échantillon, reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre sous forme d'un diffractogramme (ou spectre de diffraction X) l'intensité I_{hkl} en fonction de l'angle de diffraction $2\theta_{hkl}$. A noter que les rayons X sont diffractés dans des directions données par chacun des plans réticulaires, caractérisés par les indices de Miller (hkl), chaque fois que la condition de Bragg est réalisée [10].

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (1)$$

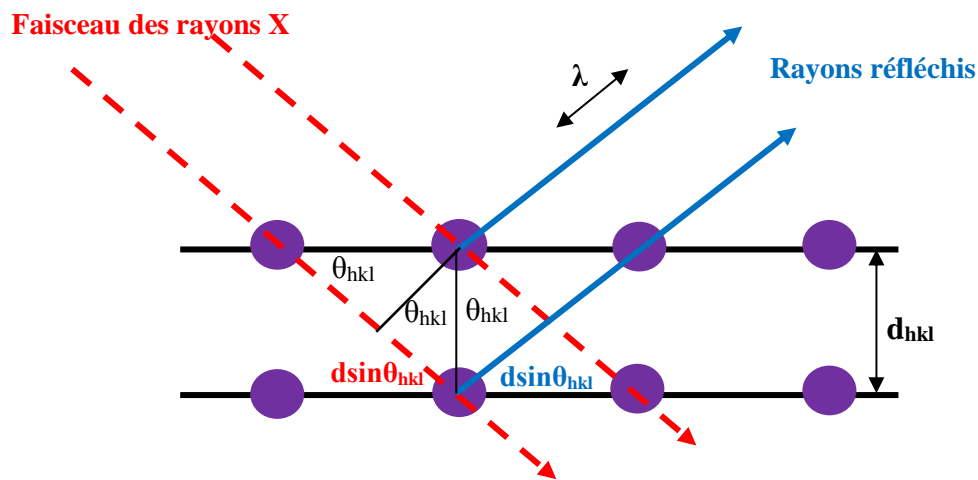


Figure 7 : Principe de la diffraction de Bragg.

Avec :

- d_{hkl} , la distance interréticulaire ;
- λ , la longueur d'onde des rayons X utilisés ;
- θ_{hkl} , angle de Bragg ou angle de diffraction.

L'ensemble des distances réticulaires, déduites du diffractogramme, constitue une véritable fiche d'identité du matériau analysé et permet son identification. Aussi, la déconvolution du diffractogramme permet de remonter aux espèces cristallines ainsi que les phases présentes dans l'échantillon et ce par comparaison des différentes raies obtenues avec celles des fichiers de références établis par le JCPDF (*Joint Committee For Powder Diffraction File*).

ii) Dispositif expérimental

La caractérisation structurale de nos échantillons a été réalisée au centre d'analyse et de caractérisation de l'Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal. Nous avons utilisé un diffractomètre de marque Burker D8 Advance équipé d'une source de rayons X à anticathode en cuivre $\lambda_{Cu\alpha1} = 1,5406\text{\AA}$. L'ensemble est relié à un ordinateur par le logiciel d'exploitation

DIFFRAC.MEASUREMENT. Le diffractomètre fonctionne en mode réflexion, *Bragg-Brentano*, suivant la configuration (θ/θ). Les diffractogrammes sont enregistrés en utilisant les paramètres suivants :

- Voltage/Intensité : 40kV/40mA ;
- Balayage du détecteur par pas : $0,02^\circ$ en 2θ ;

Tous les spectres ont été collectés dans un domaine angulaire allant de 10 à 80° .

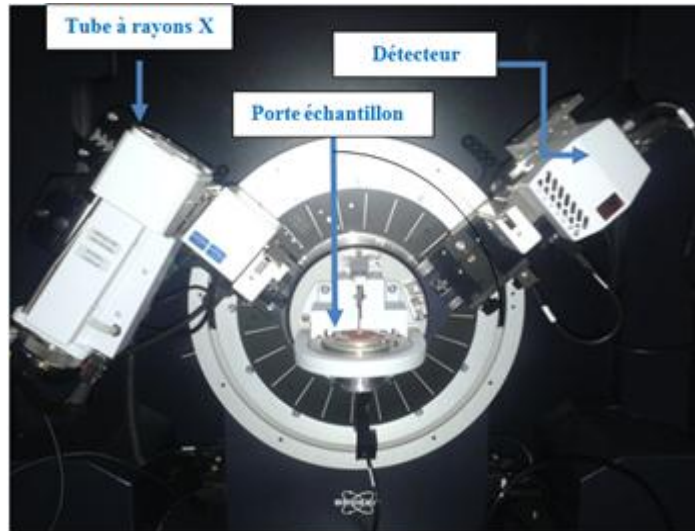


Figure 8 : Photo du diffractomètre Burker D8 Advance.

Il est à signaler que pour les diffractogrammes que nous avons affinés par la méthode Rietveld, le pas de mesure, en $2\theta_{hkl}$, a été réduit à $0,01^\circ$ alors que le temps de comptage par point a été élevé à 10s et ce afin d'avoir une bonne statistique sur le spectre X nous permettant de réduire les erreurs sur l'identifications des phases présentes dans nos nanomatériaux.

Pour l'estimation de la taille des grains dans les échantillons, la formule de *Scherrer* a été utilisée.

$$d = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

Avec :

- d (nm), la taille des grains constituant l'échantillon ;
- λ (nm), la longueur d'onde du faisceau X ;
- $\Delta(2\theta)$ (rad), la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction ;
- k , la constante de *Scherrer* considérée égale à 0,9 ;
- θ_{hkl} (rad), position des pics de diffraction de *Bragg* pour chaque raie de diffraction.

2.b) Microscopie Electronique en Transmission

i) Principe

La microscopie électronique en transmission (*MET*) est une technique d'observation des nanoparticules basée sur le principe d'interaction électron-matière [11]. Son principe de fonctionnement consiste à projeter sur un échantillon, suffisamment mince, un faisceau d'électrons à haute énergie accéléré par une haute différence de potentiel et dirigé grâce aux lentilles magnétiques. L'ensemble des faisceaux d'électrons transmis et diffusés, traversant l'échantillon, est utilisé pour la formation de l'image (*mode image*) ou du diagramme de diffraction (*mode de diffraction*) qui sont projetés sur un écran fluorescent. La figure 9 montre le schéma de principe du microscope électronique en transmission.

Les observations réalisées sur nos échantillons nous ont permis de conclure aussi bien sur la morphologie des nanoparticules que sur leurs tailles.

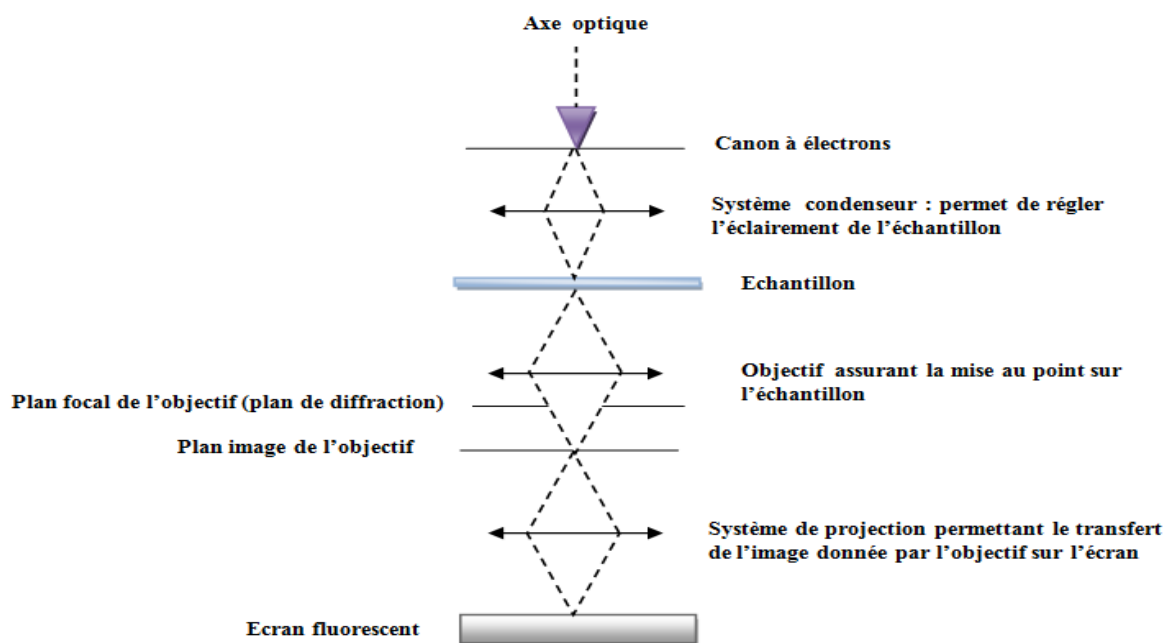


Figure 9 : Schéma de principe de fonctionnement du MET.

ii) Dispositif expérimental

Les analyses morphologiques et quantitatives ont été réalisées à l'*Institut Jean Lamour*, une unité de recherche rattachée au *CNRS*, de l'Université de *Lorraine à Nancy* (France). Le microscope électronique en transmission, que nous avons utilisé, est de type *JEOL ARM 200 F Cold FEG* fonctionnant à 200kV. Il est équipé d'un correcteur de sonde d'aberration (Cs). Le canon à électrons, situé au sommet de la colonne optique, a une tension d'accélération de 120kV. Ce microscope est muni d'un système de pompage permettant d'une part l'isolation

électrique de l'accélérateur et de préserver d'autre part l'échantillon contre l'oxydation. A la base de la colonne optique, se trouve la chambre de visualisation sur laquelle s'ouvre le hublot. Ce dernier assure une protection de l'utilisateur des éventuels rayons X résultant de l'interaction des électrons avec les parois de la chambre. Pour la visualisation de la morphologie et la taille des grains, le microscope est connecté à un ordinateur via un logiciel, alors que pour l'analyse quantitative de la composition de la poudre, le microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie *EDS* (Energy Dispersive Spectrometer).



Figure 10 : Photo prise du MET.

Afin de procéder à l'observation et l'analyse des nanoparticules, une préparation de l'échantillon s'impose. Ainsi, une petite quantité de poudre a été mise en suspension dans de l'éthanol puis placée dans un bain à ultrasons pour disperser les nanoparticules. Ensuite, une goutte de cette solution a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film très mince de carbone amorphe et ce après un lavage de cette dernière avec de l'acétone. La grille, ainsi préparée, est ensuite fixée sur le porte échantillon puis introduite dans la colonne du microscope.



Figure 11 : Porte échantillon (a) et grille métallique (b).

3. Caractérisations magnétiques

3.a) Spectrométrie Mössbauer en transmission

La spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation non destructive qui utilise le rayonnement nucléaire gamma [12]. Elle permet de déterminer les propriétés magnétiques d'un échantillon ainsi que son environnement local et conduit ainsi à la mesure des interactions hyperfines. Les fondements de la spectrométrie Mössbauer se basent principalement sur le phénomène de résonance nucléaire lié à l'émission et à l'absorption sans recul de photons γ .

L'instrumentation utilise une source radioactive émettant un rayonnement γ , un échantillon et une chaîne de détection pour l'enregistrement du spectre Mössbauer. En géométrie de transmission, l'échantillon est placé entre la source et le système de détection alors qu'en réflexion l'échantillon est du même côté que la source.

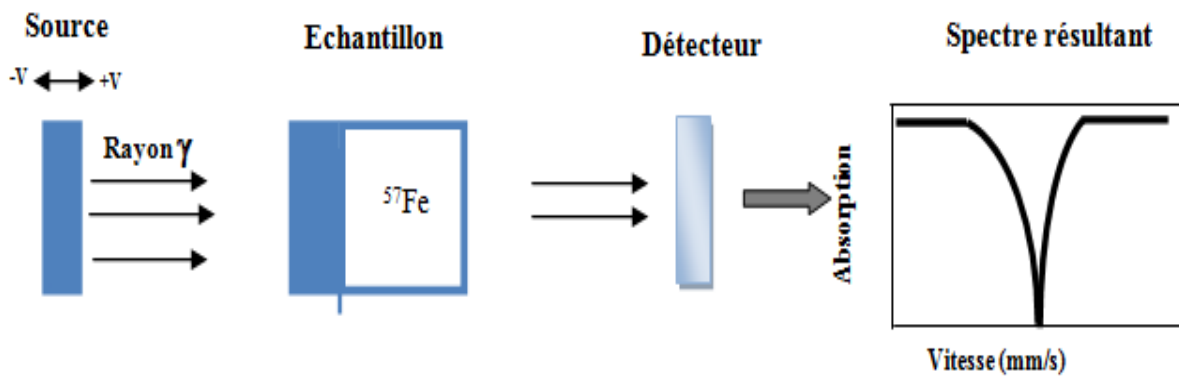


Figure 12 : Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer en transmission.

La source de rayons gamma utilisée pour étudier un isotope donné est constituée d'un élément radioactif parent qui se désintègre en produisant cet isotope. Pour le fer-57 (^{57}Fe), on utilise une source au cobalt 57 (^{57}Co), qui produit par capture électronique un noyau de fer-57 dans un état excité, lequel produit un photon gamma à la bonne énergie en retombant à son état fondamental. Le cobalt radioactif est préparé sur une feuille de rhodium. La transition utilisée est la transition dipôle magnétique (M_1) $3/2 \rightarrow 1/2$ d'énergie 14,4keV. L'état excité $3/2$ est peuplé par capture K à partir de l'isotope instable $^{57}\text{Co}^*$.

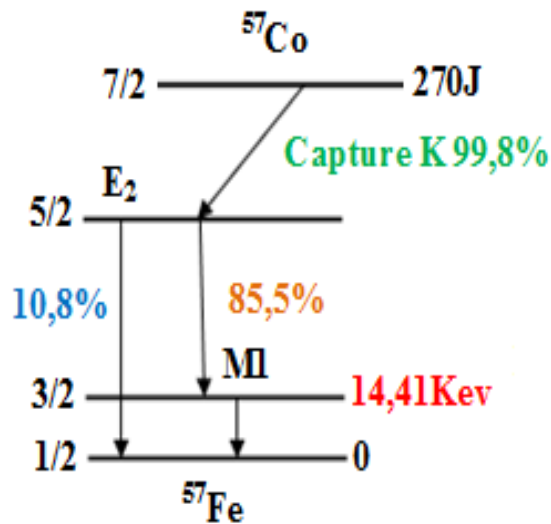


Figure 13 : Schéma de peuplement de l'état excité I=3/2 du ^{57}Fe à partir de ^{57}Co instable

i) Absorption nucléaire résonante et effet de recul

La désexcitation du noyau émetteur produit un rayonnement électromagnétique qui a pour conséquence l'excitation du noyau absorbeur. On dit que l'absorption est résonante si le photon émis peut-être absorbé entre deux niveaux de même énergie que ceux de l'émetteur.

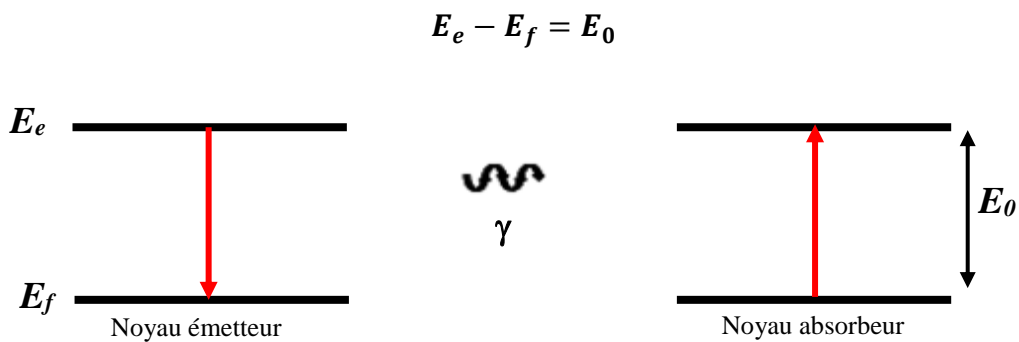


Figure 14 : Absorption nucléaire résonante, avec E_f énergie de l'état fondamental et E_e l'énergie de l'état excité.

La distribution spectrale des photons émis et absorbés est une lorentzienne de largeur énergétique Γ . Cependant, l'énergie de recul E_R d'un atome lors de l'émission ou l'absorption d'un photon peut empêcher le phénomène d'absorption résonante. L'effet de recul diminue l'énergie de transition E_0 , soit $E_0 - E_R$ pour l'émission tandis qu'elle l'augmente pour le processus d'absorption $E_0 + E_R$.

ii) Effet Doppler

Comme les noyaux ne sont pas immobiles mais sont animés d'une vitesse v liée à l'agitation thermique, il en résulte un élargissement $\Delta = \sqrt{E_0 K_B T} \gg \Gamma$ des raies d'émission et d'absorption (Figure 15).

Avec :

- k_B , la constante de Boltzmann ;
- T , la température.

On remarque l'existence d'un chevauchement permettant d'observer la résonance nucléaire mais qui reste faible et diminue avec la température. Donc, il faut faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances par effet Doppler. Au moyen d'un vibreur, on anime la source d'un mouvement avec une accélération constante c et donc une vitesse variable v (quelques mm/s). On a alors : $E_e = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$

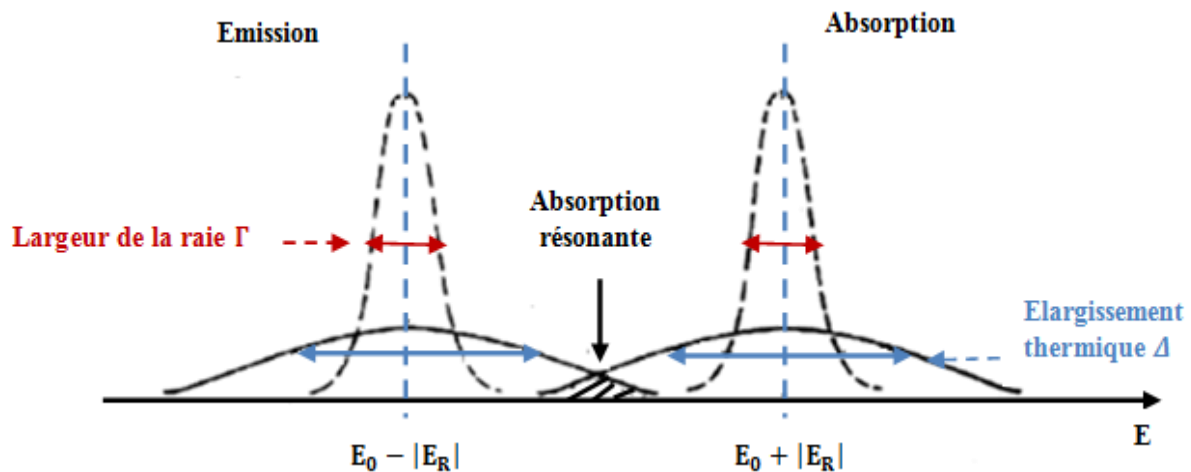


Figure 15 : Elargissement thermique des raies d'absorption et d'émission.

iii) Interactions hyperfines

Dans la matière, les atomes sont généralement soumis à des champs électriques et magnétiques, créés par leurs environnements électroniques et qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaires. Ces perturbations sont appelées interactions nucléaires hyperfines. On distingue ainsi :

- L'interaction monopolaire électrique ;
- L'interaction quadripolaire électrique ;
- L'interaction dipolaire magnétique.

- L'interaction monopolaire électrique

L'interaction monopolaire électrique résulte de l'interaction électrostatique coulombienne entre l'électron s et la charge nucléaire à l'intérieur du noyau. Cette interaction induit un déplacement des niveaux d'énergie nucléaire (fondamental et excité) d'une quantité ΔE qui dépend du rayon quadratique du noyau $\langle r_N^2 \rangle$, et de la densité des électrons s , $|\Psi_s(0)|^2$:

$$\Delta E = \frac{1}{\epsilon} Z e^2 |\Psi_s(0)|^2 \langle r_N^2 \rangle \quad (3)$$

Avec:

- Z , le nombre de protons du noyau ;
- e , la charge de l'électron ;
- ϵ , la perméabilité du milieu.

Par conséquent, dans une transition nucléaire entre un état fondamental d'énergie E_f et un état excité d'énergie E_e , la variation d'énergie du photon γ appelée déplacement isomérique est donnée par l'expression suivante :

$$DI = \frac{1}{\epsilon} Z e^2 |\Psi_s(0)|^2 [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle] \quad (4)$$

Avec $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$ sont respectivement les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et l'état fondamental. Ce déplacement isomérique (où également effet de taille), mesure le déplacement en énergie de la raie par rapport à l'énergie E_0 car il engendre une translation globale des niveaux d'énergie comme le montre la figure 16.

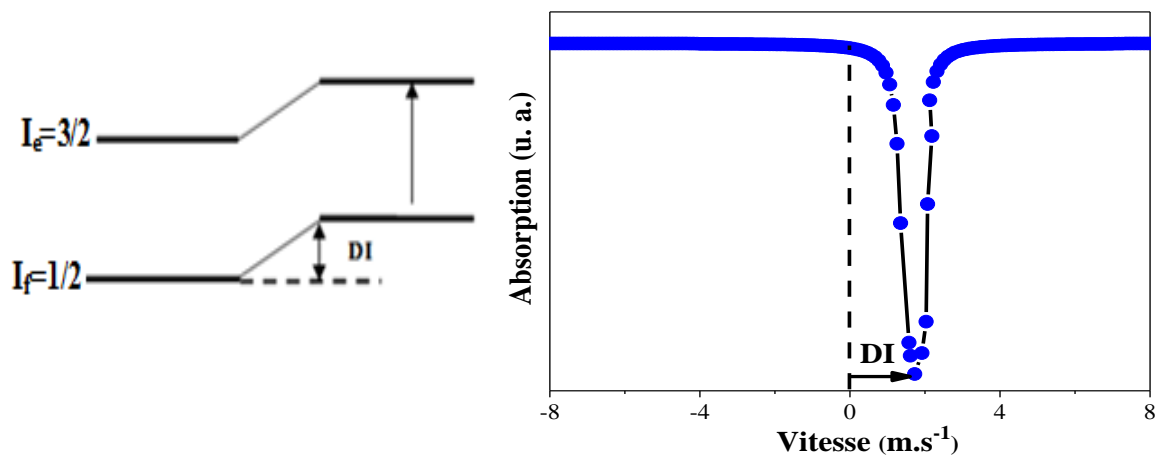


Figure 16 : Niveaux d'énergie et déplacement du spectre Mössbauer traduisant le déplacement isomérique DI .

La valeur de DI , notée généralement δ , est donnée par rapport au centre d'un spectre standard, qui dans notre cas est le spectre mesuré, à 300K, sur une feuille mince de fer métallique ($Fe-\alpha$), pris comme zéro de l'échelle des vitesses.

Cette grandeur fournit des renseignements sur le comportement chimique de l'échantillon tels que l'état d'oxydation, la coordinence, l'état de spin et la nature de la liaison.

- L'interaction quadripolaire électrique

L'effet quadripolaire représente l'interaction entre le moment quadripolaire des noyaux et le gradient du champ électrique due aux charges extérieures au noyau. Il représente la dissymétrie de densité électronique autour du noyau et caractérise l'environnement de l'atome. Elle engendre une levée partielle de dégénérescence des niveaux nucléaires.

Sur le spectre, il se traduit, dans le cas d'une poudre, par un éclatement de la raie d'absorption en deux raies, d'égale intensité. L'écart entre ces deux raies est la séparation quadripolaire ΔE_Q qui s'exprime en $mm.s^{-1}$.

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (5)$$

Avec :

- Q , le moment quadripolaire électrique ;
- e , la charge de l'électron ;
- V_{zz} , la composante du tenseur du gradient de champ électrique suivant l'axe principal OZ.

Dans le cas du ^{57}Fe , le niveau fondamental ($I_f=1/2$) est dégénéré et on remarque une levée de dégénérescence partielle du niveau excité ($I_e=3/2$). Il en résulte deux sous-niveaux séparés $m=1/2$ et $m=3/2$ et donc deux transitions permises séparées par un écart énergétique. Cette séparation renseigne sur la symétrie de l'environnement et la structure locale au voisinage de l'atome absorbant, la nature de l'état des impuretés et des défauts.

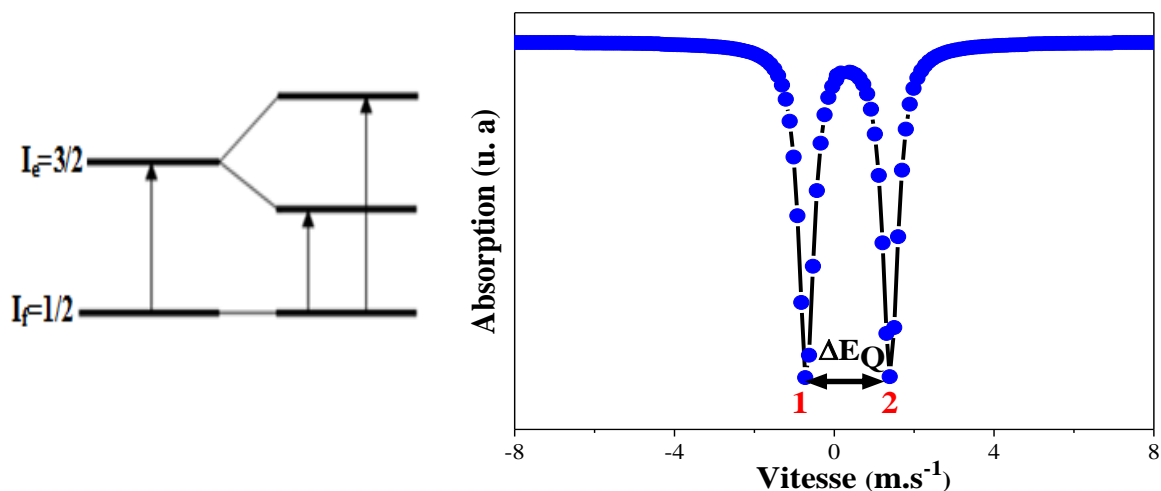


Figure 17 : Représentation de la séparation quadripolaire.

- Interaction dipolaire magnétique

L'interaction dipolaire magnétique résulte de l'interaction du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique effectif vu par le noyau (H_{eff}). La présence de cette interaction entraîne une levée complète de la dégénérescence et chaque niveau I donne naissance à $(2I+1)$ sous niveaux séparés. Le spectre se présente donc pour le fer sous forme d'un sextuplet (spectre à six pics). En effet, pour le fer, le niveau excité $I=3/2$ se dégénère en quatre sous niveaux tandis que le niveau fondamental $I=1/2$ se dégénère en deux sous niveaux ce qui traduit six transitions permises. L'écart entre les raies externes permet d'estimer la valeur du champ hyperfin (H_{hyp}) (Figure 18). Ce paramètre donne des informations sur l'ordre magnétique et les structures des systèmes magnétiquement ordonnés. Avec ce paramètre, nous pouvons aussi suivre les changements de phases qui prennent naissance suite à des calcinations.

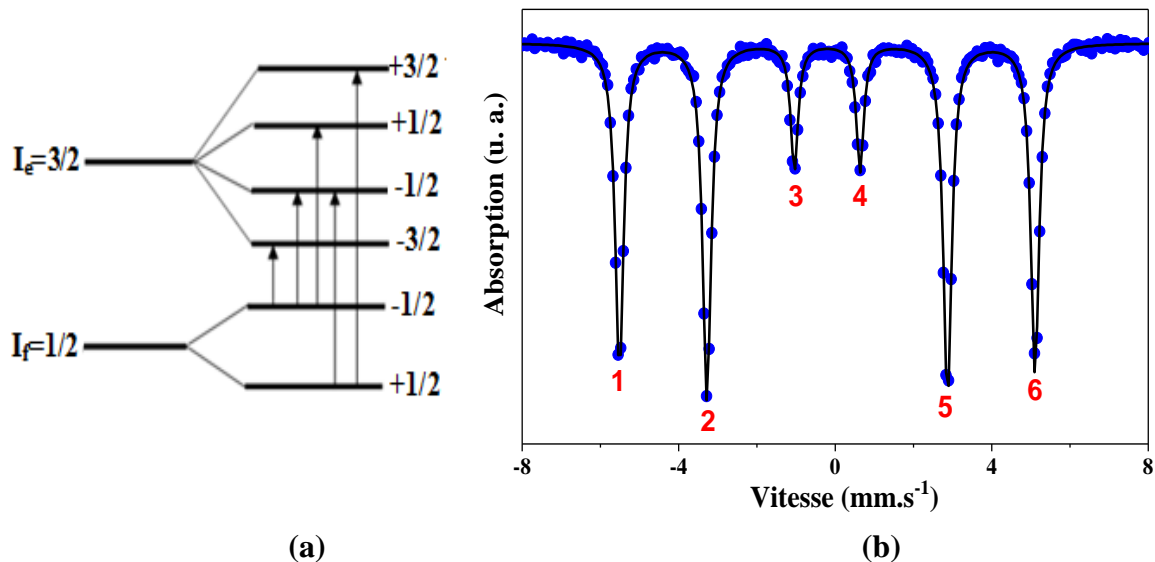


Figure 18 : Illustration de l'interaction dipolaire magnétique et spectre Mössbauer correspondant pour le ^{57}Fe .

iv) Dispositif expérimental

Dans notre travail, les analyses par spectrométrie Mössbauer ont été réalisées au sein de notre laboratoire, le *Laboratoire de Physique des Matériaux*, à l'*Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal*. Ce spectromètre est de marque *Wissel* fonctionnant en géométrie de transmission. L'appareillage Mössbauer se compose d'une source de rayonnement gamma, d'un absorbeur qui constitue l'échantillon, une chaîne de détection composée d'un compteur de détection, un amplificateur, un sélecteur monocanal, et une chaîne de mouvement appelée transducteur. Ces éléments sont synchronisés et pilotés par un ordinateur utilisant le logiciel *WISSOFT-2003*.



Figure 19 : Dispositif expérimental du banc de spectrométrie Mössbauer.

L'ensemble vibreur contenant la source, le porte échantillon et le compteur sont placés dans une enceinte en plomb pour éviter toute irradiation de l'expérimentateur et de son entourage. La source est de ^{57}Co noyée dans une matrice de rhodium et animée d'une vitesse décrivant ainsi un signal périodique triangulaire. La figure 19 montre le dispositif expérimental du spectromètre Mössbauer de notre laboratoire.

Les ajustements des spectres expérimentaux sont effectués à l'aide du programme *NORMOS* [13]. Ce logiciel ajuste, à partir d'un ensemble de spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global, par minimisation de la différence d'aires des spectres théoriques avec le spectre expérimental. Après ajustement, chaque contribution se caractérise par un jeu de paramètres expérimentaux :

- Le déplacement isomérique $\delta(\text{mm/s})$;
- L'aire relative de chaque composante en pourcent, $A(\%)$;
- La séparation quadripolaire, $\Delta E_Q(\text{mm/s})$;
- Le champ hyperfin, $H_{hyp}(\text{T})$.

3.b) Magnétomètre à échantillon vibrant

Les magnétomètres à échantillon vibrant (VSM) permettent de mesurer l'aimantation d'un matériau magnétique en fonction de la variation du champ magnétique appliqué et de la température $M(H,T)$. Ce magnétomètre à extraction axiale (BS), conçu et développé à l'*Institut Néel- France*, utilise des bobines supraconductrices pour générer des champs magnétiques pouvant atteindre 11T et une gamme de température comprise entre 1,5 et 900K [14].

Il s'agit de mesurer l'aimantation par extraction durant laquelle l'échantillon se déplace, entre deux bobines de détection, dans un champ magnétique homogène produit par une bobine supraconductrice. La mesure consiste donc à détecter la variation du flux magnétique engendré par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les deux bobines. Conformément à la loi de Lenz, cette variation du flux induit une force électromotrice qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. Si on assimile l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation du flux obtenue $\Delta\Phi$ est proportionnelle à la composante verticale du moment magnétique de l'échantillon. Le magnétomètre *BS* est utilisé pour des mesures magnétiques à hautes et basses températures [15]. En effet, le montage est équipé d'un cryostat à l'hélium permettant d'effectuer des mesures entre 1,5 et 300K (BS2) et équipé aussi d'un four permettant de mesurer l'aimantation de 300 à 900K (BS1). Il est à noter que la précision des mesures est de 10^{-7}A.m^2 . Le tableau suivant représente les performances des deux magnétomètres.

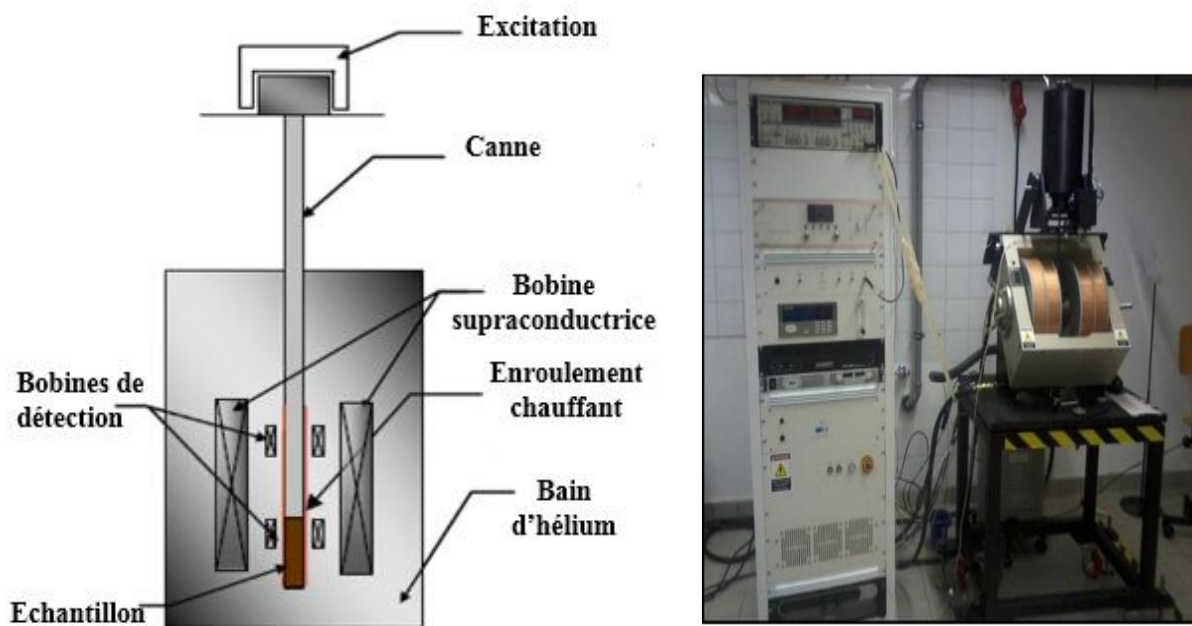


Figure 20 : Schéma du magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale et photo prise du magnétomètre BS2.

Tableau 1 : Caractéristiques des Magnétomètre BS1 et BS2.

Paramètres	BS1	BS2
Résolutions	suivant l'axe z: 10^{-4} uem (10^{-7} A.m ²)	10^{-4} uem (10^{-7} A.m ²)
	suivant l'axe x et y : 5.10^{-4} uem	
Températures	de 300 à 900K	de 1,5 à 300K
Champ magnétique	± 7 T	± 11 T

Comme nous l'avons déjà mentionné, deux types de mesures ont été effectués sur nos échantillons :

- Les courbes d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ sous un champ magnétique $\mu_0 H = 0,05$ T pour déterminer la température de transition magnétique (T_C : température de Curie) ;
- Les isothermes magnétiques qui ne sont autres que les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$ et ce pour différentes températures au voisinage de T_C . Nous procédons par la suite aux mesures magnétocaloriques en se basant sur les équations de *Maxwell* décrites au premier chapitre.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents processus d'élaboration utilisés pour la préparation de nos échantillons sous forme de poudres et de rubans. Ensuite, nous avons présenté les principes de fonctionnement des différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude structurale, morphologique, magnétique et magnétocalorique. Les résultats de mesures obtenus seront présentés dans les chapitres qui suivent.

Références:

- [1] K. Babooram, *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*. Woodhead Publishing, (2008) 852-883.
- [2] MA. Ruiz-Preciado, A. Kassiba, A. Gibaud, A. Morales-Acevedo, *J. Mater. Sci. Semicond. Process.* 37 (2015) 171-178.
- [3] Á. Révész, A. Concustell, LK. Varga, S. Suriñach, MD. Baró, *J. Mater. Sci. Eng. A* 375–377 (2004) 776-780.
- [4] H. Zhang, DG. Naugle, *J. Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2738-2740.
- [5] J. Koike, DM. Parkin, M. Nastasi, *J. Mater. Research* 5 (1990) 1414-1418.
- [6] A. Iljinas, D. Milčius, J. Dudonis, *J. Vac.* 81 (2007) 1213-1215.
- [7] CAC. Souza, JE. May, AT. Machado, ALR. Tachard, ED. Bidoia, *J. Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 75-82.
- [8] M. Endoh, M. Iwata, M. Tokunaga, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 6030–6032.
- [9] CN. Christodoulou, T. Takeshita, *J. Alloys Compd.* 196 (1993) 161–164.
- [10] R. Guinebertière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins 2^{ème} édition* (2006).
- [11] DB. Williams, CB. Carter (2009), *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (2009) 1
- [12] RL. Mössbauer, *Z. physik* 151 (1958) 124.
- [13] RA. Brand, *Normos Mössbauer fitting Program, Nucl. Instr. Methods B* 28 (1987) 398.
- [14] R. M’Nassri, *Thèse de doctorat, l’Ecole Doctorale Sciences Fondamentales de la Faculté des Sciences de Sfax et l’École Doctorale de Physique de Grenoble*, 2006, Maroc.
- [15] K. El Maalam, *Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Faculté des Sciences* 2016, Rabat Maroc.

Chapitre 3 : Propriétés physiques, magnétocaloriques et comportement critique du composé $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous présentons l'étude des propriétés structurales et magnétiques du composé $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$. L'échantillon a été préparé par le processus chimique de coprécipitation. Comme la plupart des expérimentateurs qui travaillent sur les matériaux à effet magnétocalorique (EMC), nous nous sommes intéressés à la détermination de l'entropie magnétique afin d'évaluer les paramètres magnétocaloriques de notre composé. Ainsi, afin de comprendre au mieux la transition magnétique observée dans l'échantillon, nous avons étudié les comportements critiques caractérisés par les exposants (β , γ et δ) et ce à travers les diagrammes d'Arrott modifiés et la méthode de Kouvel Fisher.

II. Elaboration de l'échantillon

Le composé $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LNBMO) a été synthétisé par la méthode de coprécipitation en utilisant des précurseurs de hautes puretés (>99%) dans des rapports stœchiométriques. Il s'agit donc du chlorure de lanthane $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, du nitrate de néodyme $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, du nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et du nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les masses des précurseurs ainsi pesées ont été ensuite mises dans un bécher en ajoutant un volume de 100ml d'eau distillée. Afin de favoriser une dissolution complète, la solution a été soigneusement mélangée au moyen d'un agitateur magnétique et chauffée à une température de 40°C. Dans une étape suivante, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 1M a été préparée et rapidement transférée dans la solution cationique précédente tout en maintenant l'agitation et le chauffage jusqu'à ce qu'une précipitation se produise. Après 2h, la précipitation est devenue complète avec une solution basique requise (pH=12). Le produit a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à un pH de 7 puis séchées à une température de 80°C, pendant 24h, dans l'étuve et enfin broyées en poudres fines au moyen d'un mortier (voir Figure 1). La poudre a été calcinée, par la suite, à l'air aux deux températures 900 et 1000°C pendant 10h et ce afin d'obtenir une phase pérovskite pure et bien cristallisée.

III. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale de l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ calciné à 900 et à 1000°C a été réalisée par DRX. Nous présentons sur la figure 2 les spectres de diffraction X de ces échantillons. L'identification des phases cristallines, par le logiciel X'Pert HighScore Plus, a mis en évidence en plus des raies relatives à notre phase, la présence d'un pic additionnel de très faible intensité dans l'échantillon calciné à 900°C marqué par un astérisque de couleur rouge. Nous avons identifié cette impureté à des traces de Mn_3O_4 .

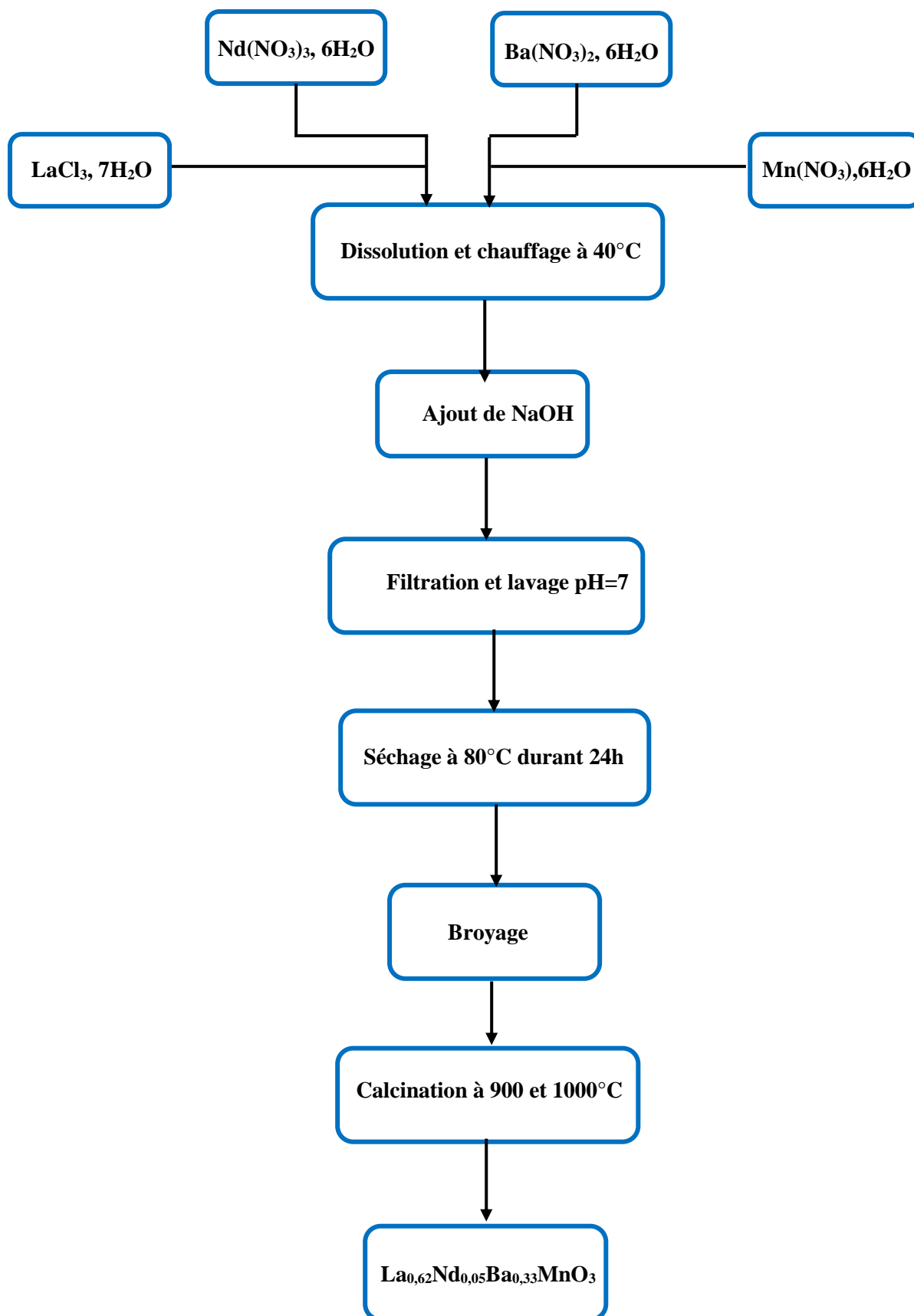


Figure 1 : Organigramme illustrant les différentes étapes de synthèse par coprécipitation.

Un résultat analogue a été observé dans les composés lacunaires LaNaMnO_3 préparés par le procédé sol-gel. L'existence de cette phase a une influence remarquable sur les propriétés magnétiques de notre composé [1]. En effet, la phase Mn_3O_4 donne lieu à une transition paramagnétique-ferromagnétique à une température de transition d'environ 40K. Comme indiqué précédemment, les courbes d'aimantation isotherme $M(T)$ pour les échantillons présentant des impuretés de Mn_3O_4 font apparaître une faible anomalie aux alentours de 40K qui a été attribuée essentiellement à l'existence de ces impuretés [2]. Sur la base de ces résultats et pour avoir une phase pure, le choix de la température de calcination de 1000°C semble bien justifié. Ainsi, le spectre de DRX ne fait apparaître aucun pic justifiant la présence d'éventuelles phases secondaires et ce dans la limite de détection de l'appareil. L'identification des pics est effectuée par comparaison du spectre relatif à la température de calcination de 1000°C avec une base de données via le programme X'Pert HighScore Plus (voir Tableau 1).

Tableau 1 : Positions des pics en 2θ ainsi que les plans hkl correspondants, déduits du logiciel X'Pert HighScore Plus, pour l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$

Positions des pics 2θ (°)	Les plans hkl
22,726	012
32,305	110
32,410	104
39,863	202
40,038	006
46,413	024
52,209	112
52,350	116
57,679	214
57,877	018
67,614	220
67,855	208
72,350	312
72,467	306
76,992	134
77,164	128
81,578	226
86,089	404
86,486	042

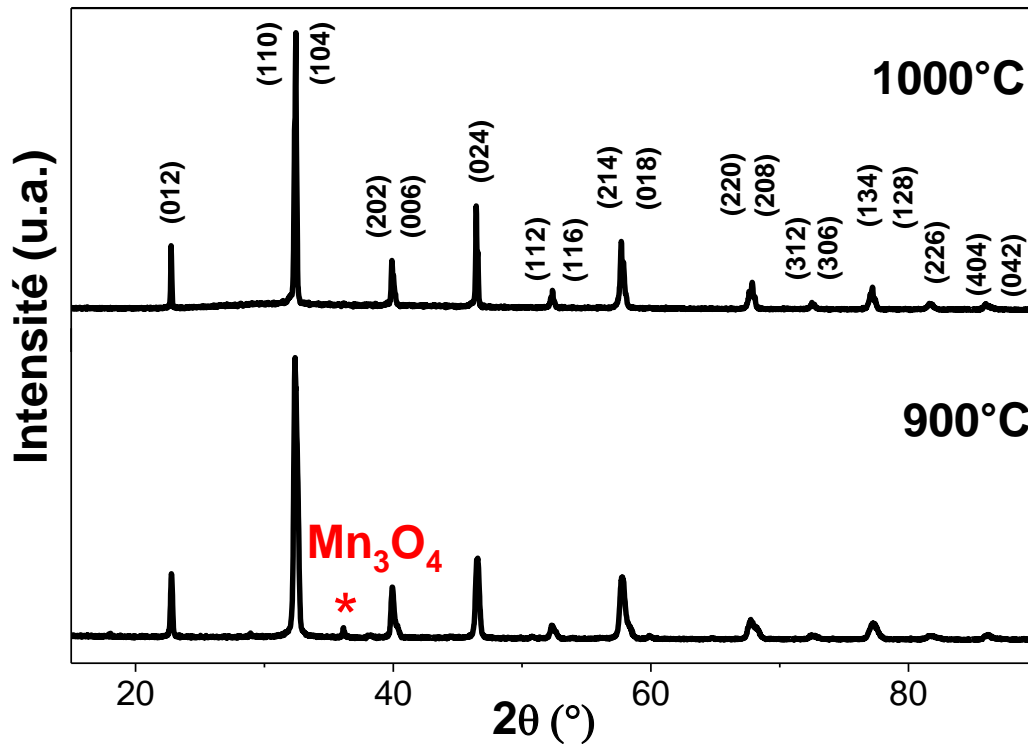


Figure 2 : Spectres DRX de LNBMO calciné à 900 et à 1000°C.

L'affinement, du spectre relatif à l'échantillon calciné à 1000°C, par la méthode *Rietveld* intégrée dans le logiciel FullProf_Suite [3] (Figure 3) montre que l'échantillon synthétisé cristallise dans la structure rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Cette méthode ajuste le spectre expérimental par un spectre calculé et permet aussi de déterminer avec une bonne précision les paramètres de maille cristalline ainsi que les positions atomiques. Les formes des pics observés ont été ajustés avec une fonction pseudo-Voigt. La qualité de l'accord est évaluée par l'adéquation des indicateurs d'ajustement à savoir la qualité d'ajustement χ^2 , le facteur de Bragg R_{Bragg} et le facteur de structure R_F . Ainsi, nous remarquons qu'avec cet ajustement que le spectre expérimental (en rouge) et celui calculé (en noir) concordent bien et confirment la formation de la phase unique. Il est à noter également que les pics sont fins et intenses traduisant une bonne cristallisation de notre composé.

L'analyse du profil *DRX* est une méthode simple et puissante pour déterminer la taille moyenne, d , des grains. La valeur de ce paramètre est évaluée par la formule de *Debye-Sherrer* :

$$d = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

Avec :

- ✓ d (nm), la taille des cristallites constituant l'échantillon ;
- ✓ λ (nm), la longueur d'onde des rayons X ;
- ✓ $\Delta(2\theta)$ (rad), la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction ;
- ✓ k , la constante de Scherrer considérée égale à 0,9 ;
- ✓ θ_{hkl} (en degré) la position de chaque pic de diffraction.

Tenant compte des paramètres expérimentaux relatifs au pic le plus intense (110), nous avons estimé d à 34 nm. Les valeurs calculées de la taille des cristallites et des paramètres structuraux sont résumées dans le tableau 2.

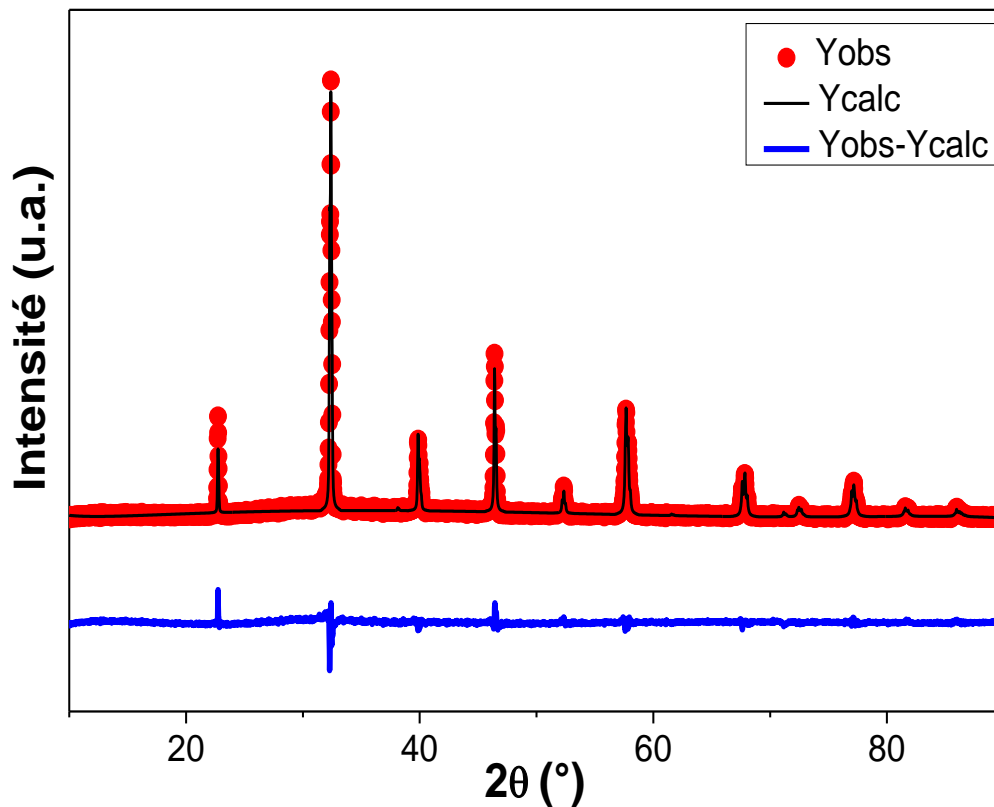


Figure 3 : Spectre DRX de LNBMO calciné à 1000°C. Spectre expérimental (en rouge), spectre calculées (ligne continue noire) et la différence entre les deux (ligne continue bleue)

Tableau 2 : Paramètres structuraux de l'échantillon LNBMO obtenus par l'affinement Rietveld.

Echantillon	LNBMO
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
Paramètres de maille	
$a(\text{\AA})$	5,5380
$b(\text{\AA})$	5,5380
$c(\text{\AA})$	13,5011
$V(\text{\AA}^3)$	358,50
Qualité d'ajustement χ^2	2,01
R_{Bragg}	1,62
R_F	1,80

IV. Caractérisation magnétique

1. Etude de l'évolution thermique de l'aimantation $M(T)$

La courbe thermomagnétique $M(T)$ du composé étudié $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$, mesurée sous un champ magnétique de 50mT, est présentée sur la figure 4. Il est à noter qu'à partir des valeurs des moments magnétiques (en uem) données par le magnétomètre, les aimantations présentées ont été converties en $uem.g^{-1}$ et ce en tenant compte de la masse de l'échantillon.

Comme on peut le voir sur la figure 4, la courbe présente une transition ferromagnétique-paramagnétique ($FM-PM$) à la température de Curie T_C . Dans l'encart de la figure, T_C peut être déterminée à partir de la position relative au pic de la courbe (dM/dT) en fonction de T . Cette analyse garantit l'existence d'un seul et unique pic attribué à la transition $FM-PM$ et la valeur de T_C a été donc estimée à 275K.

Dans la phase paramagnétique ($T > T_C$), la susceptibilité magnétique suit la loi de *Curie-Weiss* [4] :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2)$$

Où C est la constante de Curie et θ la température paramagnétique.

L'inverse de la susceptibilité (χ^{-1}) est déduit des données $M(T)$ et peut être approché par l'inverse de l'aimantation $M(T)$.

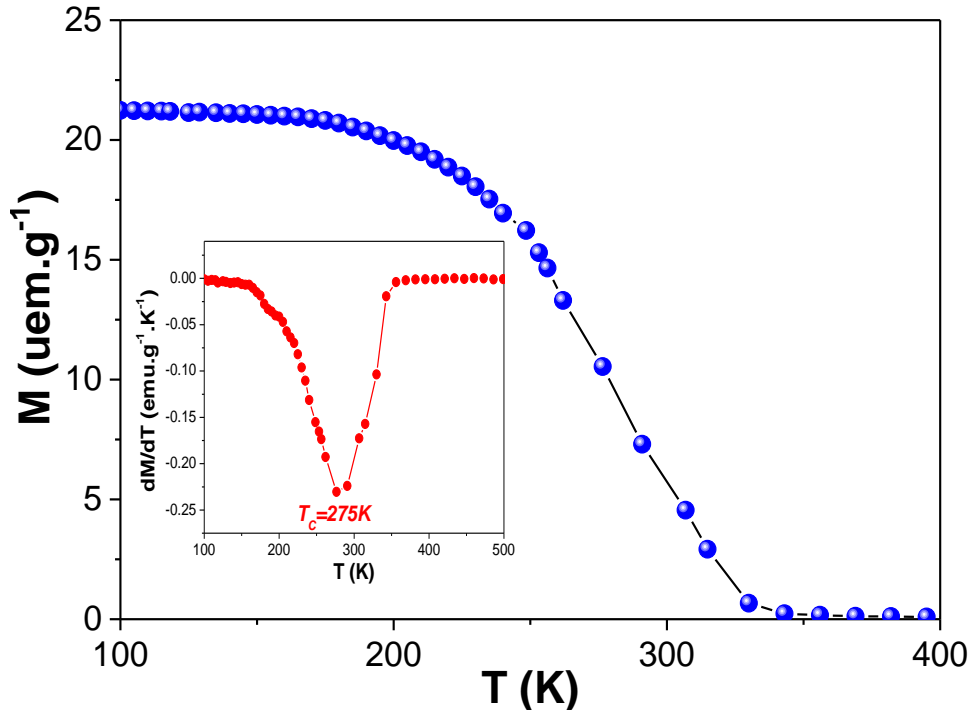


Figure 4 : Evolution de l'aimantation en fonction de la température pour LNBMO sous un champ de 50mT.

Sur la figure 5, nous représentons l'inverse de la susceptibilité (χ^{-1}) en fonction de la température. Les données de l'ajustement nous ont permis d'estimer la valeur de θ , soit θ égal à 287K. Une telle valeur positive de θ affirme la présence d'une interaction ferromagnétique [1,5]. L'évolution thermique de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T montre un comportement linéaire pour les hautes températures traduisant une caractéristique typique du comportement paramagnétique pour ces nanoparticules.

Le moment paramagnétique effectif (μ_{eff}^{exp}) peut être calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$C = \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{eff}^{exp 2}}{k_B T} \quad (3)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr et k_B la constante de Boltzmann.

Généralement, le moment effectif théorique est déterminé par la relation suivante [6] :

$$\mu_{eff} = g \sqrt{S(S+1)} \quad (4)$$

Où g est le facteur de Landé et S le moment du spin.

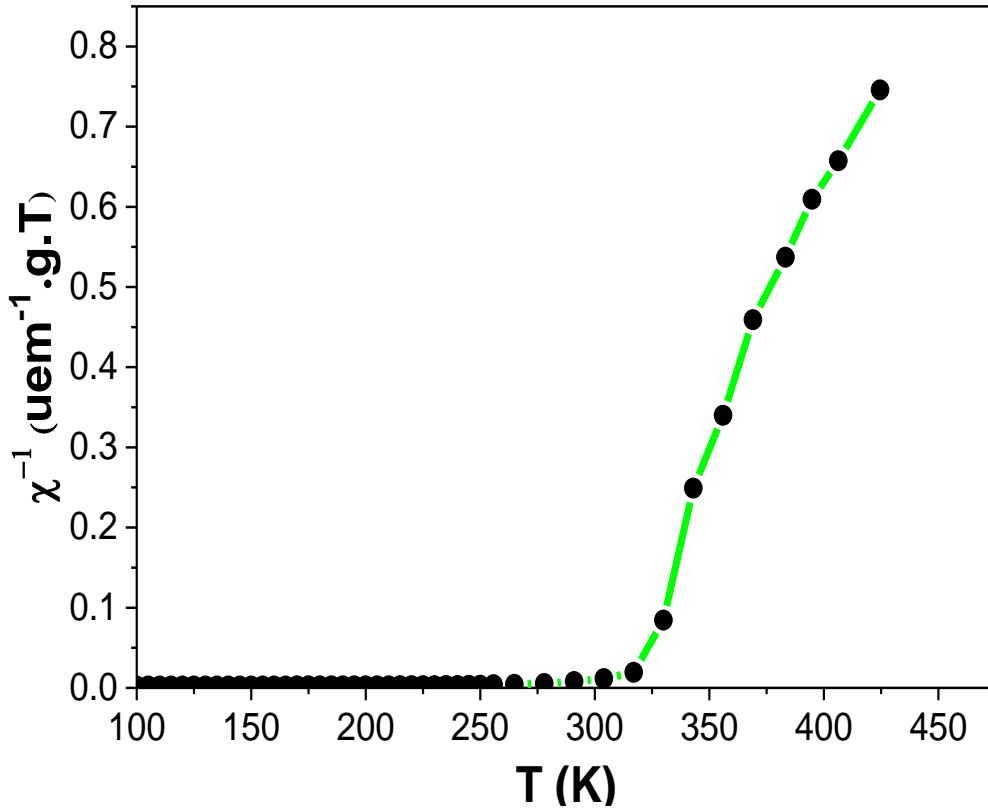


Figure 5 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique inverse pour l'échantillon LNBMO.

En tenant compte des moments orbitaux pour les cations Mn^{3+} , Mn^{4+} et Nd^{3+} , le moment effectif calculé s'écrit :

$$\mu_{eff} = \sqrt{0,05\mu_{eff}^2(Nd^{3+}) + 0,67\mu_{eff}^2(Mn^{3+}) + 0,33\mu_{eff}^2(Mn^{4+})}$$

Avec $\mu_{eff}(Nd^{3+})=3,62\mu_B$, $\mu_{eff}(Mn^{3+})=4,9\mu_B$ et $\mu_{eff}(Mn^{4+})=3,87\mu_B$.

La constante de Curie C s'est avérée être égale à $8,72\mu_B.K.T^{-1}$. Les valeurs calculées de μ_{eff}^{exp} et μ_{eff} sont respectivement égale à $6,24$ et $4,28\mu_B$. Il est clair que la valeur théorique du moment effectif est plus faible que celle expérimentale. Cet écart peut s'expliquer par la présence d'interactions ferromagnétiques dans la région paramagnétique [7,8]

2. Etude de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$

La figure 6 montre la dépendance de l'aimantation isotherme M par rapport au champ magnétique appliqué μ_0H , enregistré dans une plage de température allant de 175 à 370K. On constate qu'aux basses températures ($T < T_C$) et pour des valeurs faibles du champ appliqué, l'aimantation révèle un comportement non linéaire avec une forte augmentation.

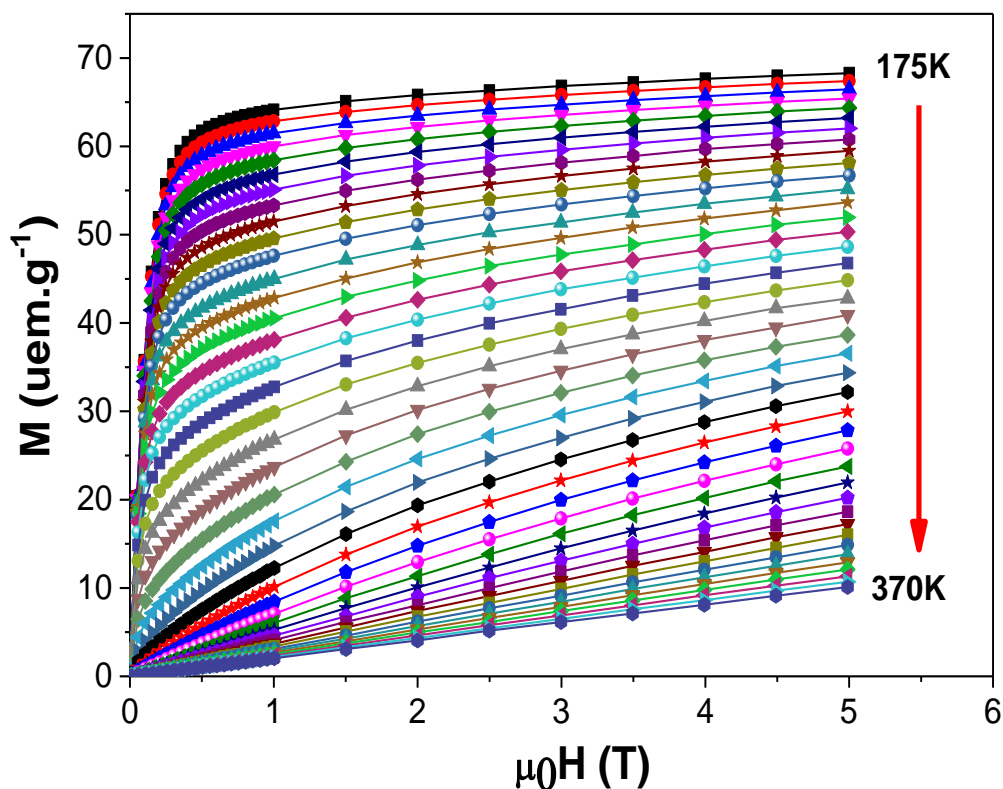


Figure 6 : Isothermes $M(\mu_0H)$ de LNBM0 pour différentes températures autour de T_C .

Au fur et à mesure que le champ appliqué augmente, l'aimantation a une tendance à la saturation qui reflète le comportement ferromagnétique de l'échantillon. Cependant, pour des températures plus élevées ($T > T_C$), on assiste à une diminution considérable de l'aimantation avec un comportement presque linéaire indiquant l'état paramagnétique. Ce comportement est dû à une agitation thermique qui désoriente les moments magnétiques.

Afin d'avoir un aperçu plus approfondi de la nature de la transition magnétique, les tracées d'Arrott (M^2 en fonction de $\frac{\mu_0 H}{M}$) ont été analysés, ils sont déduits des isothermes magnétiques comme montré sur la figure 7. Sur la base du critère de *Benjerin* [9], la pente positive du tracé d'Arrott détermine une transition de second ordre tandis qu'une pente négative indique une transition de premier ordre. Selon la figure 7, une pente positive est observée dans le graphique d'Arrott et ce pour toutes les températures. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la transition ferromagnétique-paramagnétique est systématiquement du second ordre.

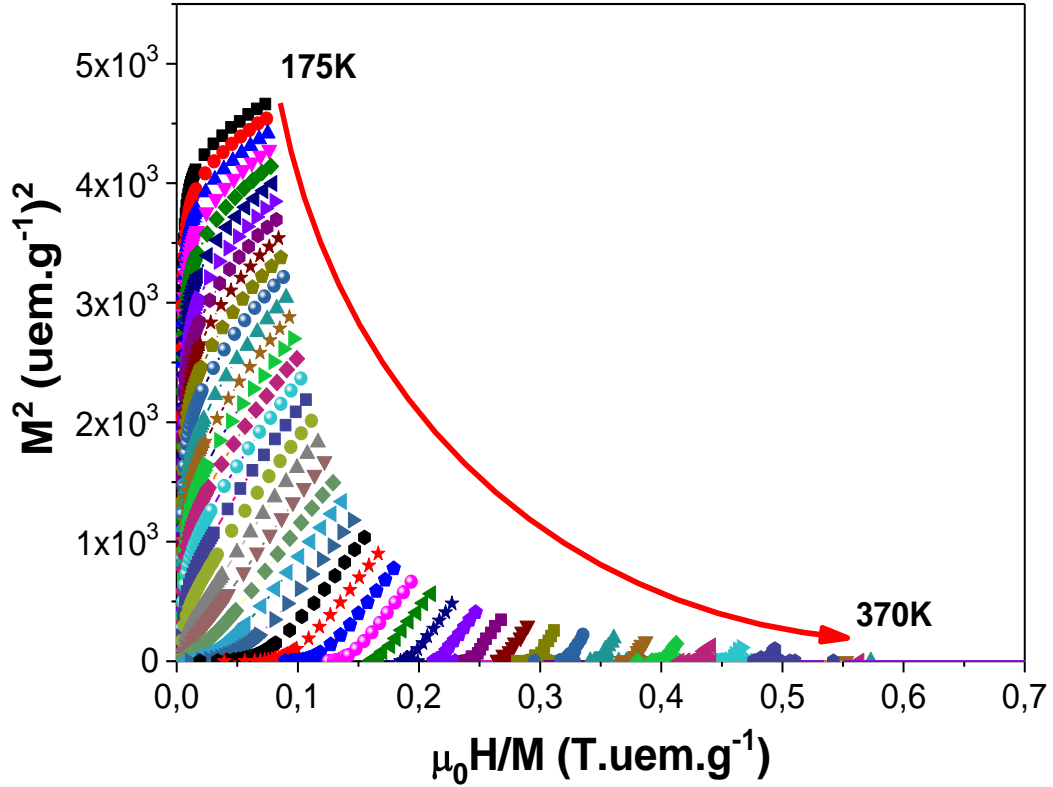


Figure 7 : Tracés d'Arrott relatifs à l'échantillon LNBMO autour de T_c .

V. Effet magnétocalorique

En se basant sur les courbes d'aimantation présentées sur la figure 5, la variation de l'entropie magnétique (ΔS_m) due à l'application du champ magnétique variant de 0 à $\mu_0 H$ est déterminée en utilisant la relation bien connue de *Maxwell* décrite dans le premier chapitre.

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = \int_0^{\mu_0 H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (5)$$

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta(\mu_0 H) \quad (6)$$

Avec M_i et M_{i+1} sont respectivement les valeurs de l'aimantation mesurées sous $\mu_0 H$, respectivement aux températures T_i et T_{i+1} .

La figure 8 représente les courbes relatives à (ΔS_m) en fonction de la température pour des champs magnétiques allant de 0 à 5T. Ces courbes font apparaître un maximum aux alentours de T_c . Sous un champ appliqué de 5T, le maximum du changement d'entropie $|\Delta S_m^{max}|$ pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ est de $2,67 \text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En comparaison avec d'autres matériaux manganite que nous avons listés dans le tableau 2, il est clair que la valeur obtenue de $|\Delta S_m^{max}|$,

pour notre échantillon, reste plus petite et ce en raison de la réduction de la taille des nanoparticules.

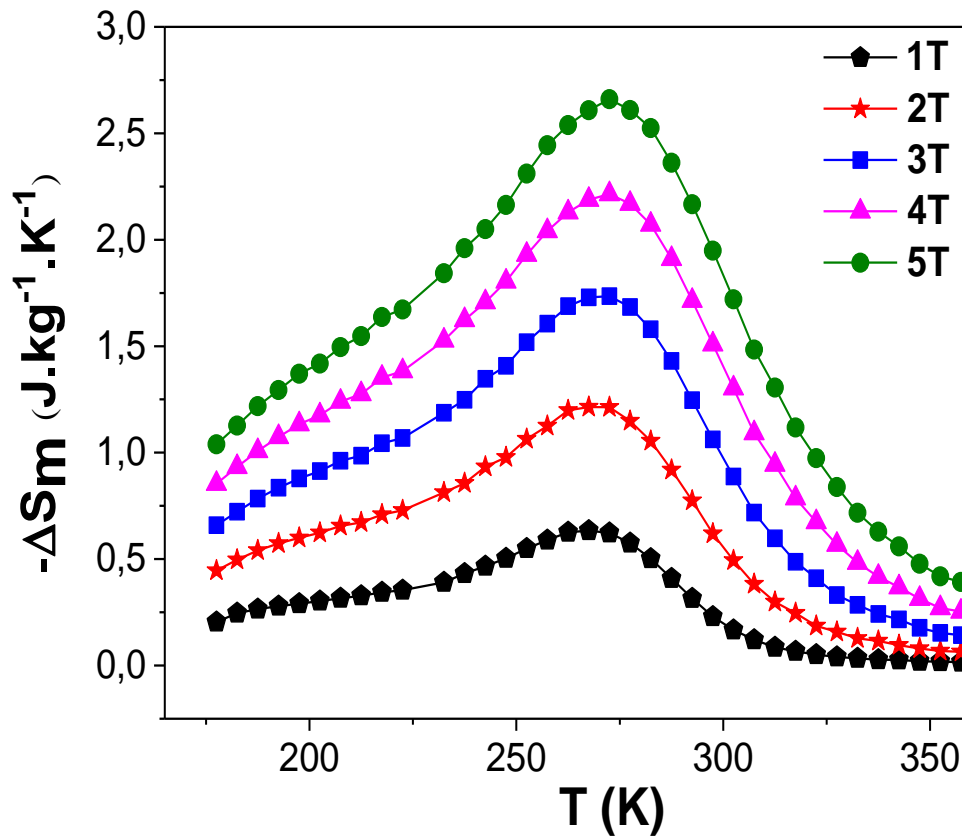


Figure 8 : Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour LNBMO à des champs magnétiques allant de 1 à 5T.

Le changement d'entropie magnétique ne permet pas d'avoir une estimation complète des performances magnétocaloriques. Le pouvoir de refroidissement relatif (*RCP*) est un excellent critère pour évaluer l'intérêt technologique des matériaux magnétocaloriques. Il représente la quantité de chaleur transmise au cours d'un cycle thermodynamique en tenant compte de la forme et de la largeur du pic ($-\Delta S_m$), il est donné par l'expression suivante :

$$RCP = |\Delta S_m^{max}| \times \delta T_{FWHM} \quad (7)$$

Avec :

- ✓ $|\Delta S_m^{max}|$, la variation d'entropie magnétique maximale ;
- ✓ δT_{FWHM} , la largeur à mi-hauteur de la courbe ($-\Delta S_m$).

Pour un champ magnétique de 5T, nous avons estimé le *RCP* à 315J.kg⁻¹.

Cette valeur comparée à celle obtenue pour le gadolinium (Gd), considéré comme le matériau magnétocalorique de référence, notre échantillon présente un RCP dont la valeur représente environ 75% de celle Gd ($RCP=410\text{J.kg}^{-1}$) pour un même champ appliqué [10]. Nous donnons dans le tableau 3, pour comparaison, les valeurs de RCP obtenues pour d'autres manganites. Comme on peut le voir, même si la valeur de $|\Delta S_m^{max}|$ est petite, celle obtenue pour le RCP est supérieure à celles obtenues pour plusieurs manganites d'où l'utilité de notre matériau.

Tableau 3 : Valeurs obtenues de $-\Delta S_m^{max}$ et du RCP pour notre échantillon et comparaison avec le Gd et d'autres manganites tirées de la littérature.

Matériau	$\mu_0 H$ (T)	T_C (K)	$-\Delta S_m^{max}$ ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	RCP (J.kg^{-1})	Référence
$\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	5	275	2,67	315	Ce travail
$\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	1	275	0,67	63	Ce travail
Gd	5	294	10,20	410	[10]
Gd	1	294	3,25	96	[10]
$\text{La}_{0,87}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	5	197	5,80	232	[11]
$\text{La}_{0,65}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_{0,30}\text{Mn}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3$	1	225	0,96	98	[12]
$\text{La}_{0,57}\text{Nd}_{0,10}\text{Sr}_{0,23}\text{MnO}_3$	5	339	4,42	186	[13]
$\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	1,5	176	3,67	99,09	[14]
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$	5	145	3,77	259,78	[15]

La capacité calorifique C_P (ou chaleur spécifique) joue un rôle important et est considérée parmi les critères de sélection des matériaux magnétocaloriques. Elle est définie comme étant la quantité d'énergie fournie par l'échange de chaleur. Pour un matériau magnétocalorique, sa valeur doit préférablement être assez grande pour réduire en effet les oscillations en température lors des alternances de débit de fluide tout en sachant qu'une valeur trop élevée tend à réduire les ΔT_{ad} adiabatiques.

Selon la variation de l'entropie magnétique, la capacité calorifique associée au champ magnétique appliqué est donnée par l'expression suivante [16] :

$$\Delta C_p = C_p(T, \mu_0 H) - C_p(T, 0) = T \frac{\partial \Delta S_m(T, \mu_0 H)}{\partial T} \quad (8)$$

La figure 9 illustre l'évolution de la capacité calorifique calculée en fonction de la température et ce pour différents champs magnétiques appliqués allant de 1 à 5T. Il ressort des courbes tracées que ΔC_p présente un changement de signe, une valeur positive au-dessus de T_C et une autre négative en dessous de T_C . Ces extrémums, soient ΔC_p^{max} et ΔC_p^{min} observés sont respectivement égaux à 10,81 et $-4,87 \text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et 14,07 et $-7,40 \text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des champs magnétiques appliqués de 3 et 5T. De telles valeurs sont comparables à celles obtenues pour le composé lacunaire $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [17].

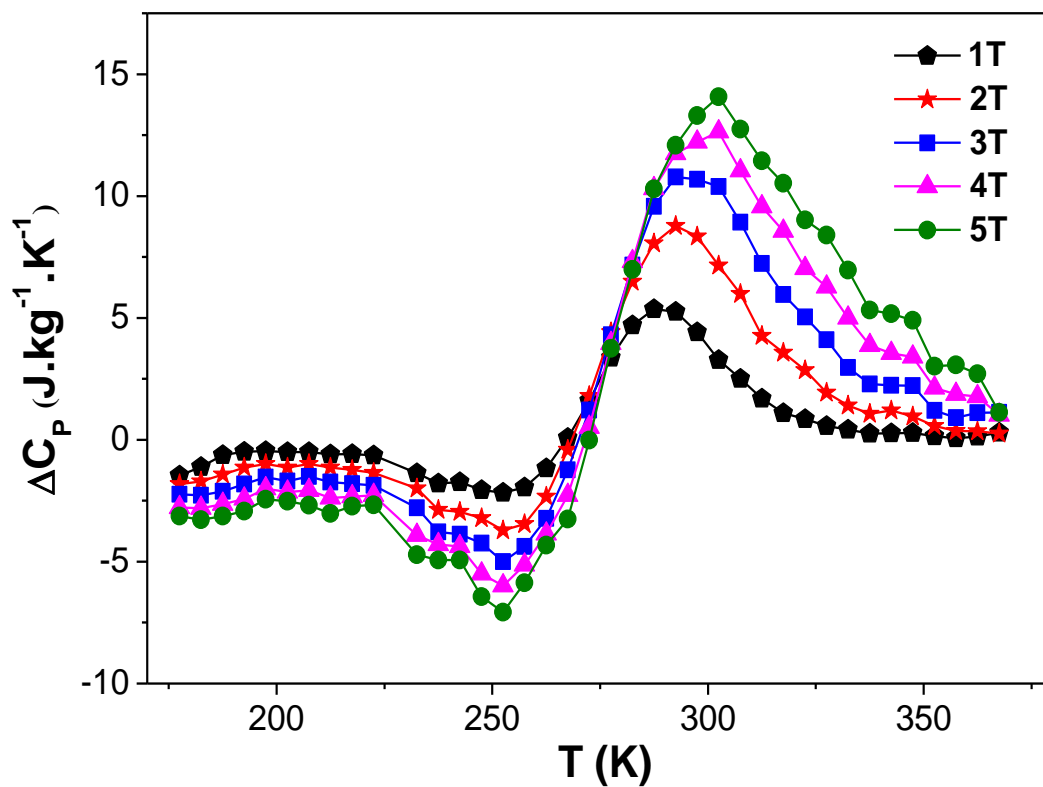


Figure 9 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués.

VI. Comportement critique

Comprendre la nature des transitions de phase et les comportements magnétiques critiques à proximité de ces transitions est essentiel pour accéder aux origines sous-jacentes des phénomènes induits par le champ magnétique tels que l'effet magnétocalorique. Dans ce qui suit, nous montrons les méthodes utilisées pour l'analyse des transitions magnétiques du second ordre et des exposants critiques des systèmes de matériaux étudiés dans ce travail de recherche doctorale. Les théories phénoménologiques sont des outils clés permettant d'interpréter les propriétés de performance de différents matériaux magnétocaloriques. Parmi ces théories, la théorie des phénomènes critiques qui a été exploitée pour justifier l'existence d'un comportement magnétocalorique universel dans les matériaux à transition de phase magnétique de second ordre [18,19].

Il a été montré que pour les matériaux qui présentent une transition magnétique du second ordre, les tracés d'Arrott modifiés (*MAPs : Modified Arrott Plots*) et la méthode de *Kouvel-Fisher (K-F)* [20] peuvent être utilisées pour déterminer précisément les exposants critiques de ces échantillons.

Selon l'hypothèse d'échelle de *Widom* [21], pour les matériaux présentant une transition magnétique du second ordre, et au voisinage de celle-ci, la divergence de la longueur de corrélation $\xi = \xi_0 \left|1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)\right|^{-\nu}$ conduit à des lois d'échelle universelles pour l'aimantation spontanée M_s et la susceptibilité initiale χ_0 .

Les exposants critiques (β , γ et δ) sont associés à l'aimantation spontanée $M_s(T)$ et la susceptibilité inverse $\chi_0^{-1}(T)$ basée sur l'équation d'état d'*Arrott-Noakes* [21-24], définies comme suit, en posant $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$:

$$M_s(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta ; \varepsilon < 0, T < T_C \quad (9)$$

$$\chi_0^{-1}(T) = \left(\frac{h_0}{M_0}\right) \varepsilon^\gamma ; \varepsilon > 0, T > T_C \quad (10)$$

$$M = DH^{1/\delta}, \varepsilon = 0, \text{où } T = T_C \quad (11)$$

Où M_0 , h_0 et D sont les amplitudes critiques, alors que β , γ et δ sont les exposants critiques.

1. Méthode des tracés d'Arrott Modifiés (MAPS)

Dans cette méthode, quatre types d'exposants d'essai ont été utilisés pour réaliser les tracés réguliers d'Arrott afin de déterminer les valeurs correctes de β et γ . [25,26]

- 3D-Ising ($\beta=0,325$; $\gamma=1,24$);
- 3D-Heisenberg ($\beta=0,365$; $\gamma=1,336$);
- Champ moyen tricritique ($\beta=0,25$; $\gamma=1$);
- Champ moyen ($\beta=0,5$; $\gamma=1$).

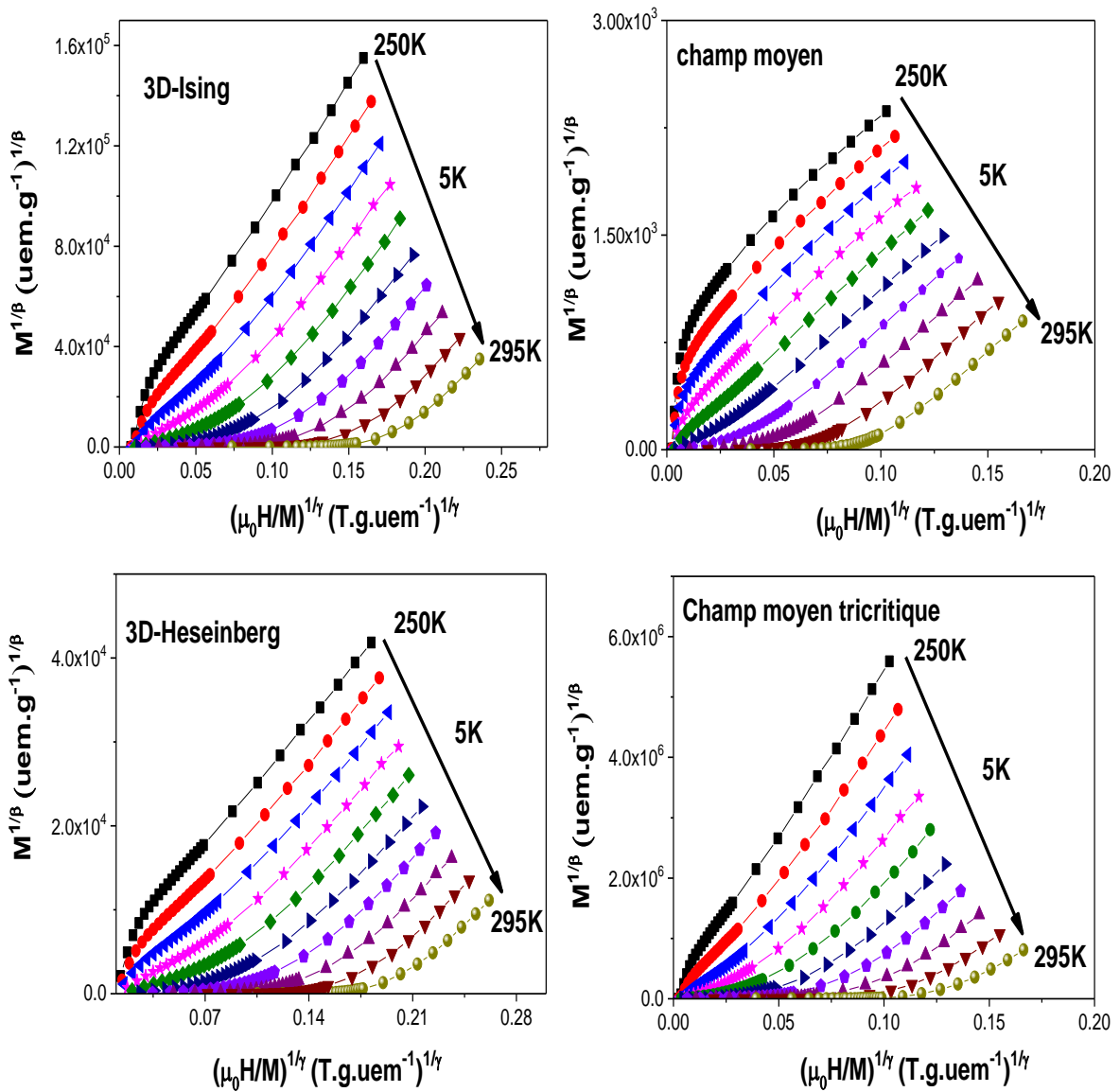


Figure 10 : Isothermes d'Arrott modifiées de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ pour les quatre modèles : 3D-Ising, champ moyen, 3D-Heisenberg et champ moyen tricritique.

Par conséquent, l'isotherme $M(\mu_0H)$ est converti en série de tracés d'Arrott isothermes $M^{1/\beta}(\mu_0H/M)^{1/\gamma}$ pour obtenir la bonne valeur des exposants critiques et affirmer la classe d'universalité. La figure 11 illustre les tracés d'Arrott modifiées de l'échantillon LNBMO. D'après cette figure, tous les modèles montrent des lignes parallèles les unes aux autres à des champs magnétiques élevés ce qui rend difficile l'identification du modèle le plus approprié.

Pour cette raison, la pente relative (RS) à T_C est calculée comme suit :

$$RS = \frac{s(T)}{s(T_C)} \quad (11)$$

Étant donné que les tracés d'Arrott ($MAPs$) sont des séries de lignes droites, le modèle le plus approprié doit donc avoir une valeur de RS proche de 1 [27]. Comme on peut le constater à partir de la figure 11, le modèle permettant une meilleure description de notre échantillon est le modèle de champ moyen. On voit bien que la ligne relative à $T=270K$ traverse l'origine.

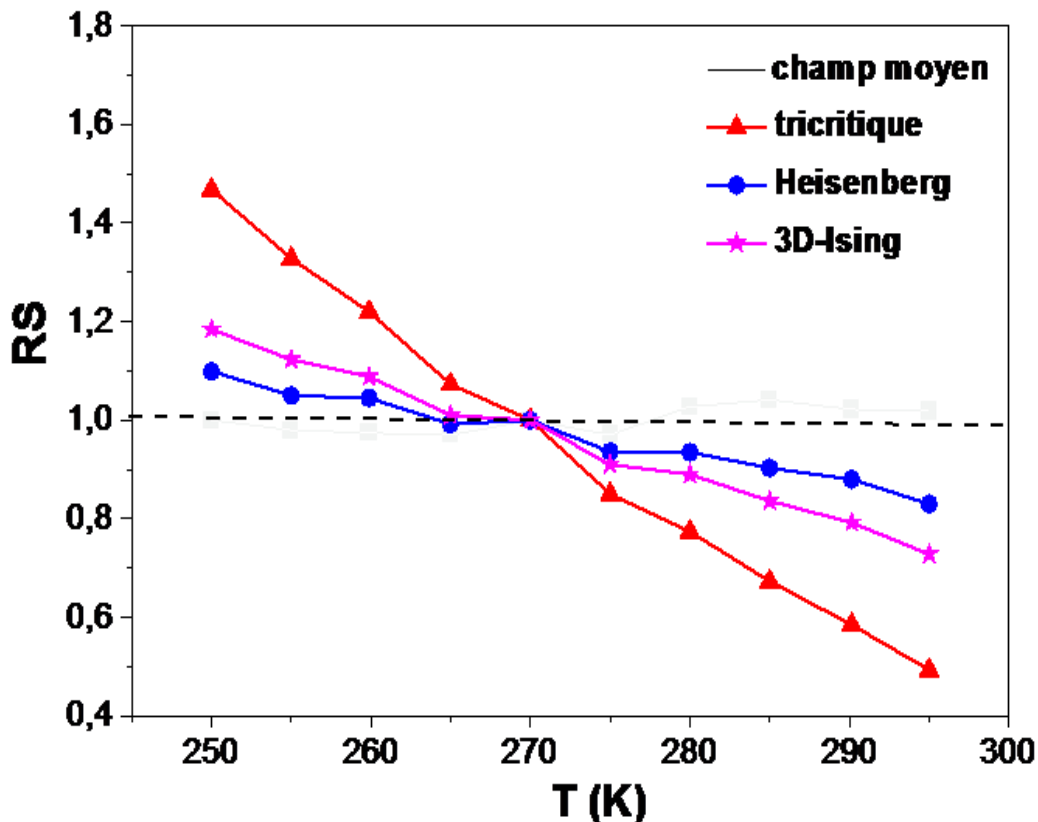


Figure 11 : Pente relative, RS , appliqués aux quatre modèles.

En utilisant les valeurs d'essai des exposants critiques du modèle champ moyen, l'aimantation spontanée $M_S(T, 0)$ est obtenue à partir de l'intersection de la ligne linéaire avec l'axe $M^{1/\beta}$ pour un champ magnétique élevé et ce pour $T < T_C$. De la même manière, pour $T > T_C$, l'inverse de la susceptibilité (χ^{-1}) est déterminé à partir de l'intersection avec l'axe $(H/M)^{1/\gamma}$.

En se basant sur les équations 9 et 10 et par ajustement linéaire des données de $\ln M_S(T)$ et $\ln \chi_0^{-1}(T)$, les coefficients β et γ sont déterminées comme présenté sur la figure 11. Les exposants critiques suivant le tracé d'Arrott modifié sont donnés comme suit ($T_C=265\text{K}$, $\beta=0,54\pm 0,03$) et ($T_C=280\text{K}$, $\gamma=1,14\pm 0,02$).

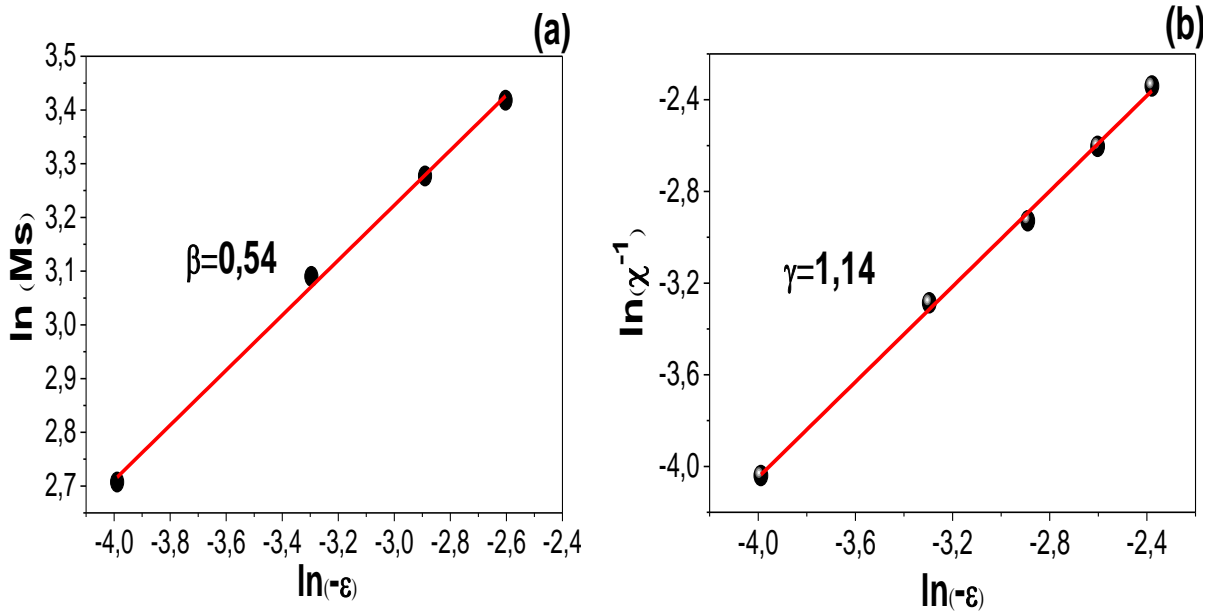


Figure 12 : Valeurs des exposants critiques β et γ sur la base des équations (9) et (10) de l'échantillon LNBM0.

D'autre part, l'exposant critique δ est déterminé en utilisant la relation d'échelle de Widom [18] donnée par l'équation (12) :

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} \quad (12)$$

Il vient que la valeur de δ pour ce point critique est estimée à 3,11.

Nous pouvons conclure bien évidemment que les valeurs des exposants critiques δ , β , γ obtenues par les MAP sont proches des valeurs du modèle champ moyen indiquant ainsi que les interactions à longue distance dominant le comportement critique autour de T_C .

Afin d'affirmer davantage leur fiabilité, nous avons tracé $M^{1/\beta}$ en fonction de $(\mu_0 H/M)^{1/\gamma}$ en utilisant les exposants critiques des tracés d'Arrott modifiés comme montré sur la figure 13. On peut observer que les droites montrent un parallélisme et la droite relative à T_C traverse l'origine.

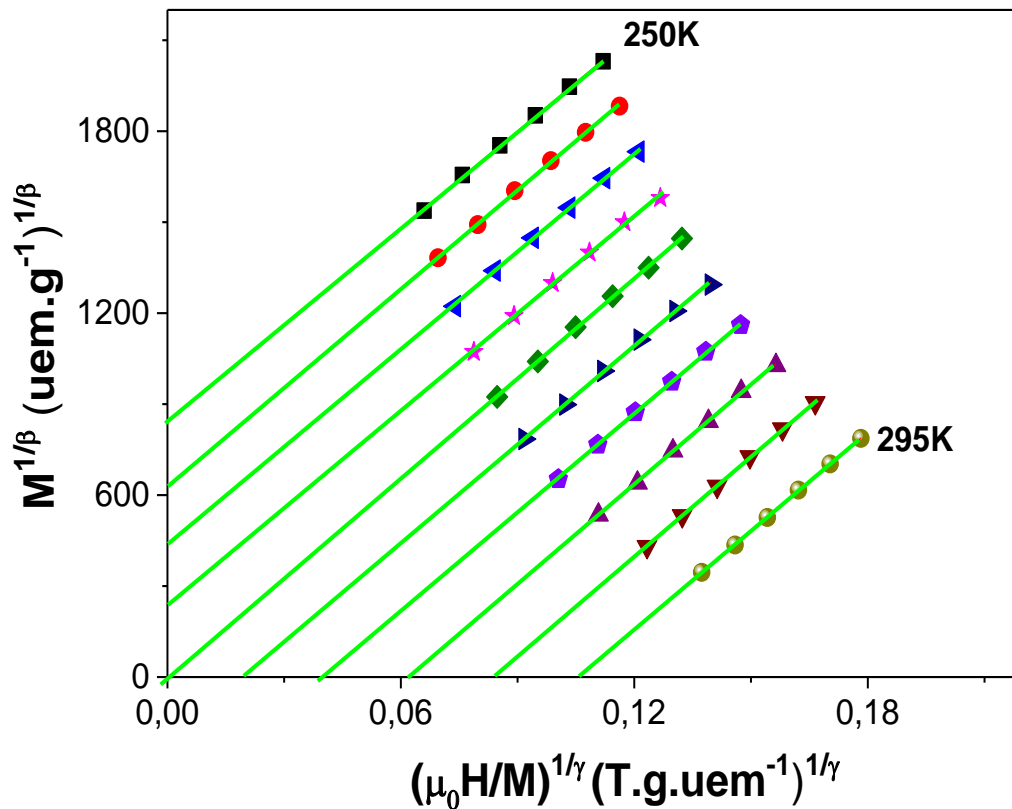


Figure 13 : Tracées d'Arrott modifiées $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec les exposants critiques ($\beta=0,53$ et $\gamma=1,04$).

2. Méthode de Kouvel Fisher

Comme alternative à la méthode *MAP*, les valeurs des exposants critiques β et γ peuvent être obtenues par la méthode de *Kouvel Fisher* [28]. Selon cette approche, les graphiques de $M_S(dM_S/dT)$ et $\chi_0^{-1}(d\chi_0^{-1}/dT)$ en fonction de la température T devraient donner des lignes avec des pentes $1/\beta$ et $1/\gamma$ respectivement et ce comme montré sur la figure 14. Les intersections avec l'axe T donnent la valeur de la température de Curie T_C . Les valeurs déterminées des exposants critiques obtenues par la méthode de *Kouvel Fisher* sont :

- $\beta=0,55\pm 0,04$, $T_C=270,5$ K
- $\gamma=1,17\pm 0,03$, $T_C=272$ K

Comme prévu, ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir des graphiques d'Arrott modifiées.

Par conséquent, nous pouvons conclure que les exposants critiques pour l'échantillon LNBM0 sont conformes à l'approche du champ moyen qui indique la dominance de l'ordre ferromagnétique à longue portée au voisinage de la température de Curie. Cependant, nous remarquons un très petit écart des valeurs β et γ ($\beta=0,55$ et $\gamma=1,17$) par rapport à la valeur standard dans ce modèle ($\beta=0,5$ et $\gamma=1$).

Ce comportement peut s'expliquer par la présence d'une inhomogénéité magnétique. En fait, un comportement similaire a été observé dans plusieurs manganites nanostructurées tels que $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (avec $\beta=0,56$ et $\gamma=1,14$) [29] et $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ (avec $\beta=0,55$ et $\gamma=1,17$) [30]. Il est à rappeler que les valeurs des exposants critiques sont influencées par la méthode d'élaboration ainsi que par la température de frittage [31,32]. La réduction de taille peut provoquer une transition d'un ordre à longue portée à un ordre à courte portée en créant des effets de surface plus importants.

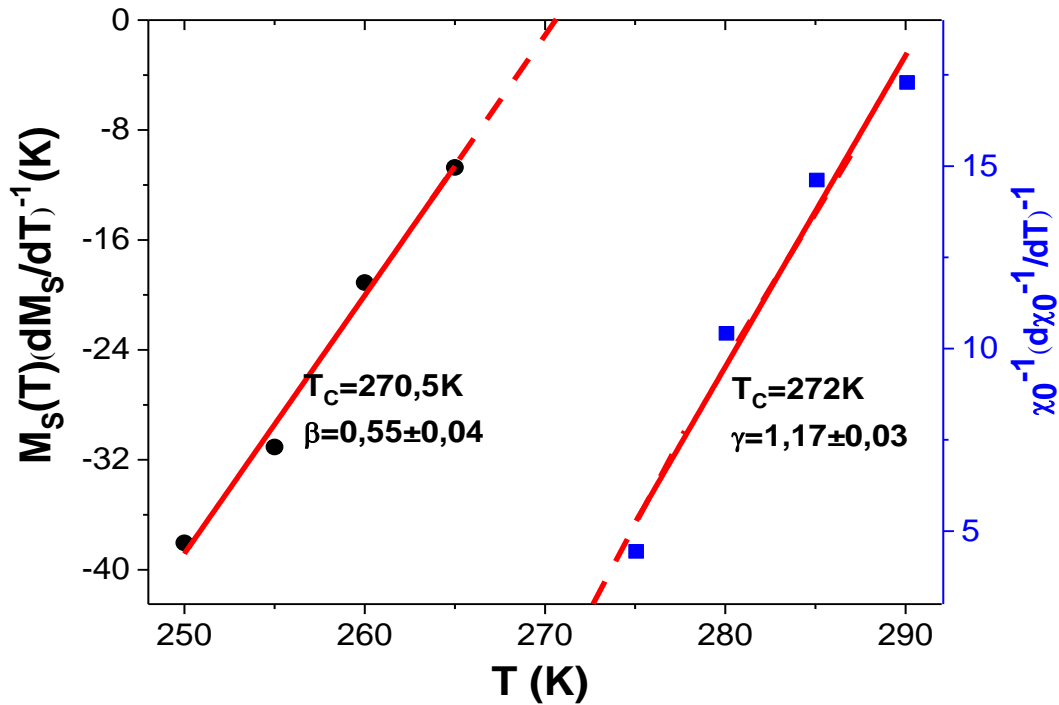


Figure 14 : Exposants critiques déduits par l'approche de Kouvel Fisher.

VII. Conclusion :

Nous avons élaboré par la méthode de coprécipitation l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ dont nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques. L'affinement de Rietveld indique que ce composé cristallise dans une structure pérovskite rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. L'analyse affirme la présence d'une seule phase dont la taille moyenne des cristallites a été estimée à 34nm. Des études magnétocaloriques, nous avons conclu que notre échantillon présente un pouvoir de refroidissement, RCP , représentant environ 75% de celui du Gadolinium pour ($\mu_0 H=5T$), matériau de référence. Les exposants critiques ont été déterminés pour la transition paramagnétique-ferromagnétique en utilisant les tracés d'Arrott modifiés. Les exposants critiques estimés suivent le modèle de champ moyen avec un très petit écart révélant la présence d'inhomogénéité magnétique.

Références :

- [1] S. Choura-Maatar, R. M'nassri, M. Cheikhrouhou-Koubaa, M.Koubaa, A. Cheikhrouhou, EK. Hlil, *J. Magn. Magn. Mater.* 433 (2017) 239-247.
- [2] F. Issaoui, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Low. Temp. Phys.* 200 (2020) 1-15.
- [3] RA. Young, DB. Wiles, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 430-438.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed (Wiley, NewYork, 1986) 404-406.
- [5] S. Singh, D. Singh, *J. Alloy. Compd.* 702 (2017) 249-257.
- [6] H. Taguchi, *J. Solid State Chem.* 131 (1997) 108-114.
- [7] A. Selmi, R. M'Nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, N. ChnibaBoudjada, A. Cheikhrouhou, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 627-633.
- [8] F. Saadaoui, R. M'Nassri, H. Omrani, M. Koubaa, NC. Boudjada, A.Cheikhrouhou, *J. RSC Adv.* 6 (56) (2016) 50968.
- [9] SK. Banerjee, *J. Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 16-17.
- [10] VK. Pecharsky, KA. Gschneidner, *J. Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494-4497.
- [11] A. Szewczyk, H. Szymczak, A. Winiewski, K. Piotrowski, R. Kartaszyski, B. Dabrowski, S. Kolenik, Z. Bukowski, *J. Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1026-1028.
- [12] ZM. Wang, G. Ni, QY. Xu, H. Sang, YW. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* 234 (2001) 371-374.
- [13] S. Mnefgui, A. Dhahri, N. Dhahri, EK. Hlil, J. Dhahri, *J. Magn. Magn. Mater.* 340 (2013) 91-96.
- [14] MH. Phan, VT. Phan, SC. Yu, JR. Rhee, NH. Hur, *J. Magn. Magn. Mater.* 272(2004) 2337-2339.
- [15] HB. Khelifa, R. M'Nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, EK. Hlil, A. Cheikhrouhou, *J. Ceram. Int.* 43 (2017) 1853-1861.
- [16] R. M'Nassri, A. Selmi, NC. Boudjada, A. Cheikhrouhou, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 53-64.
- [17] J. Makni-Chakroun, R. M'Nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, N. Chniba-Boudjada, A. Cheikhrouhou, *J. Chem. Phys. Lett.* 707 (2018) 61-70.
- [18] V. Franco, A. Conde, JM. Romero-Enrique, JS. Blázquez, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 28.
- [19] QY. Dong, HW. Zhang, JR. Sun, BG. Shen, V. Franco, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 1-4.
- [20] M. Jeddi, H. Gharsallah, M. Bejar, M. Bekri, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. RSC Adv.* 8 (2018) 9430-9439.
- [21] B. Widom, *J. Chem. Phys.* 43(1965) 3898.
- [22] A. Arrott, JE. Noakes, *J. Phys. Rev. Lett.* 19 (1967) 786.

- [23] J. Yang, YP. Lee, *J. Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 142512.
- [24] TL. Phan, PQ. Thanh, NH. Sinh, KW. Lee, SC. Yu, *Curr. J. Appl. Phys.* 11 (2011) 830.
- [25] N. Kaul, *J. Magn. Magn. Mater.* 53 (1985) 5.
- [26] K. Huang, *Statistical Mechanics, second ed.*, Wiley, New York, 1987.
- [27] S. Hcini, M. Boudard, S. Zemni, M. Oumezzine, *J. Ceram. Int.* 41 (2015) 2042–2049.
- [28] J. Khelifi, A. Tozri, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Magn. Magn. Mater.* 349 (2014) 149-155.
- [29] T. Raoufi, MH. Ehsani, DS. Khoshnoud, *J. Ceram. Int.* 43 (2017) 5204-5215.
- [30] P. Nisha, SS. Pillai, MR. Varma, KG. Suresh, *J. Solid. State. Sci.* 14 (2012) 40-47.
- [31] M. Oumezzine, O. Pena, S. Kallel, *J. Alloy. Compd.* 539 (2012) 116-123.
- [32] A. Ezaami, I. Sfifir, W. Cheikhrouhou-Koubaa, A. Cheikhrouhou, *J. Alloy. Compd.* 693 (2017) 658-666.

**Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation magnétique des
composites $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3 / (0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5 ; 0,6$ et $0,7$)**

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration par coprécipitation des composites à base de manganites. Nous présenterons l'effet de la concentration en Zinc (Zn) dans le spinelle $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0,5 ; 0,6$ et $0,7$) présenté comme phase secondaire sur les propriétés structurales, magnétiques et plus particulièrement sur les paramètres magnétocaloriques du composé mère $La_{0,62}Nd_{0,05}Ba_{0,33}MnO_3$. L'ajout du spinelle avait pour objectif d'ajuster certains paramètres magnétiques de ces matériaux à l'ambiante et d'améliorer aussi davantage leurs performances magnétocaloriques à savoir la variation d'entropie magnétique maximale ($-\Delta S_m^{max}$) et le pouvoir relatif de refroidissement *RCP*.

II. Les matériaux composites

Un matériau composite est constitué de l'assemblage solide d'au moins deux matériaux de natures différentes. Cette association leur confère une amélioration de leurs performances. Il est à noter que les matériaux composites ont connu récemment un grand essor dans le développement des matériaux magnétocaloriques. Ainsi, des études récentes [1-4] ont montré, qu'ils ont tendance à renforcer les propriétés magnétocaloriques.

A la lumière des travaux de recherche sur les manganites, *Das et al.* [5] ont mis en évidence l'amélioration de l'effet magnétocalorique dans le composite $Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3-La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ par rapport aux nanomatériaux bien connus $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$. En effet, l'ajout de $Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ comme phase secondaire a élargi la plage de température de fonctionnement ce qui a fait augmenter les valeurs du *RCP* et ce de 204 à $234 J.K^{-1}$ pour $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ et $Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3-La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ respectivement. Il a été également observé un accroissement de 35% du *RCP* dans le composite $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3/La_{0,8}K_{0,2}MnO_3$ [6]. D'autres études se sont focalisées sur l'ajout des oxydes dont on peut citer les travaux effectués par *Jha et al.* [7] qui ont montré un bon renforcement des propriétés magnétocaloriques en utilisant un oxyde d'argent dans une matrice formée de manganites de type $La_{0,70}Ca_{0,30-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0$ et $0,10$).

Dans cette optique, nous avons utilisé comme phase secondaire le spinelle $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ dont la teneur x en Zinc varie de $0,5$ à $0,7$ dans la matrice $La_{0,62}Nd_{0,05}Ba_{0,33}MnO_3$. Notre choix s'est porté sur le spinelle $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ pour plusieurs raisons qui nous ont motivées : c'est un matériau préalablement élaboré par le même processus qui est la coprécipitation et étudié en détail, dans notre laboratoire, par *Rabi et al.* [8].

Ce matériau a démontré de très bonnes propriétés structurales, magnétiques et des performances magnétocaloriques destinées pour des applications dans la réfrigération magnétique.

En outre, par un simple dopage de Ni par Zn, la température de Curie peut être facilement ajustée et déplacée vers la température ambiante.

III. Méthode de synthèse

Les échantillons ont été produits en trois étapes. Dans un premier temps, la phase $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ a été préparée par le processus de coprécipitation, comme elle a été décrite dans le chapitre précédent et ce en utilisant un rapport stœchiométrique avec des poudres de haute pureté de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme matières premières. La poudre obtenue a été par la suite calcinée sous air à 1000°C pendant 2h. Dans une seconde étape, les échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec des teneurs différentes ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$) ont été élaborés selon le même procédé que le $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et ce en prenant des quantités stœchiométriques de chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrate de Nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et nitrate de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les poudres de spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtenues ont été calcinées sous air à 1000°C pendant 2h. Finalement, les composites ont été préparés en mélangeant 75% de phase pérovskite $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et 25% de phase spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec plusieurs compositions ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$). Les poudres composites ont été broyées soigneusement dans un mortier et frittées sous air à 1000°C pendant 10h. Les conditions de broyage et de calcination assurent une bonne homogénéisation de nos échantillons. En outre, la basse température de frittage a été choisie méticuleusement afin d'éviter une réaction chimique entre $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et du $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

IV. Caractérisation structurale

Pour nous assurer de l'existence des deux phases, spinelle et pérovskite, ainsi que l'absence d'une inter-diffusion entre elles, nous avons enregistré les spectres de diffraction RX des composites $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$) comme le montre la figure 1.

Pour des raisons de simplicité, nous adoptons les abréviations suivantes :

- $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: **LZ5** ;
- $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$: **LZ6** ;
- $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$: **LZ7**.

Les spectres ont révélé la coexistence de deux phases différentes correspondantes à la phase pérovskite $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et à la phase spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

D'après le logiciel X'Pert HighScore Plus, le $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ cristallise dans la structure rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$ et en contrepartie les pics $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (**NZF**);

marqués par un astérisque de couleur rouge (*); ont été indexés conformément à la structure cubique dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Aucune trace de phase indésirable n'a été détectée traduisant ainsi qu'aucune réaction chimique ou inter-diffusion entre les deux phases ne s'est produite pendant le processus de frittage. On peut constater que l'intensité de la phase spinelle est très faible par rapport à la phase pérovskite ce qui est dû sans doute au faible pourcentage du $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ dans l'échantillon qui est de 25%.

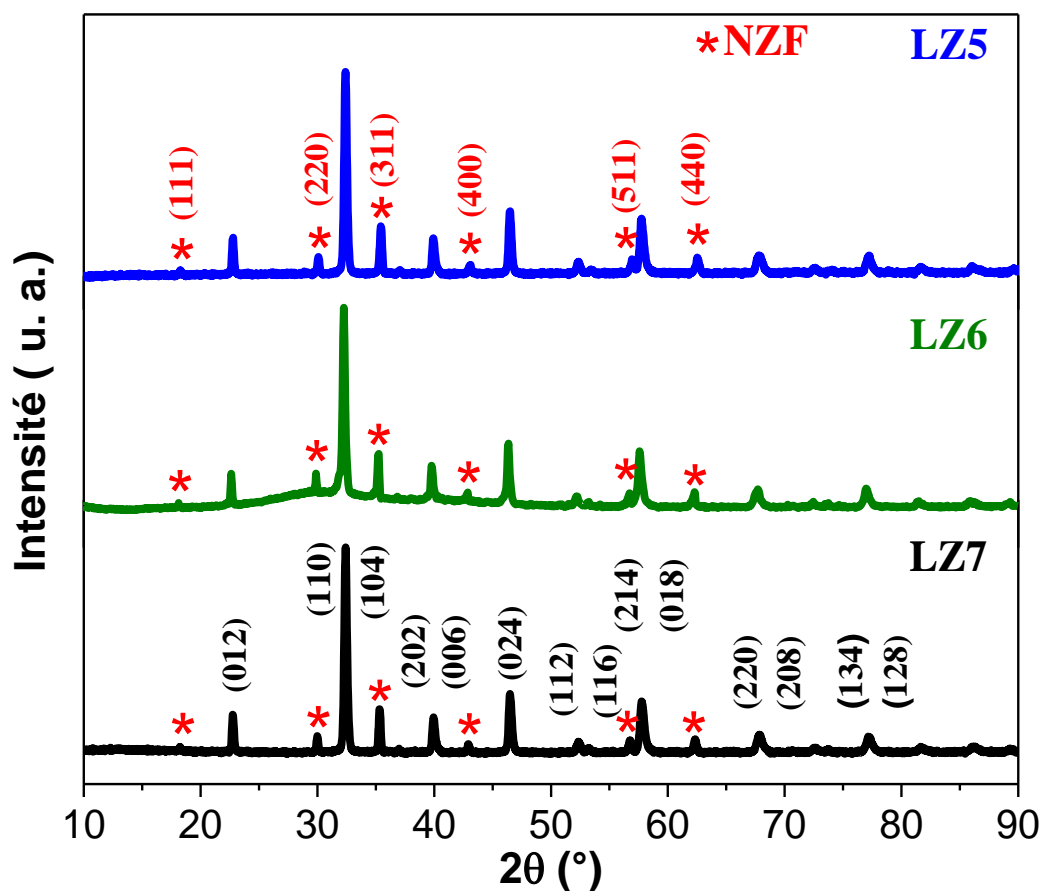


Figure 1 : Spectres RX pour les composites $(0,75)La_{0,62}Nd_{0,05}Ba_{0,33}MnO_3/(0,25)Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0,5 ; 0,6$ et $0,7$) (LZ5, LZ6 et LZ7).

Tableau 1 : Paramètres de maille pour les phases $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ dans les composites $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$).

Composition x	Phase $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$		Phase $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$
	$a=b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a=b=c(\text{Å})$
0,5	5,5280	13,5520	8,3990
0,6	5,5278	13,5501	8,4182
0,7	5,5280	13,5522	8,4184

Les paramètres de maille obtenus sont résumés dans le tableau 1. Pour la phase pérovskite, les paramètres du réseau sont restés presque inchangés. Cependant, concernant le spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, il est clair que le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la teneur en Zn. Une variation similaire peut être associée à la substitution d'un cation de petite taille, soit le Ni ($0,78\text{Å}$) par un plus un cation de taille plus grande, soit le Zn ($0,83\text{Å}$) [8].

V. Analyse morphologique

La présence de la phase secondaire a été confirmée aussi par Microscopie Electronique à Transmission (*MET*), associée aux analyses chimiques *EDS*, considérée comme un instrument parfait pour la caractérisation structurale et chimique à l'échelle nanométrique. Les observations *MET/EDS* révèlent bien évidemment les deux types de nanoparticules comme le laisse voir la figure 2 relative à l'échantillon LZ6. Par ailleurs, la figure (2.a) montre la distribution des grains avec deux tailles différentes, suggérant la coexistence de deux phases. L'analyse *EDS* (Figure 2.b-c) montre que les nanoparticules de petites tailles appartiennent à la phase pérovskite $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ (région 2, en vert sur la figure 2.a), tandis que les nanoparticules spinelles possèdent des tailles plus grandes (région 1, en rose sur la figure 2.a). La taille moyenne des grains pour la phase pérovskite est estimée à 45nm , tandis que pour le spinelle, la taille est de 102nm . On peut remarquer que les nanoparticules de $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ sont plus prédominantes par rapport à celles du spinelle.

Conformément aux résultats de diffraction X, ceci est lié à la faible concentration de la phase secondaire $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (25%). La distribution des différents éléments chimiques est

montrée sur la cartographie X (Figure 2.d-k). Comme on peut le noter, l'élément Nd n'est pas visible sur cette cartographie et qui peut s'expliquer par le fait que la raie relative à l'élément Nd se situe à la même énergie que celle de l'élément Ba et par conséquent il est inconcevable de donner l'emplacement exact de Nd sur la cartographie (voir Figure 2).

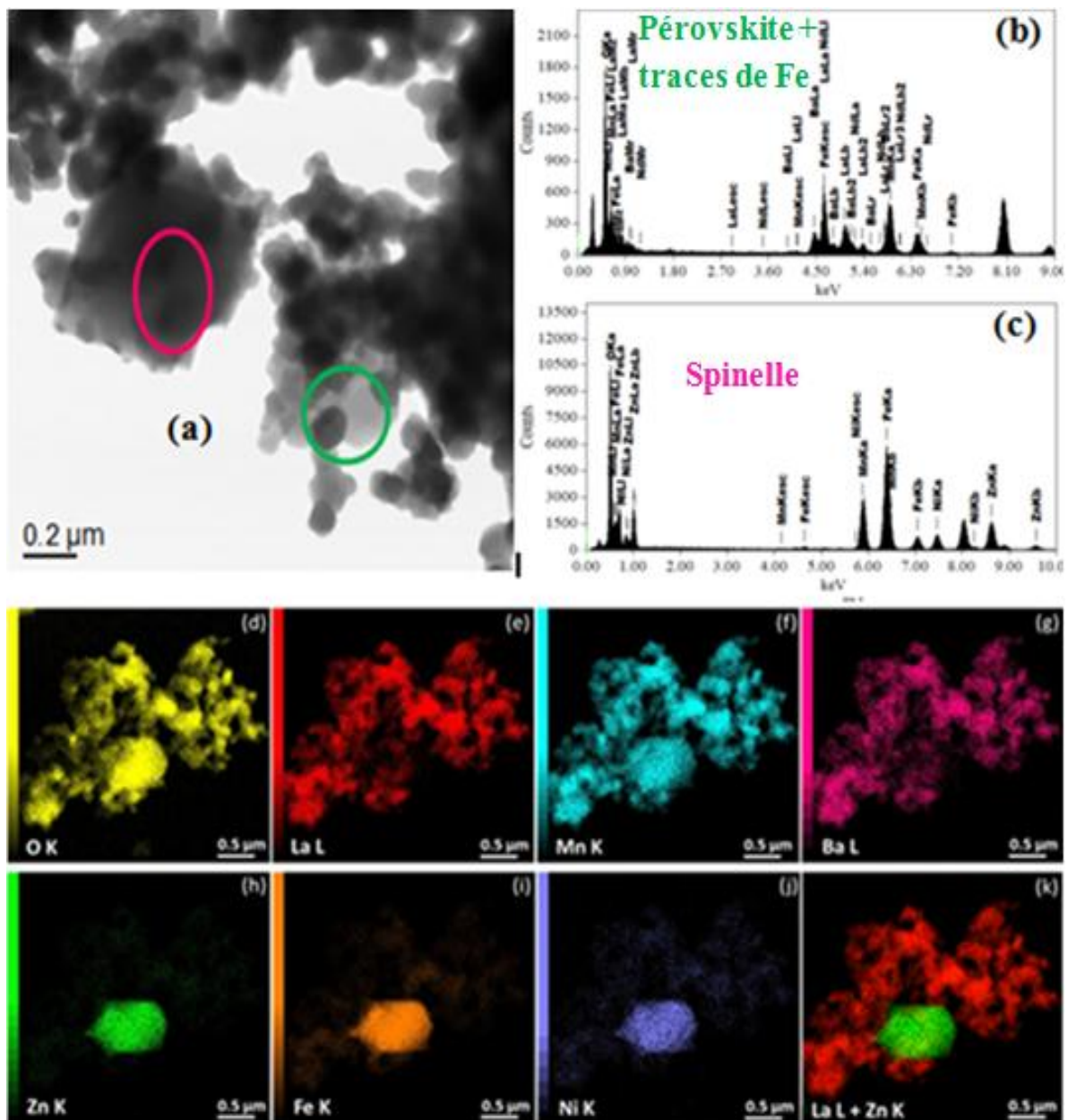


Figure 2 : Image *MET* typique (a) et analyses *EDS* (b et c) ainsi que la cartographie X des éléments relatives à l'échantillon LZ6.

Un tel comportement est signature d'une diminution de la température de Curie. Ceci se traduit donc par une diminution du champ hyperfin moyen qui passe de la valeur 38,17 à 21,04T. Aussi, il est à noter que les spectres Mössbauer ne font apparaître aucune composante additionnelle en plus de celles relatives à $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ et à $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$. Un tel résultat a été confirmé par les analyses de diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission.

Rappelons que le déplacement isomérique, IS , représentant la densité d'électrons, s , au niveau du noyau de fer est très sensible à l'état d'oxydation du fer et au nombre de coordination. Il est bien connu que pour le Fe^{2+} et Fe^{3+} , ce déplacement se situe respectivement dans les domaines de vitesses $0,6-1,7\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,1-0,5\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [10]. Ainsi, les valeurs déterminées pour nos spectres sont comprises entre $0,30$ et $0,35\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sont, sans aucun doute, attribuées à la présence des ions Fe^{3+} dans nos échantillons.

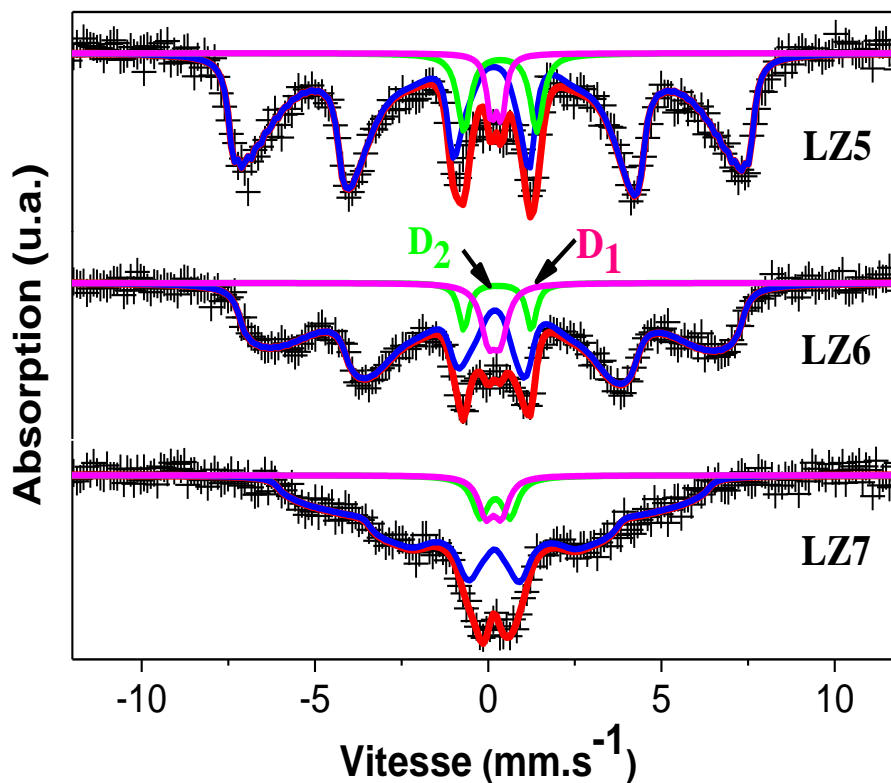


Figure 3 : Spectres Mössbauer pour $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5, 0,6$ et $0,7$) (LZ5, LZ6 et LZ7)

Tableau 2 : Paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres Mössbauer de la figure 3.

Matériau	Composante	H_{hyp} (T)	A(%)	IS (mm.s ⁻¹)	$\langle \Delta E_Q \rangle$ mm.s ⁻¹
LZ5	<i>Distribution</i>	38	86,56	0,47	
	<i>Doublet (D1)</i>		8,95	0,36	1,25
	<i>Doublet (D2)</i>		4,47	0,40	2,20
LZ6	<i>Distribution</i>	32,22	88,28	0,45	
	<i>Doublet (D1)</i>		7,02	0,33	0,35
	<i>Doublet(D2)</i>		4,70	0,43	1,95
LZ7	<i>Distribution</i>	21,04	85,45	0,36	
	<i>Doublet (D1)</i>		8,05	0,36	0,85
	<i>Doublet (D2)</i>		6,50	0,31	0,45

2. Etude de l'évolution thermique de l'aimantation $M(T)$

La figure 4 montre la dépendance en température de l'aimantation, $M(T)$, pour les échantillons LZ5, LZ6 et LZ7 sous un champ magnétique appliqué de 50mT. Comme on peut le constater, toutes les courbes présentent une transition de phase Ferromagnétique-Paramagnétique (*FM-PM*) qui se traduit par une diminution de l'aimantation $M(T)$ avec l'augmentation de la température T . La température de Curie, T_C , a été déterminée à partir du minimum de la dérivé de l'aimantation par rapport à la température T , dM/dT , en fonction de la température (voir l'encadré de la figure 4). T_C a été estimée égale à 290, 280 et 255K pour $x=0,5$; 0,6 et 0,7 respectivement. Ce résultat est conforme avec les mesures de spectrométrie Mössbauer.

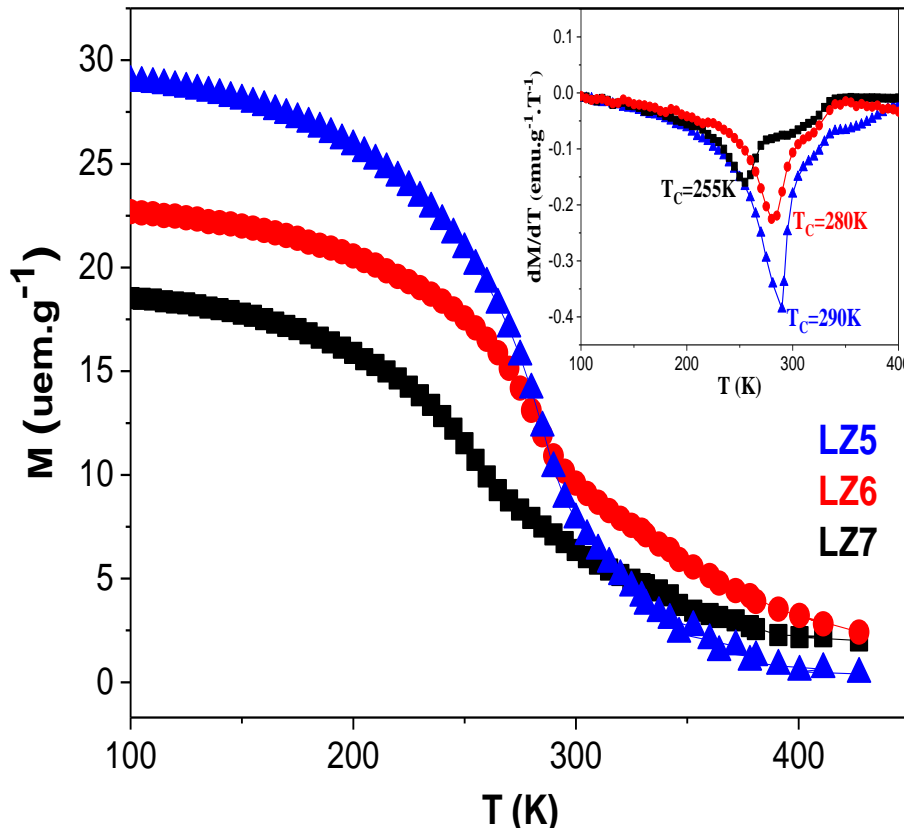


Figure 4 : Evolution thermique de l'aimantation pour LZ5, LZ6 et LZ7 sous un champ appliqué de 50mT. L'encart présente dM/dT en fonction de la température.

Comme, la phase $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ possède une structure spinelle dont les ions Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques **A** et les ions Ni^{2+} se trouvent dans les sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent par moitié entre les sites **A** et **B**.

L'augmentation de la teneur en Zn pousse les ions Fe^{3+} d'immigrer du site **A** vers le site **B** [11]. La diminution de la concentration des ions Fe^{3+} en site **A**, a pour effet la diminution des interactions entre les sites **A** et **B** contribuant donc à affaiblir la température de Curie T_C . [9,12].

Un tel comportement a été observé dans les ferrites spinelles $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0,5 ; 0,6$ et $0,7$) dans lesquels la substitution des atomes Ni par ceux de Zn influence fortement T_C . Cette dernière passe ainsi de 544 à 350K pour x allant de 0,5 à 0,7 (Figure 4)

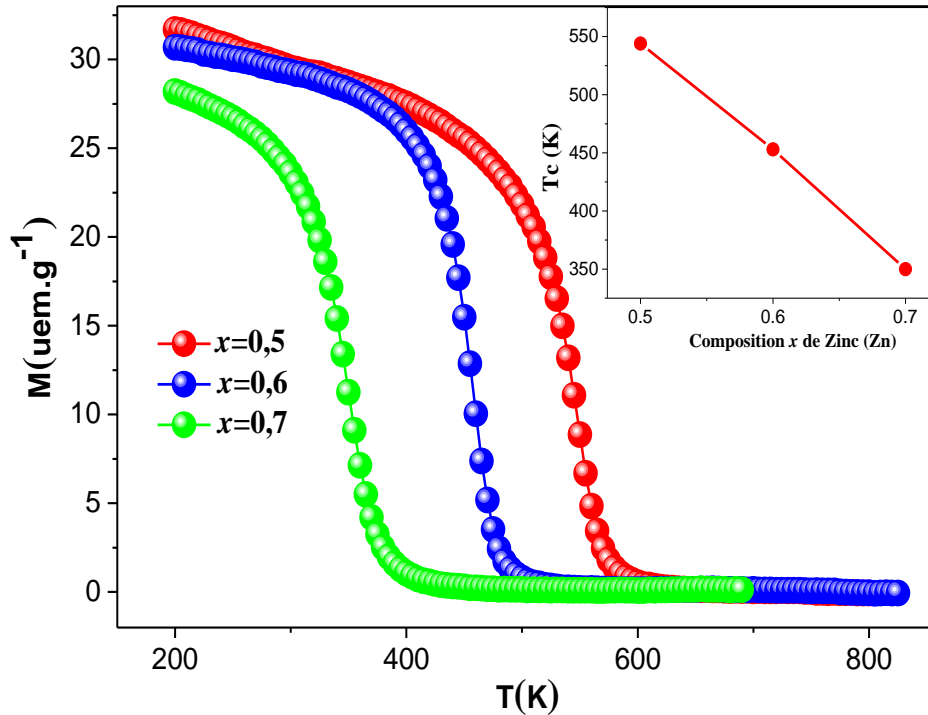


Figure 5 : Evolution thermique de l'aimantation pour $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,5$; $0,6$ et $0,7$) sous un champ appliqué de 50mT . L'encart représente l'évolution de la température de Curie, T_C , en fonction de la teneur en Zinc (x).

3. Etude de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$

La figure 6 regroupe les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$ mesurées à plusieurs températures, avec un pas en température égale à 5K , pour les échantillons LZ5, LZ6 et LZ7. Nous remarquons que dans tous les échantillons et en-dessous de T_C , l'aimantation augmente brusquement pour les faibles champs magnétiques puis sature à des champs magnétiques élevés indiquant un comportement ferromagnétique, alors qu'au-dessus de T_C , l'aimantation révèle un comportement linéaire en fonction du champ appliqué caractérisant ainsi un état paramagnétique de l'échantillon. En outre, il est à noter que les courbes $M(\mu_0H)$ présentent une variation notable de l'aimantation autour de T_C traduisant ainsi l'existence d'un large changement d'entropie magnétique lié à la transition $FM-PM$ autour de T_C .

Aussi, une augmentation rapide de l'aimantation de $36,21$ à $69,92 \text{ uem}\cdot\text{g}^{-1}$ a été remarquée en dessous de T_C lorsque le champ magnétique appliqué μ_0H passe de $0,05$ à $0,25\text{T}$ pour $x=0,5$ par exemple. Ce comportement révèle qu'une petite variation de μ_0H peut générer une augmentation perceptible de l'aimantation M .

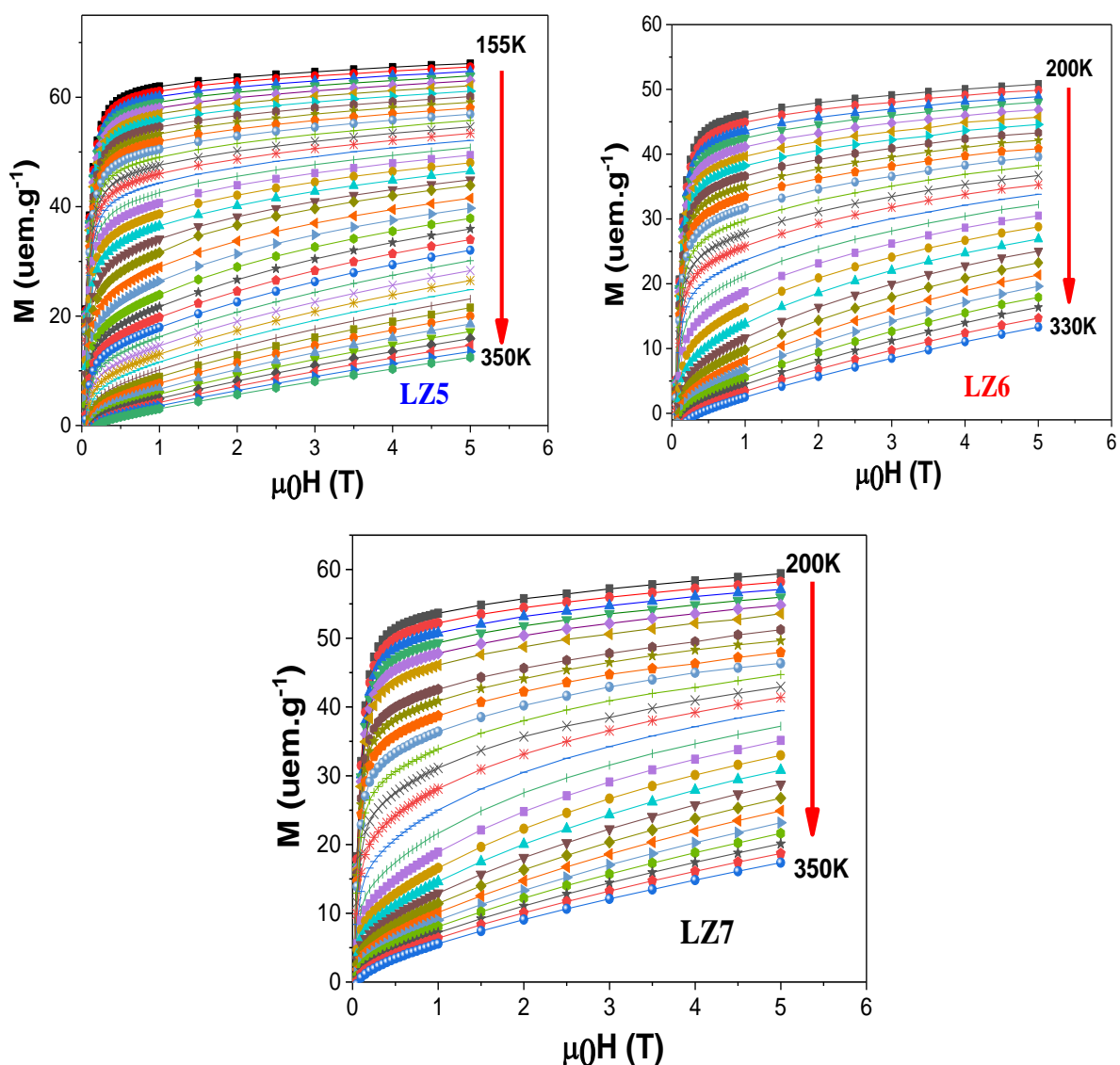


Figure 6 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$ à différentes températures pour LZ5, LZ6 et LZ7.

Afin d'obtenir un aperçu plus approfondi de la transition magnétique, les tracés d'Arrott (M^2 par rapport à μ_0H/M) ont été systématiquement étudiés. Ces courbes ont été déduites des isothermes magnétiques reportées sur la figure 5. Conformément au critère de *Benjerin* [29], une pente positive du graphique d'Arrott indique une transition du second ordre alors qu'une pente négative détermine une transition du premier ordre. De la figure 7, nous pouvons voir clairement, qu'à partir des tracés d'Arrott, que la pente est positive pour tous les échantillons. Nous pouvons donc affirmer que la transition ferromagnétique-paramagnétique est du second ordre.

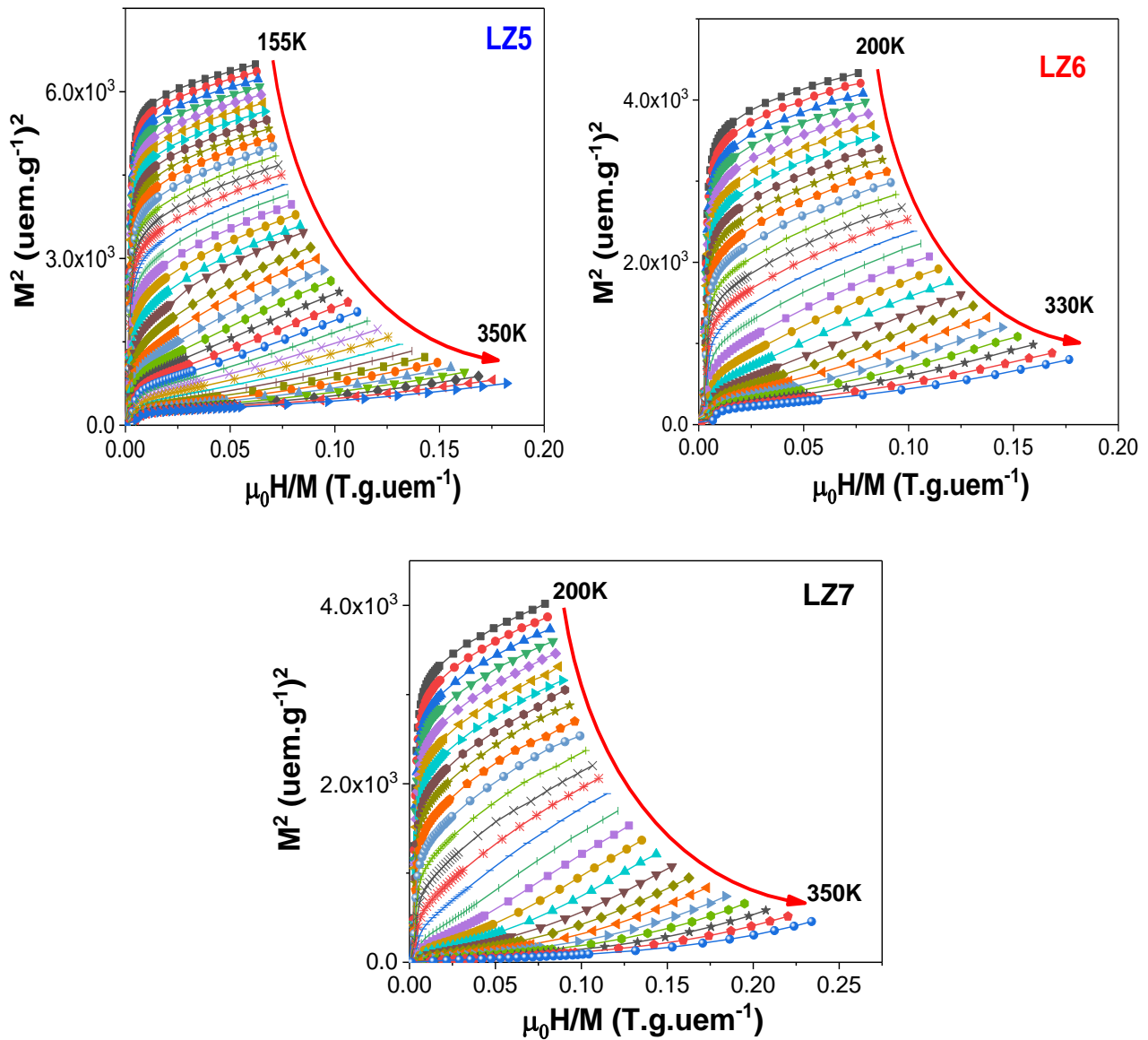


Figure 7 : Tracés d'Arrott (M^2 en fonction de $\mu_0 H/M$) pour les composites $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (LZ5, LZ6 et LZ7).

4. Etude magnéto-calorique

Afin d'évaluer l'effet du zinc sur le comportement magnéto-calorique dans ces composites au voisinage de leur température de transition, nous avons étudié la variation de l'entropie magnétique à travers les isothermes mesurées et ce en utilisant la relation de *Maxwell*. Cela revient donc à calculer, pour chaque température, l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question et ce dans la plage de champ magnétique voulue divisée par la différence entre ces deux courbes.

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = S_m(T, \mu_0 H) - S_m(T, 0) = \int_0^{\mu_0 H_{max}} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H d(\mu_0 H) \quad (1)$$

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta(\mu_0 H) \quad (2)$$

Où M_i et M_{i+1} sont les valeurs d'aimantation mesurées à $\mu_0 H$, respectivement aux températures T_i et T_{i+1} .

La figure 8 présente les variations de l'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) en fonction de la température (T) pour différents champs magnétiques appliqués, $\mu_0 H = 0$ à 5T, pour LZ5, LZ6 et LZ7.

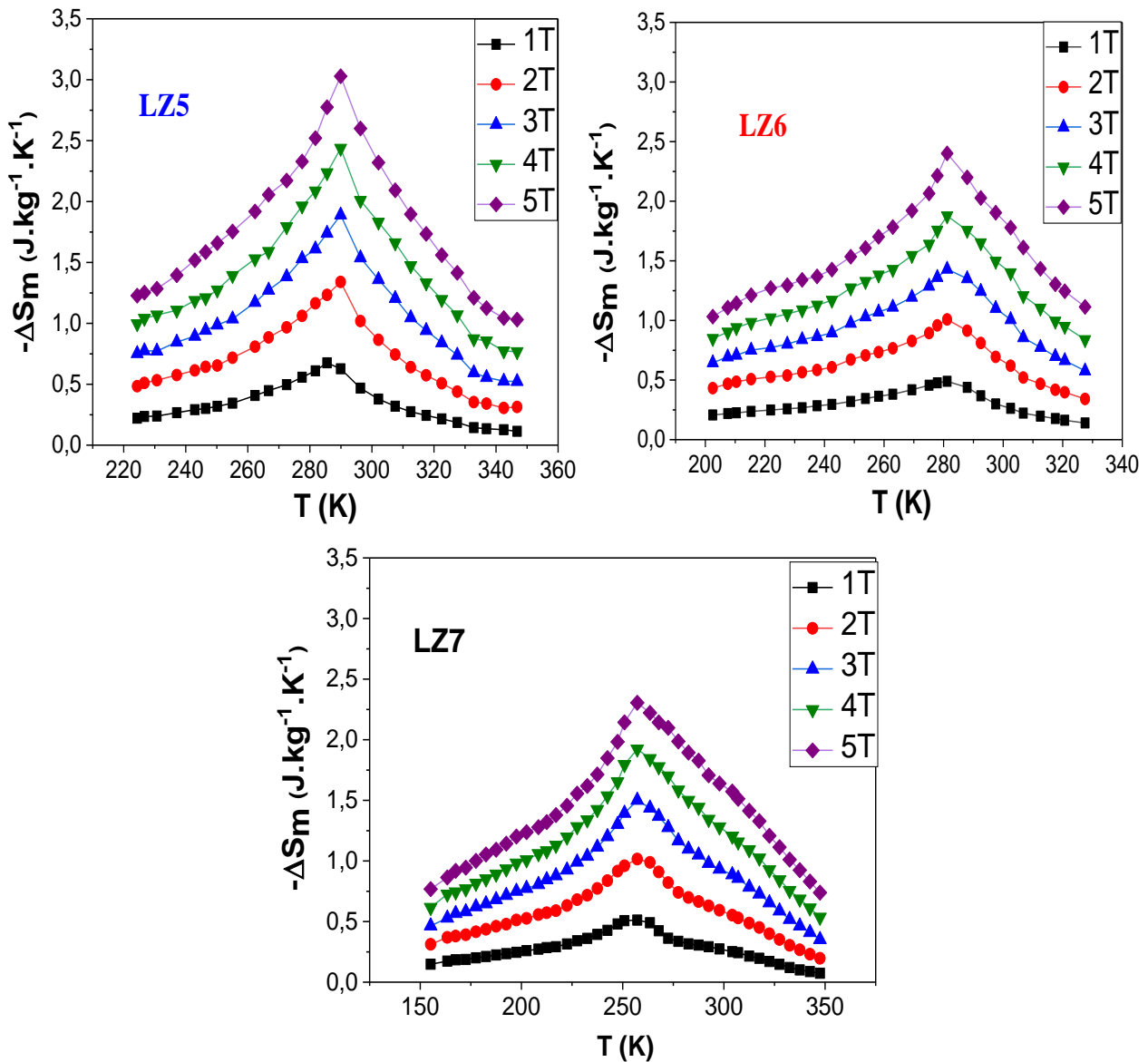


Figure 8 : Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température ($-\Delta S_m(T)$) sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H = 1-5T$.

Comme nous pouvons le constater, le changement de l'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) dépend fortement à la fois de la température et du champ magnétique appliqué. Le signe ($-\Delta S_m$) est négatif, ce qui implique que la chaleur est libérée une fois que le champ magnétique est modifié

de manière adiabatique. Lorsque la teneur en Zn diminue, le changement d'entropie maximum ($-\Delta S_m^{max}$) augmente. Pour un champ magnétique appliqué de 5T, les valeurs de ($-\Delta S_m^{max}$) ont été estimées respectivement à 2,30 ; 2,40 et 3,03 J.kg⁻¹.K⁻¹ pour LZ7, LZ6 et LZ5.

Le deuxième paramètre pertinent évaluant les performances des matériaux magnéto-caloriques est le pouvoir relatif de refroidissement (*RCP*). Les valeurs estimées du *RCP*, sous un champ appliqué $\mu_0 H=5T$ sont respectivement de 242,00 ; 252,72 et 303,60 J.kg⁻¹.K⁻¹ pour LZ5, LZ6 et LZ7, alors que pour $\mu_0 H=2T$, les valeurs du *RCP* sont estimées à 83,55 ; 95,58 et 112,83 J.K⁻¹. Cette amélioration des valeurs du *RCP* est due à l'élargissement de la transition magnétique donnant lieu par la suite à un grand changement d'entropie magnétique.

Pour mettre nos résultats en perspective, nous comparons dans le tableau 2 les paramètres magnéto-caloriques correspondants à nos échantillons avec d'autres matériaux magnéto-caloriques tirés de la littérature. De ce tableau, nous pouvons conclure que nos échantillons présentent des performances magnéto-caloriques intéressantes en comparaison avec d'autres échantillons de manganites et de nanocomposites.

Tableau 3: Paramètres magnéto-caloriques de nos échantillons comparés à d'autres dans la littérature.

Matériau	$\mu_0 H$ (T)	T_c (K)	$-\Delta S_m^{max}$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) 1)	<i>RCP</i> (J.kg ⁻¹)	Référence
(0,75)La _{0,62} Nd _{0,05} Ba _{0,33} MnO ₃ /(0,25)Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	5	290	3,03	242,00	Ce travail
(0,75)La _{0,62} Nd _{0,05} Ba _{0,33} MnO ₃ /(0,25)Ni _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄	5	280	2,40	252,72	Ce travail
(0,75)La _{0,62} Nd _{0,05} Ba _{0,33} MnO ₃ /(0,25)Ni _{0,3} Zn _{0,7} Fe ₂ O ₄	5	255	2,30	303,60	Ce travail
(0,75)La _{0,62} Nd _{0,05} Ba _{0,33} MnO ₃ /(0,25)Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	1	289	0,67	38,43	Ce travail
La _{0,62} Nd _{0,05} Ba _{0,33} MnO ₃	5	275	2,67	315,00	[13]
La _{0,67} Ba _{0,33} MnO ₃	5	332	3,51	235,00	[14]
Gd	5	294	10,20	410,00	[15]
(0,95)La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ /(0,05)Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	1	298	0,68	-	[16]
(0,95)La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ /(0,05)Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	1	271	0,75	-	[16]
Pr _{2/3} Ba _{1/3} MnO ₃ /PdO	5		3,45	147,88	[17]
(0,82)La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃ /(0,18)CuO	5	264	4,90	190,00	[18]

Afin d'évaluer l'effet de la phase secondaire $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sur les propriétés magnétocaloriques, nous avons comparé nos résultats avec ceux de la phase pure $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$. Dans le travail précédent [13], sur $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$, les valeurs de $(-\Delta S_m^{\text{max}})$ et de RCP étaient respectivement égales à $2,67\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $315\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour $\mu_0 H=5\text{T}$. Pour nos composites $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ces valeurs ont été estimées à $3,03\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $242\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour $\mu_0 H=5\text{T}$. Même si les valeurs du RCP sont proches, ces résultats offrent des preuves convaincantes que l'introduction de la phase secondaire $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a nettement amélioré les propriétés magnétocaloriques. Non seulement mais aussi nous assistons à un décalage considérable de la température de Curie vers la température ambiante de 275 à 290K pour les échantillons mentionnés ci-dessus. Par conséquent, cette étude a bien montré l'utilité des composites en tant que matériaux magnétocaloriques potentiels pour la réfrigération magnétique à la température ambiante.

VII. Conclusion

En résumé, nous avons bien réussi à élaborer des nanocomposites par coprécipitation en mettant en évidence par les mesures de diffraction des rayons X, l'existence seulement de deux phases celle de la pérovskite $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et du spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sans aucune réaction chimique entre les deux. L'effet de Zn pour (0,75) $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a bien renforcé $(-\Delta S_m^{\text{max}})$ jusqu'à 3,03 pour $T_C=290\text{K}$ au lieu $2,67\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $T_C=275\text{K}$ pour l'échantillon d'origine soit $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$. Cette étude ouvre donc la voie à une stratégie parfaitement innovante pour le développement de matériaux magnétocaloriques qui peuvent être utilisés dans les dispositifs de refroidissement.

Références :

- [1] L. Fkhar, K. El Maalam, M. Hamedoun, A. El Kenz, A. Benyoussef, P. Lachkar, EK.Hlil, A. Mahmoud, F Boschini, M. Ait Ali, *Mater.J.Res. Express.* 7 (2020) 066102.
- [2] M. Nasri, J. Khelifi, J. Laifi, F. Hcini, B. Alzahrani, ML. Bouazizi, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Ph, Transit.* 94 (2021) 170.
- [3] SM. Wu, XC. Zhong, XT. Dong, CL.Liu, JH. Huang, HY. Yu, ZW. Liu, YS. Huang, RV. Ramanujan, *J. Alloy. Compd.* 873 (2021) 159796.
- [4] YF. Wang, YY. Yu, H. Belliveau, NTM. Duc, HX. Shen, JF. Sun, JS. Liu, FX. Qin, SC. Yu, H. Srikanth, MH. Phan, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices.* 6 (2021) 587.
- [5] K. Das, R. Roy Chowdhury, S. Midda, P. Sen, I. Das, *J. Magn. Mater.* 449 (2018) 304.
- [6] GF. Wang, ZR. Zhao, HL. Li, XF. Zhang, *J. Ceram. Int.* 41 (2015) 9035.
- [7] R. Jha, SK. Singh, A. Kumar, VPS. Awana, *J. Magn. Mater.* 324 (2012) 2849.
- [8] C. Srinivas, BV. Tirupanyam, A. Satish, V. Seshubai, DL. Sastry, OF. Caltun, *J. Magn. Mater.* 382 (2015) 15.
- [9] B. Rabi, A. Essoumhi, M. Sajieddine, JM. Greneche, EK. Hlil, A. Razouk, MA. Valente, *J. Appl Phys A.* 126 (2020) 174 (1-11).
- [10] RK. Selvan, CO. Augustin, V. Sepelák, LJ. Berchmans, C. Sanjeeviraja, A. Gedanken, *J. Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 373.
- [11] A. Tawfik, OM. Hemed, DM. Hemed, M. Mostafa, *J. Eur. Phys. Plus.* 129 (2014) 278.
- [12] MS. Anwar, F. Ahmed, BH. Koo, *J. Acta. Mater.* 71 (2014) 100.
- [13] S. Tillaoui, A. El Boubekri, A. Essoumhi, M. Sajieddine, EK. Hlil, R. Moubah, M. Sahlaoui, A. Razouk, H. Lassri, *J. Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* 266 (2021) 115052 (1-7).
- [14] AA. Mohamed, B. Hernando, ME. Diaz-Garcia, *J. Alloy. Compd.* 695 (2017) 2645.
- [15] VK. Pecharsky, KA. Gschneidner, *J. Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [16] MS. Anwar, AA. Khan, KY. Park, SR. Lee, F. Ahmed, BH. Koo, *J. Mater. Res. Bull.* 69 (2015) 41.
- [17] N. Panwar, I. Coondo, SK. Agarwal, *J. Mater. Lett.* 64 (2010) 2638.
- [18] M. Nasri, J. Khelifi, M. Triki, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Alloy. Compd.* 678 (2016) 427.

Chapitre 5 : Synthèse, caractérisation structurale et magnétique de $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20)

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés physiques des manganites $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20), préparés par la méthode sol gel. Nous nous intéressons ici à l'étude de l'effet du dopage du manganèse (*Mn*) par du chrome (*Cr*) sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques. Pour ce faire, nous avons utilisé un ensemble de techniques complémentaires pour ressortir le maximum d'informations de nos échantillons. Ensuite, l'étude expérimentale sera complétée par des calculs théoriques en se basant sur la théorie de *Landau* et ce afin de simuler la variation de l'entropie magnétique.

II. Le chrome comme élément de substitution

Le chrome (*Cr*) fait partie de la famille des métaux de transition moyennement abondant dans la croûte terrestre. C'est un métal dur qui résiste à la corrosion et au ternissement. La substitution du manganèse dans les manganites à structures pérovskites a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [1-5]. Les propriétés physiques dépendent fortement de la nature de l'élément dopant qui peut être divalent comme le Zn [6] et le Cu [7], trivalents tel que le Fe [8] et le Cr [9] ou tétravalents comme le Ti [10]. Parmi les ions dopants étudiés auparavant, le Cr est l'élément ayant l'impact le plus remarquable.

Des études ont montré une tendance vers l'amélioration des propriétés électriques des manganites dus à un dopage par le chrome. Une étude effectuée par *Rahmouni et al.* a prouvé que les matériaux $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ passent d'un comportement semi-isolant à un comportement métallique lors de l'augmentation de la teneur en Cr [11].

Dans le domaine de la réfrigération magnétique, le Cr comme élément de substitution a suscité un grand intérêt dans le développement des performances magnétocaloriques des manganites. En effet, le changement d'entropie magnétique dans l'échantillon dopé Cr démontre une variation significative avec la température autour de T_C . Une telle variation couvrant une large plage de température est bénéfique pour les applications de refroidissement magnétique. *Benttaibi et al.* [12] ont constaté dans les matériaux $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ présentent un accroissement notable dans la valeur du *RCP* rien que pour un simple dopage de 5% en Cr. Nous rappelons aussi une étude sur l'influence des ions Cr, Sn et Ti dans les propriétés magnétocaloriques de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ ($M=\text{Cr, Sn, Ti}$) [13] pour lesquels le Cr avait un effet prodigieux parmi les ions dopants. Une plus grande valeur de l'entropie magnétique $-\Delta S_m^{\text{max}}$, égale à $1,76 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, a été mesurée pour l'échantillon dopé Cr qui s'accompagne également d'une augmentation de la valeur du *RCP* de $29 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour le composé $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ et de $74 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour le composé $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$.

C'est sur la base de ces résultats que nous avons pris la décision de choisir le chrome comme élément de substitution dans notre échantillon mère $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$.

III. Synthèse

Les différentes compositions de $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$) ont été préparées par la technique sol gel. Les nitrates de Lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Néodyme $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et Chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec de l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ont été utilisés comme matières premières (tous analytiquement purs). Dans une première étape, des quantités stœchiométriques des précurseurs nitrates et de l'acide citrique ont été dissoutes dans de l'eau distillée et agitées à 80°C pour former une solution mixte. Le rapport molaire des métaux à l'acide citrique était : $n(\text{métaux}):n(\text{acide citrique})=1:3$. Le *pH* a été ajusté vers la valeur 7 à l'aide d'une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans une seconde étape et afin de favoriser la polymérisation et la formation du gel ultérieure, l'éthylène glycol a été ajouté au mélange précédent en utilisant un rapport molaire 1:3. Ensuite, le gel a été séché à 250°C pendant 12h dans un four à moufle. Enfin, la poudre obtenue a été broyée soigneusement dans un mortier et calcinée à 900°C pendant 20h (voir organigramme sur la figure 1). Grâce à la technique d'analyse *ATD/ATG*, la température de calcination a été minutieusement évaluée et ce dans le but d'assurer une bonne homogénéité des particules synthétisées avec des tailles de grains nanométriques.

IV. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques, *ATD/ATG*, ont été réalisées dans une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à 1100°C et ce avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats obtenus, sur l'échantillon, $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$, de masse initiale $m=14,6\text{mg}$, sont présentés sur la figure 2 et peuvent être décrites comme suit :

- ✓ Un petit pic endothermique dans la région de température $100-200^\circ\text{C}$ avec une perte de masse de 3 % est apparue, attribuée à la vaporisation d'eaux internes ;
- ✓ Un pic exothermique à environ 300°C dû à la décomposition d'agent chélatant [14] ;
- ✓ Un pic exothermique important visible vers 425°C est attribué à la combustion des composants organiques résiduels [15] ;
- ✓ Il ressort de cette figure que la température correspondante à la limite de perte de masse se situe à environ 830°C .

En se basant sur ces résultats, nous avons calciné nos échantillons à 900°C .

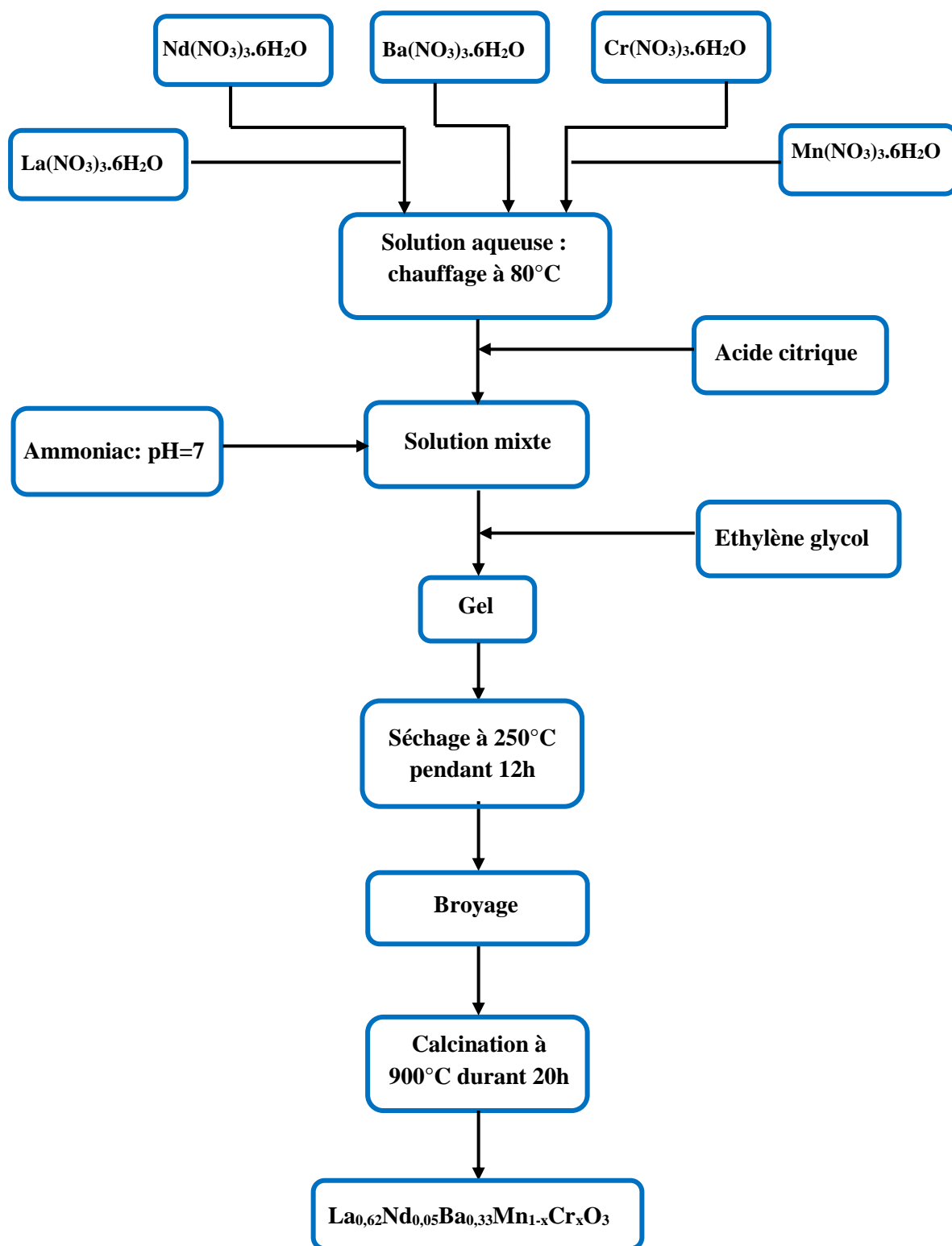


Figure 1 : Organigramme illustrant les différentes étapes de synthèse par sol gel.

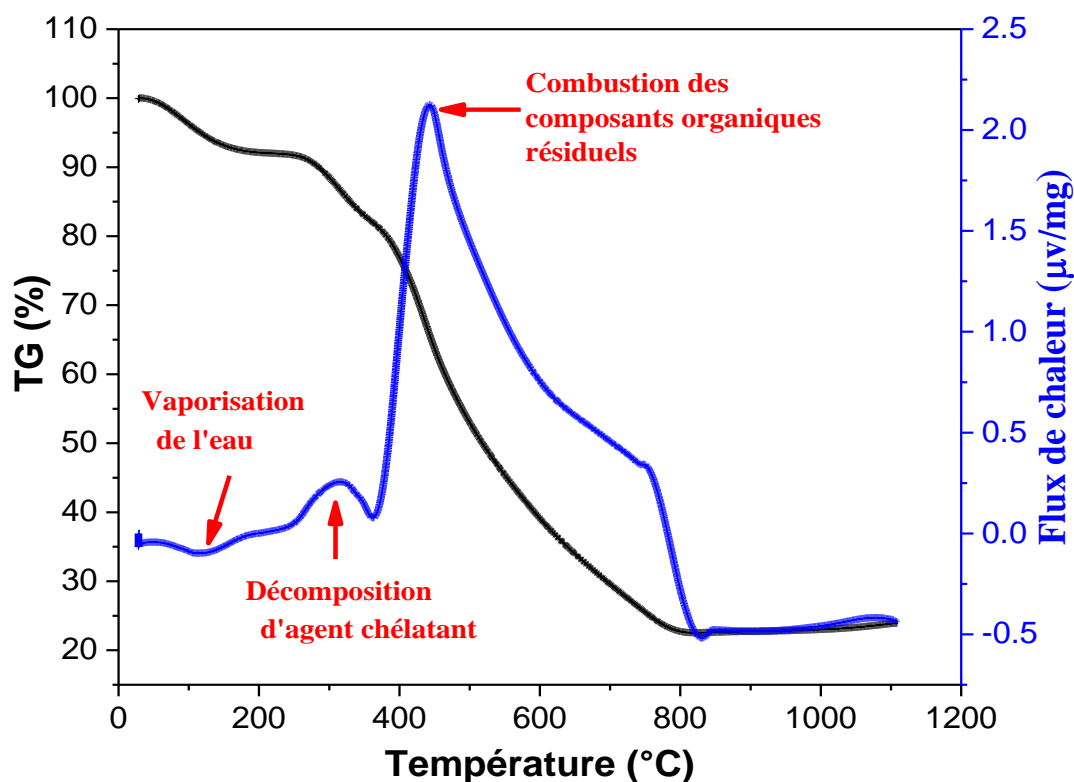


Figure 2 : Courbe ATD/ATG relative à l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$.

V. Caractérisation structurale

Afin d'identifier la structure cristallographique et vérifier la pureté des échantillons élaborés, des spectres *DRX* ont été enregistrés à la température ambiante sur les échantillons $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20) (Figure 3.a). Ces spectres présentent des raies fines et intenses ce qui révèle une bonne cristallisation des phases.

L'affinement des spectres a été réalisé par la méthode *Rietveld* [16], intégrée dans le logiciel FullProf_Suite [17]. Cette méthode ajuste le diagramme de diffraction calculé au diagramme expérimental et permet de déterminer, avec une bonne précision, les paramètres de maille cristallins ainsi que les positions atomiques. Nous avons commencé par un ajustement du profil total (*Profile Matching*) pour disposer des bonnes valeurs des paramètres de maille (a,b,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

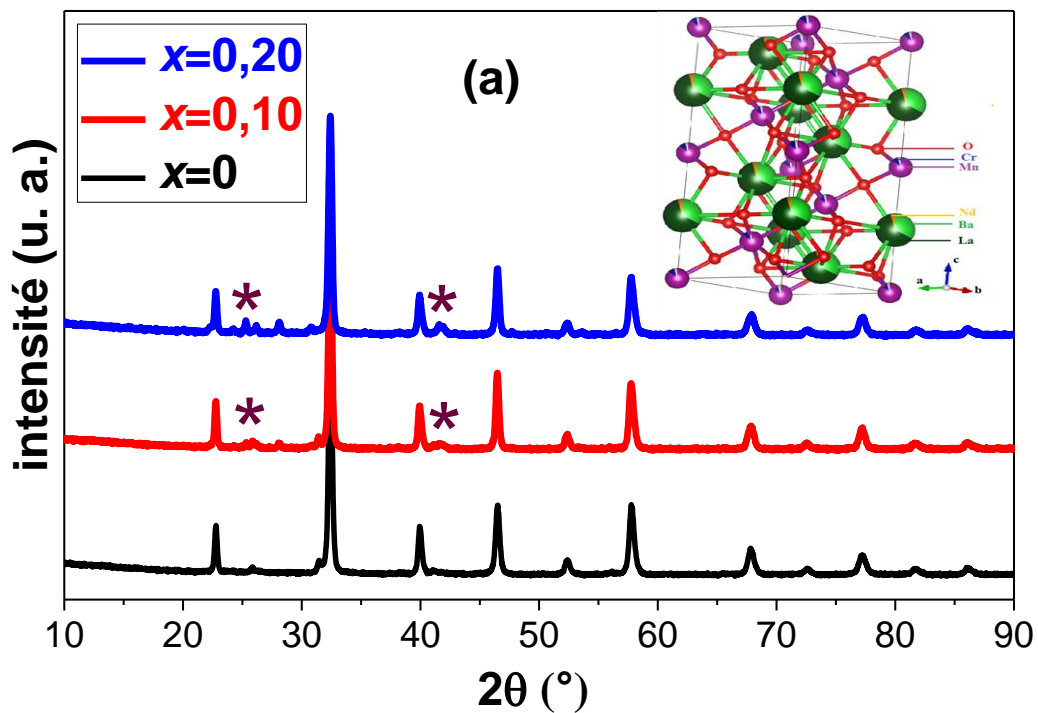


Figure 3.a: Spectres DRX enregistrés sur les échantillons $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20).

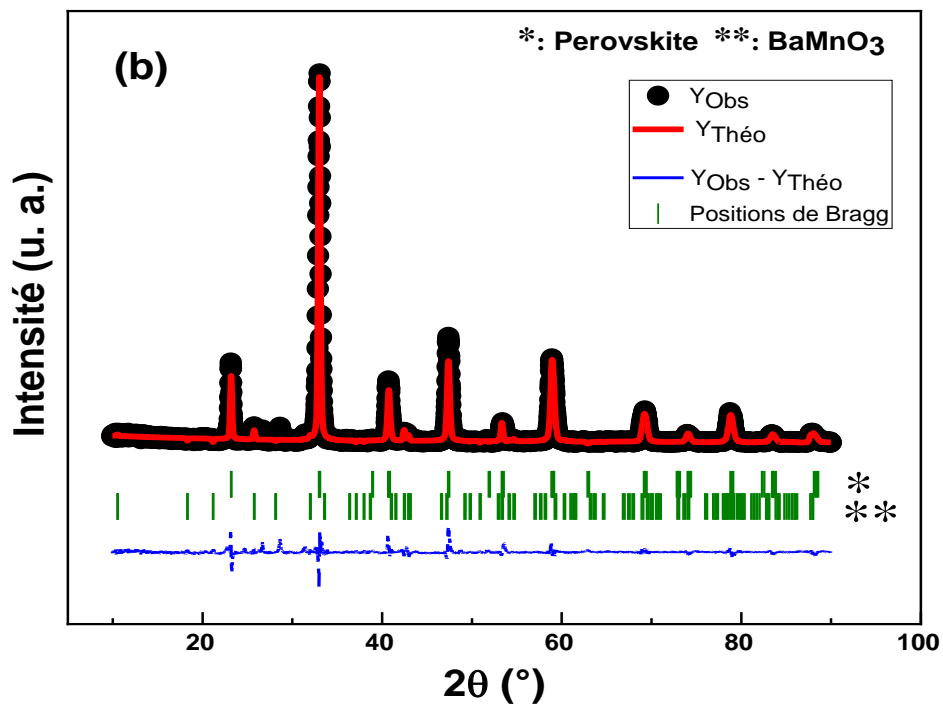


Figure 3.b : Affinement par méthode *Rietveld* du spectre DRX relatif à l'échantillon $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_3$.

La figure 3.b montre un exemple typique des spectres affinés (spectre expérimental (en noir), calculé (en rouge), différence entre le spectre expérimental et celui calculé (en bleu) ainsi que les positions des pics (en vert)) relatifs à l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_3$.

Le tableau 1 présente les différents paramètres structuraux déduits de l'affinement. Les valeurs des facteurs de reliabilité à savoir : R_{wp} le facteur de profil pondéré, R_p le facteur d'erreur statistique et χ^2 le résidu sont satisfaisants comme le montre le tableau 1

Tableau 1 : Résultats issus d'affinement de $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20).

Composition x en Cr	$x=0$	$x=0,10$	$x=0,20$
$a=b$ (Å)	5,5216	5,5251	5,4249
c (Å)	13,5454	13,5311	13,2887
V (Å ³)	357,635	357,500	338,689
R_{wp} (%)	14,20	23,50	25,90
R_p (%)	20,90	44,30	23,50
χ^2	2,14	2,29	2,10
$d_{\text{Mn-O}}$ (Å)	1,9790	1,9785	1,9433
$\theta(\text{Mn/Cr-O-Mn/Cr})$ (°)	161,444	161,806	161,680
$x'(O)$ / (position oxygène)	0,44216	0,44336	0,41147

A partir des résultats d'affinement, nous avons conclu que ces matériaux cristallisent dans la structure rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R\bar{3}c$ dans lequel les atomes La/Nd/Ba en $6a(x,y,1/4)$, les atomes Mn/Cr en $6b(0,0,0)$ et l'atome O aux positions $18e(x,0,1/4)$. De plus, l'analyse révèle l'existence de raies de très faibles intensités dans les échantillons relatifs aux compositions $x=0,10$ et $0,20$ qui ont été identifiées avec une phase mineure BaMnO_3 (marquée aussi par une étoile * sur les spectres). Cette impureté a une structure pérovskite trigonale appartenant au groupe d'espace $P6_3cm$. Les résultats ainsi obtenus sont bien conformes à l'étude réalisée par *Mahjoub et al.*[18] sur les échantillons $\text{La}_{0,65}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$) élaborés par la technique solide-solide.

Au fur et à mesure que la teneur en Cr augmente, les paramètres du réseau changent de manière persistante, démontrant une forte solubilité idéale du Cr sur les sites Mn. Par la suite, une modification des paramètres du réseau peut générer une nouvelle variation des propriétés magnétiques de ces matériaux.

Nous remarquons que :

- ✓ Le volume de la maille diminue progressivement avec la substitution de Cr aux sites Mn, ce qui est dû à la différence des rayons ioniques entre le plus grand ion $\text{Mn}^{3+}(0,65\text{\AA})$ remplacé par le plus petit ion $\text{Cr}^{3+}(0,62\text{\AA})$ dans les sites B [19,20].
- ✓ Les distances moyennes de Mn-O diminuent de 1,97 à 1,94Å en plus les angles moyens de Mn-O-Mn croissent de 161,44 à 161,68° respectivement pour $x=0$ et 0,20.

En effet, le dopage par du Cr d'un rayon ionique plus petit modifie la pression chimique interne qui joue localement sur les distances Mn-O et les angles Mn-O-Mn et provoque, par conséquent, une rotation des octaèdres MnO_6 [21].

L'angle de rotation des octaèdres MnO_6 suivant l'axe [111] peut être estimé à partir de la position d'oxygène x' selon la relation suivante [22] :

$$\omega = \arctan(\sqrt{3} - x'\sqrt{12}) \quad (1)$$

Il vient que les valeurs obtenues sont égale à 11,33, 11,01 et 17,05° pour $x=0$, 0,10 et 0,20, respectivement, présentant de grandes distorsions pour toutes les concentrations.

En utilisant le logiciel FullProf_Suite, nous pouvons avoir une représentation de la structure rhomboédrique de nos composés comme montrés sur la figure 4.

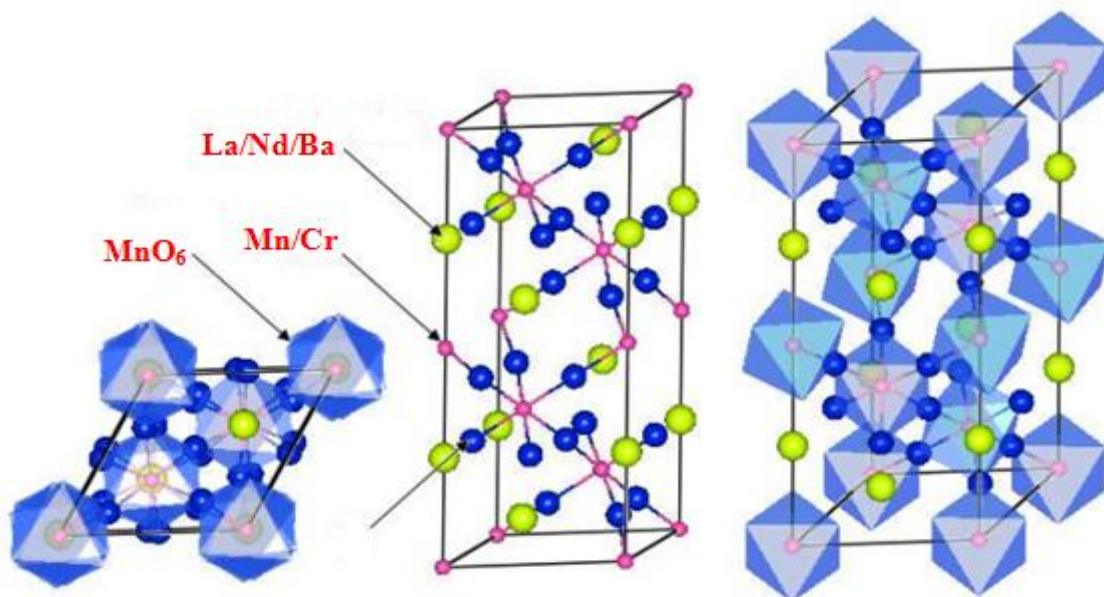


Figure 4 : structure cristalline rhomboédrique.

VI. Caractérisations magnétiques

1. Etude de l'évolution thermique de l'aimantation $M(T)$

La figure 5 présente la dépendance en température de l'aimantation pour l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20) sous un faible champ magnétique appliqué de 50mT. Tous les échantillons présentent une transition ferromagnétique-paramagnétique ($FM-PM$) lorsque la température augmente. Il est bien noté que les courbes $M(T)$ ne révèlent aucune anomalie attribuable à la phase secondaire BaMnO_3 , ce qui indique que la présence d'un faible pourcentage de ces impuretés n'a pas d'impact notable sur les propriétés magnétiques. Les températures de Curie définies comme étant le minimum de dM/dT (voir Figure5.a) sont estimées respectivement à 285, 275 et 250K pour $x=0$, 0,10 et 0,20. Par conséquent, il peut être corroboré de manière concevable que la substitution des ions Cr par des ions Mn conduit à réduire la température de Curie T_C . Ce comportement peut être lié à l'interaction double échange DE [23]. Il est communément suggéré que le ferromagnétisme dans le composé non dopé $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ est associé à des interactions ferromagnétiques $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ provoquant une valeur de température de Curie élevée ($T_C=285\text{K}$). La diminution de T_C confirme l'affaiblissement de l'interaction DE dans notre échantillon. En effet, le dopage par des atomes de Cr diminue le taux d'ions Mn^{3+} et augmente la concentration de Cr^{3+} ce qui diminue significativement le rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Comme les ions Cr^{3+} et ceux de Mn^{3+} possèdent la même configuration électronique $t2g$, les interactions antiferromagnétiques $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ et $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ ont lieu, ce qui affaiblit l'interaction ferromagnétique DE . Autrement dit, quand les ions Cr^{3+} augmentent, le nombre d'ions Mn^{3+} diminue évidemment et les interactions ferromagnétiques DE entre Mn^{3+} et Mn^{4+} sont affaiblies, tandis que les interactions antiferromagnétiques entre Cr^{3+} et Mn^{4+} sont renforcées.

Dans la phase paramagnétique, les variations thermiques de la susceptibilité obéissent à la loi de Curie-Weiss : $\chi = \frac{C}{T-\theta_p}$ où C est la constante de Curie-Weiss et θ_p la température paramagnétique [24]. La figure 5.b représente la susceptibilité inverse χ^{-1} en fonction de T sous un champ magnétique de 50mT. Par un ajustement de la partie linéaire, le point d'intersection avec l'axe des abscisses nous donne la valeur de θ_p et la pente nous donne la valeur de $1/C$.

La connaissance de la valeur de C permet d'accéder au moment effectif expérimental (en μ_B) dans la phase paramagnétique et ce à l'aide de l'équation suivante :

$$C = \left(\frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} \right) \mu_{eff}^2 \quad (2)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro et k_B la constante de Boltzmann.

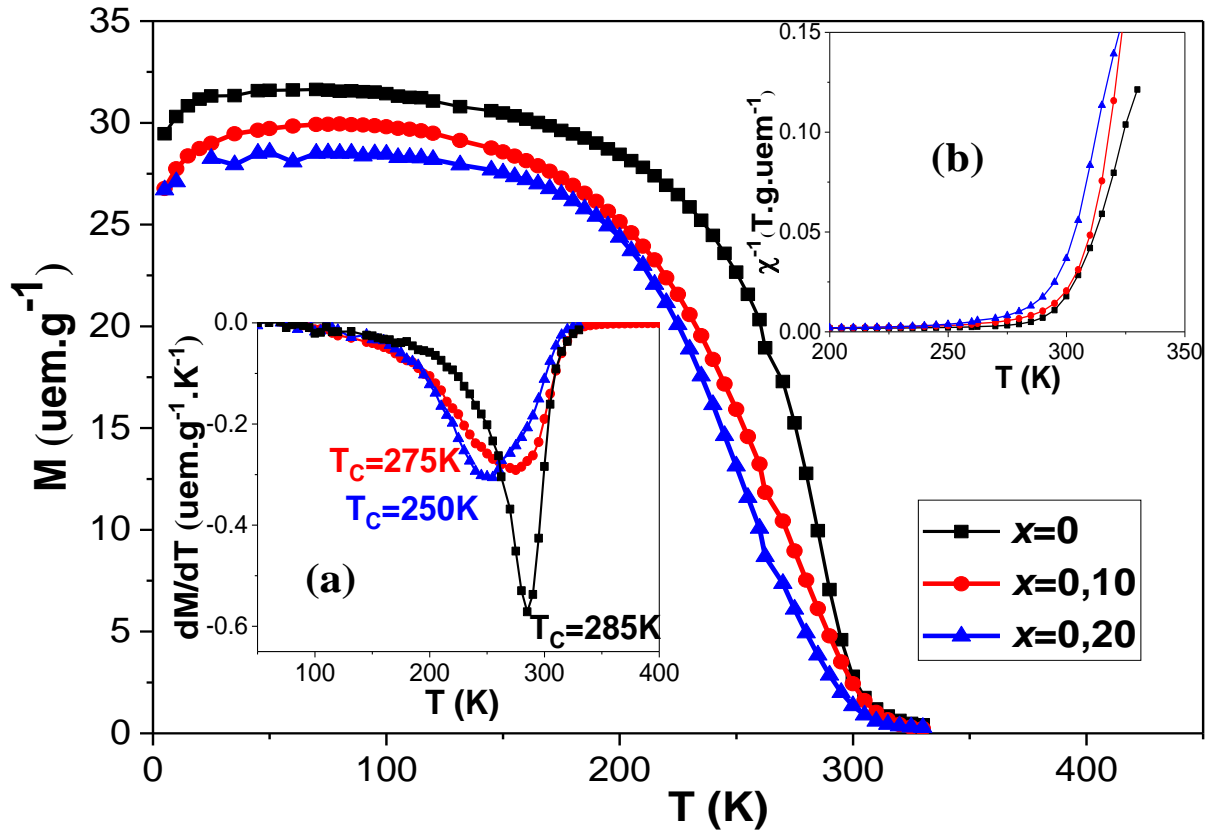


Figure 5 : Evolution thermique de l'aimantation $M(T)$ pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$) sous un champ de 50mT. Evolution de dM/dT en fonction de la température (a) et inverse de la susceptibilité en fonction de la température (b).

Généralement, le moment effectif paramagnétique théorique est calculé par la formule suivante:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} \quad (3)$$

Où S est le moment de spin du cation et g est le facteur Landé. En tenant compte des moments orbitaux des Nd^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} et Cr^{3+} , le moment paramagnétique effectif calculé s'écrit :

$$\mu_{eff} = \sqrt{0,05\mu_{eff}^2(\text{Nd}^{3+}) + (0,67 - x)\mu_{eff}^2(\text{Mn}^{3+}) + 0,33\mu_{eff}^2(\text{Mn}^{4+}) + x\mu_{eff}^2(\text{Cr}^{3+})}$$

Avec $\mu_{eff}(\text{Nd}^{3+}) = 3,62\mu_B$, $\mu_{eff}(\text{Mn}^{3+}) = 4,90\mu_B$ et $\mu_{eff}(\text{Mn}^{4+}) = \mu_{eff}(\text{Cr}^{3+}) = 3,87\mu_B$.

La constante de Curie-Weiss C , la température paramagnétique θ_p , les valeurs théoriques μ_{eff} et expérimentales μ_{eff}^{exp} du moment paramagnétique effectif sont répertoriées dans le tableau 2. De toute évidence à partir du tableau 2, les valeurs théoriques des moments paramagnétiques effectifs sont plus faibles que les valeurs expérimentales. Cette différence peut être expliquée par la présence d'interactions ferromagnétiques dans la phase paramagnétique [25-28].

Nous remarquons que le moment effectif calculé théoriquement μ_{eff} diminue au fur et à mesure que la composition de Cr augmente. Ceci est expliqué par le remplacement du Mn^{3+} par l'ion Cr^{3+} ayant un moment effectif plus petit.

Tableau 2 : Température de Curie-Weiss θ_P , constante de Curie-Weiss, moment effectif expérimental μ_{eff}^{exp} et calculé μ_{eff}

Composition x de Cr	0	0,10	0,20
$\theta_P(K)$	300	294	290
$C(\mu_B K/T)$	6,89	4,50	5,70
$\mu_{eff}^{exp}(\mu_B)$	7,28	4,79	6,09
$\mu_{eff}(\mu_B)$	4,82	3,97	3,96

2. Aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0 H)$

Afin de vérifier le comportement magnétique de nos échantillons, les mesures d'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué, $\mu_0 H$, allant jusqu'à 5T ont été réalisées sur tous nos échantillons. La figure 6 montre une courbe d'aimantation isotherme typique $M(\mu_0 H)$ pour le composé non dopé, enregistrée dans une plage de température de 220 à 350K. Il ressort clairement sur cette figure que pour $T < T_C$, l'aimantation augmente rapidement pour les faibles champs et ce de manière cohérente traduisant un réarrangement rapide des domaines magnétiques, ensuite au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, l'aimantation reste presque saturée signature d'un comportement ferromagnétique. Néanmoins, pour des températures plus élevées ($T > T_C$), nous observons une diminution significative de l'aimantation et un comportement quasi linéaire révélant l'état paramagnétique.

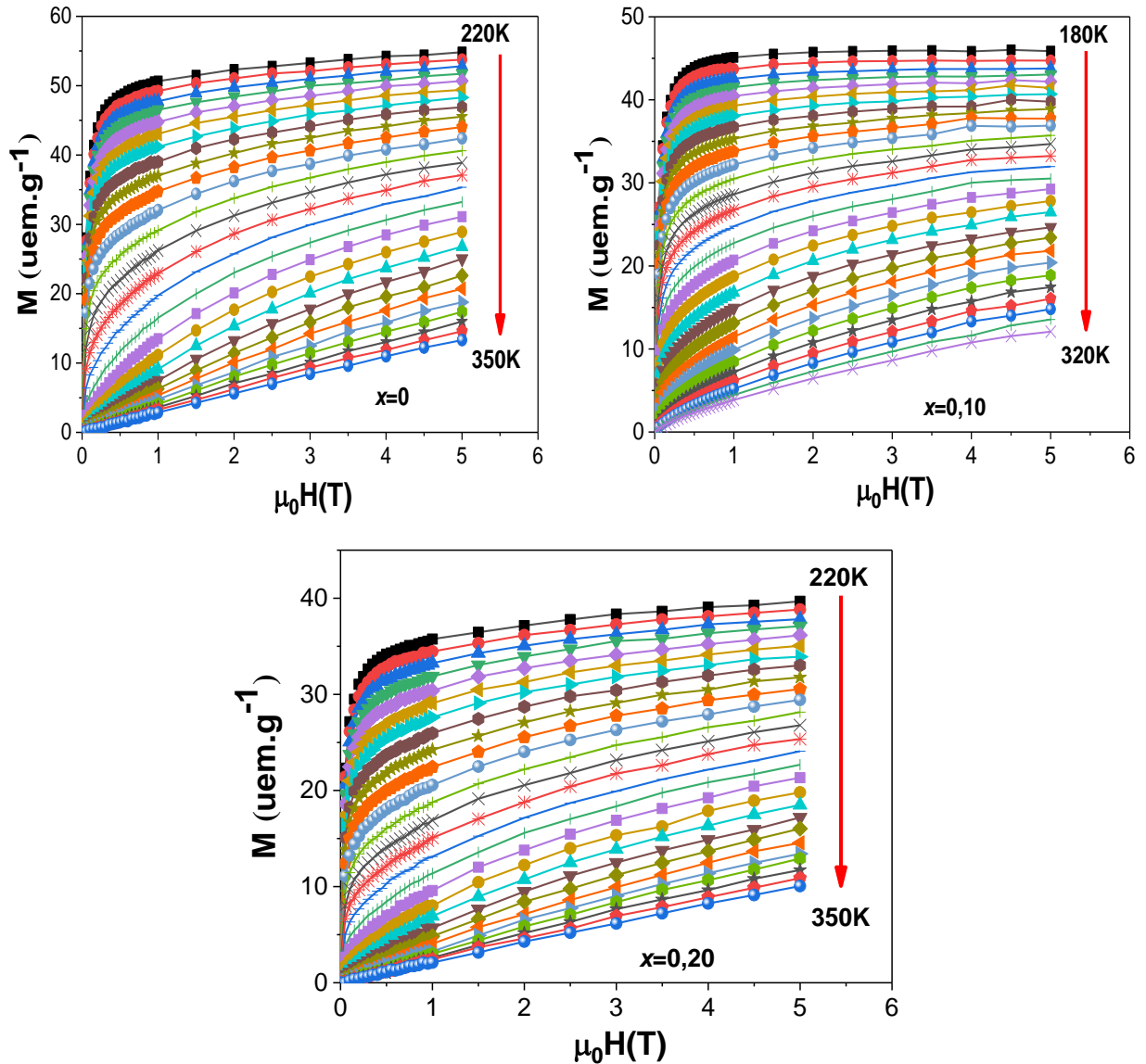


Figure 6 : Isothermes $M(\mu_0H)$ relatif à l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20) et ce pour différentes températures de mesures autour de T_C .

L'aimantation spontanée peut être déduite aux basses températures par une extrapolation linéaire en champ magnétique élevé de la courbe M vs μ_0H à 0T et 220K (voir figure 7). Nous pouvons remarquer que les valeurs prises par M_{Sp} diminuent lorsque la teneur en dopage par du Cr augmente. Aussi, les aimantations à saturations pour $T=220\text{K}$ ont été déterminées et ce à partir des courbes d'évolutions de M en fonction de $\frac{1}{\mu_0H}$ et prennent les valeurs 54,76 ; 39,68 et 36,89 uem.g^{-1} respectivement pour $x=0$; 0,10 et 0,20.

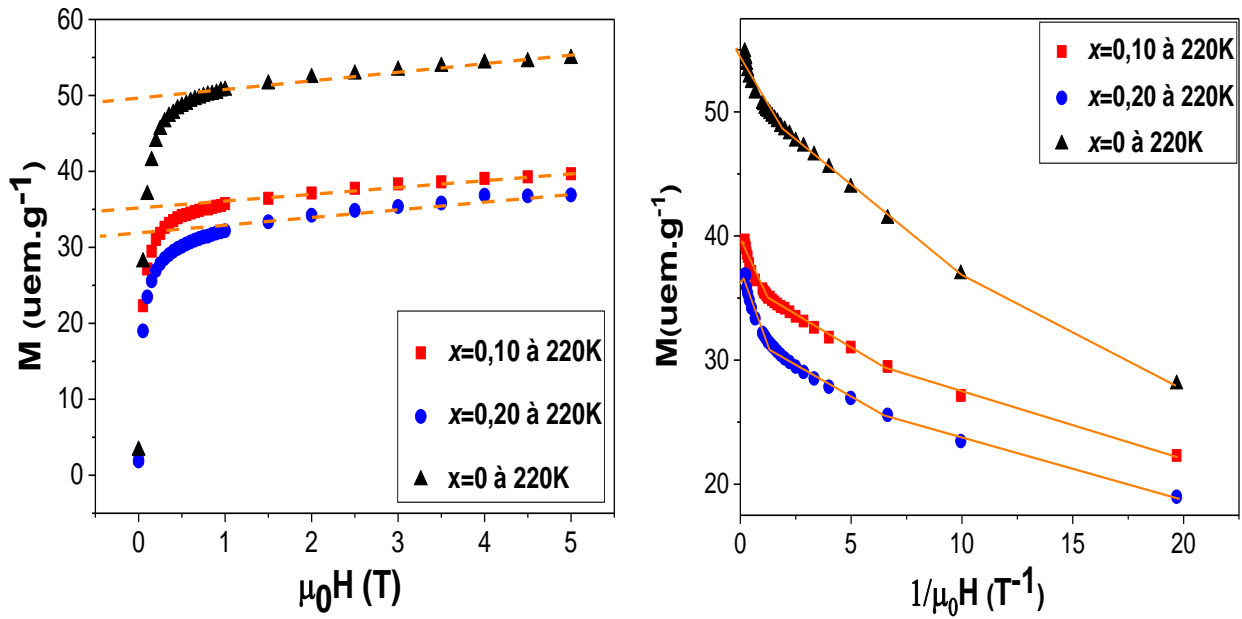
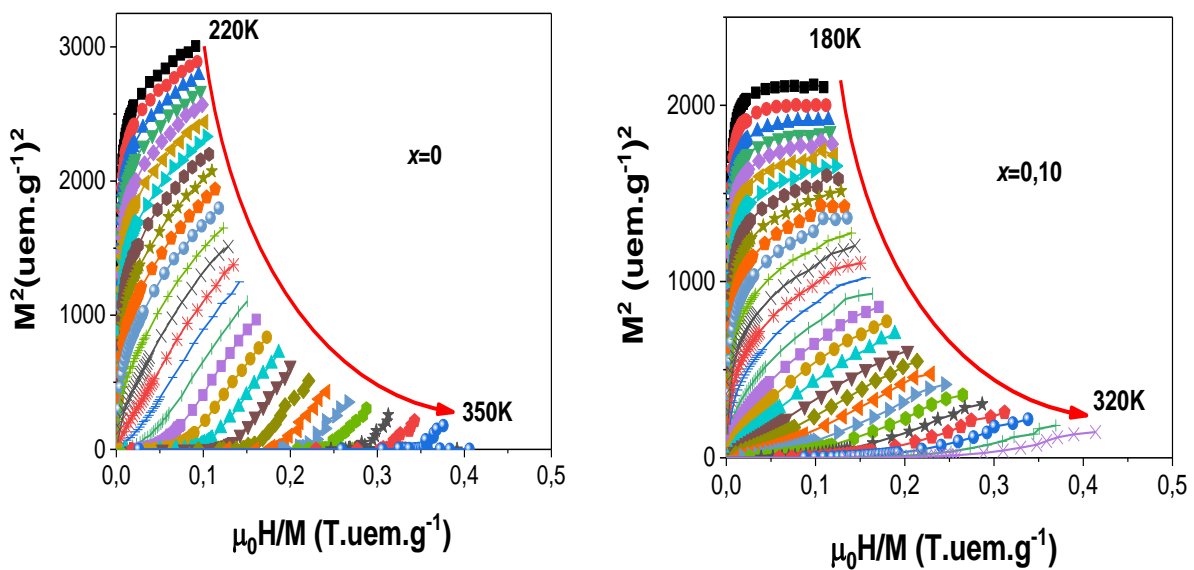


Figure 7 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$) pour $T=220\text{K}$ (à gauche) et évolution de M en fonction de $\frac{1}{\mu_0 H}$ de ces échantillons pour la même température.

Afin de déterminer la nature de la transition magnétique, nous avons tracé, pour l'ensemble des échantillons, les isothermes d'Arrott donnant M^2 en fonction de $\mu_0 H/M$ à différentes températures comme le montre la figure 8. En se basant sur les critères de Benjerin [29], ces courbes font apparaitre une pente positive traduisant que le système $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$) présente une transition $FM-PM$ du second ordre.



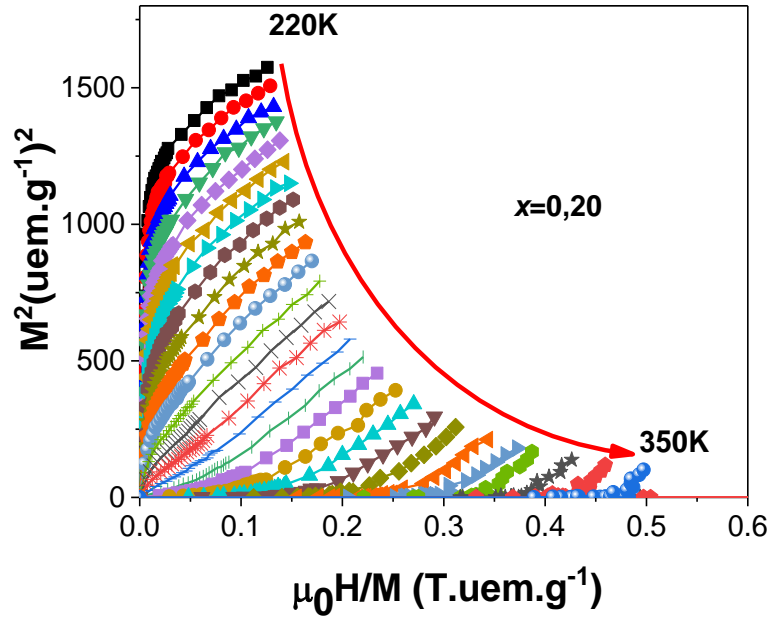


Figure 8 : Tracés d'Arrott $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$) autour de T_C .

VII. Etude magnéto-calorique

Les manganites ont suscité dernièrement un grand intérêt pour les applications de la réfrigération magnétique. Leurs propriétés magnéto-caloriques ont été étudiées d'une manière intensive. Le dopage des sites Mn est d'une grande importance dont le but d'amélioration des propriétés magnéto-caloriques.

Afin d'évaluer nos matériaux magnétiques et de donner un aperçu sur les propriétés magnéto-caloriques au voisinage de leur température de transition magnétique, nous avons étudié le comportement magnéto-calorique de toute la gamme de composition x .

Le changement de l'entropie magnétique ΔS_m est évalué par la méthode de mesure magnétique. Cette méthode est directement liée aux isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures [30]. 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 :

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta(\mu_0 H) \quad (4)$$

Où M_i et M_{i+1} sont les valeurs d'aimantation mesurées à $\mu_0 H$, respectivement aux températures T_i et T_{i+1}

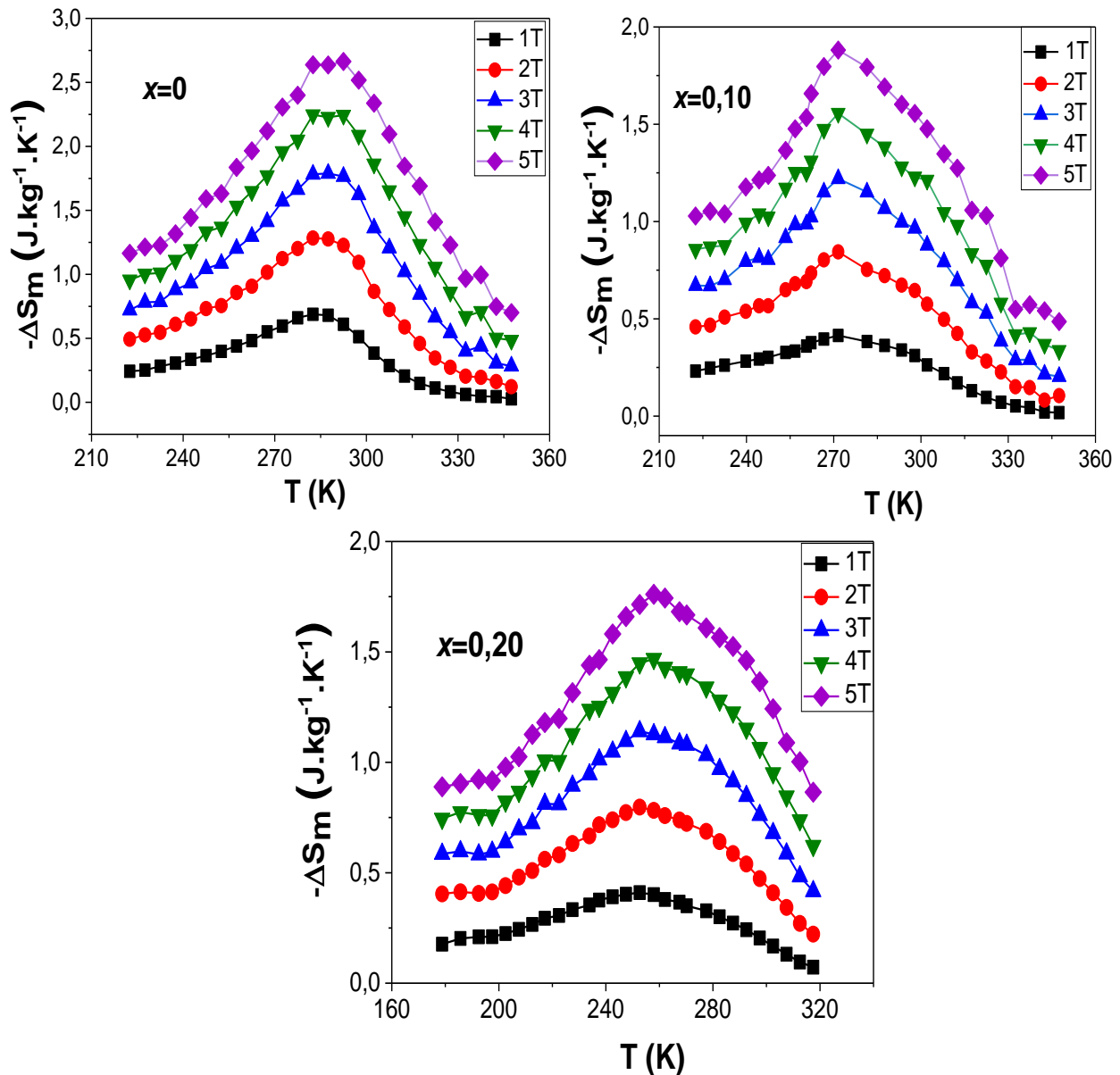


Figure 9 : Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$).

Ces courbes de la figure 9 montrent que l'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) varie avec la température et révèle un pic autour de T_C où le changement d'aimantation et de température est le plus rapide. En effet, la variation de l'entropie magnétique atteint son maximum autour de T_C pour chaque composé. De plus, nous pouvons évidemment observer que les courbes $\Delta S_m(T)$ sont significativement larges sur une large plage de température de fonctionnement au voisinage de la température critique.

La connaissance des relations de *Maxwell*, décrites au premier chapitre, est primordiale pour bien comprendre le comportement des matériaux magnétocaloriques qui servent également

d'indicateurs dans la recherche de composés toujours plus performants. Différentes informations sont à extraire :

- ✓ L'aimantation diminue lorsque la température augmente, $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H < 0$, par conséquent ΔS_m devrait être négatif et ceci est bien confirmé pour nos échantillons ;
- ✓ Pour les matériaux ferromagnétiques, la valeur maximale de $\left|\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right|$ est atteinte à T_C , ce qui indique que l'évolution de ΔS_m en fonction de la température décrit un pic dont le maximum est à T_C ce qui est en bon accord avec nos résultats ;
- ✓ L'entropie magnétique diminue graduellement de part et d'autre de la température critique.

Pour $\mu_0 H = 5T$, les variations d'entropie maximales ($-\Delta S_m^{max}$) sont de 2,63, 1,88 et 1,76 J.kg⁻¹.K⁻¹ et ce respectivement pour $x=0, 0,10$ et $0,20$.

La comparaison des résultats de mesures pour chaque échantillon met en évidence les valeurs des indicateurs magnéto-caloriques ($|\Delta S_m^{max}|$ et RCP).

Nous remarquons que les valeurs ($-\Delta S_m^{max}$) diminuent lorsque la substitution en Cr augmente. Comme nous l'avons mentionné précédemment, quand les ions Cr³⁺ remplacent Mn³⁺ l'interaction ferromagnétique super-échange Mn³⁺-O-Cr³⁺ est plus faible que l'interaction DE de Mn³⁺-O-Mn⁴⁺. De plus, il existe une interaction antiferromagnétique Cr³⁺-O-Cr³⁺. Par conséquent, le remplacement de Mn³⁺ en partie par Cr³⁺ affaiblit l'interaction DE de Mn³⁺-O-Mn⁴⁺ et contribue à une diminution du changement d'entropie magnétique maximale [23].

La valeur de $|\Delta S_m^{max}|$ donne accès à un autre critère important pour la sélection de matériaux magnéto-caloriques, le pouvoir relatif de refroidissement (RCP). Il 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 [31,32]:

$$RCP = |\Delta S_m^{max}| * \delta T_{FWHM} \quad (5)$$

$|\Delta S_m^{max}|$ est la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique et δT_{FWHM} la largeur à mi-hauteur du pic de $|\Delta S_m|$ correspondant.

Pour nos échantillons, les valeurs de RCP à 5T sont de 310, 250 et 340 J.kg⁻¹ respectivement pour $x=0, 0,10$ et $0,20$. Du point de vue RCP , la substitution du manganèse par le chrome a été en faveur de l'amélioration des performances magnéto-caloriques.

Les paramètres magnétocaloriques déterminés pour nos échantillons sont comparés avec ceux obtenus pour d'autres manganites. Le tableau3 liste ces paramètres. Il en ressort que les valeurs prises par ΔS_m^{max} sont comparables avec plusieurs matériaux magnétocaloriques pérovskites. Cependant, nous assistons à une amélioration des valeurs du *RCP* comparées à d'autres matériaux dopés. Par exemple, pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_3$, la valeur de *RCP* pour $\mu_0H=5\text{T}$ est égale à 340J.kg^{-1} qui est bien meilleure que celle obtenue par *Dhahri et al.*[33] dont la valeur obtenue est égale à 289J.kg^{-1} pour le composé $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_3$ et pour un même champ appliqué. Ces résultats offrent à nos matériaux la possibilité d'être largement utilisés dans le domaine de la réfrigération magnétique à température ambiante.

Tableau3 : Comparaison des paramètres magnétocaloriques de nos échantillons avec d'autres dans la littérature

Matériau	$\mu_0H(\text{T})$	$T_C(\text{K})$	$-\Delta S_m^{max}$ ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	<i>RCP</i> (J.kg^{-1})	Référence
$\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	5	282	2,63	310	Ce travail
$\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnCr}_{0,10}\text{O}_3$	5	281	1,88	250	Ce travail
$\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnCr}_{0,20}\text{O}_3$	5	255	1,76	340	Ce travail
$\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$	5	332	3,51	235	[34]
Gd	5	294	10,20	410	[35]
$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_3$	5	193	2,20	88	[36]
$\text{Nd}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	5	134	2,97	242	[37]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$	5	260	3,10	192	[38]
$\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$	5	139,7	2,92	405,72	[26]
$\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_3$	5	162	1,31	123	[39]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$	5	310	2,6	109	[40]
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_3$	5	317	3,5	289	[33]

Par ailleurs, les grandeurs caractéristiques de l'effet magnétocalorique sont extrêmement sensibles au champ magnétique ainsi l'étude de leur dépendance en champ magnétique est d'un très grand intérêt pour l'optimisation des paramètres qui gouvernent la magnétocalorie dans nos échantillons.

La dépendance en champ magnétique de la variation d'entropie magnétique peut être exprimée selon une loi de puissance du type $\Delta S_m \sim (\mu_0H)^n$ où *n* est appelé exposant local. Cet exposant résulte à la fois de la variation de la température et du champ magnétique et d'une manière générale dépend de l'état magnétique de l'échantillon [41].

Des ajustements de lois de puissance du type $\Delta S_m^{max}(T, \mu_0 H) \approx (\mu_0 H)^n$ ont été réalisés pour nous permettre de prévoir la variation de l'entropie maximale pour chaque valeur du champ magnétique (Figure 10).

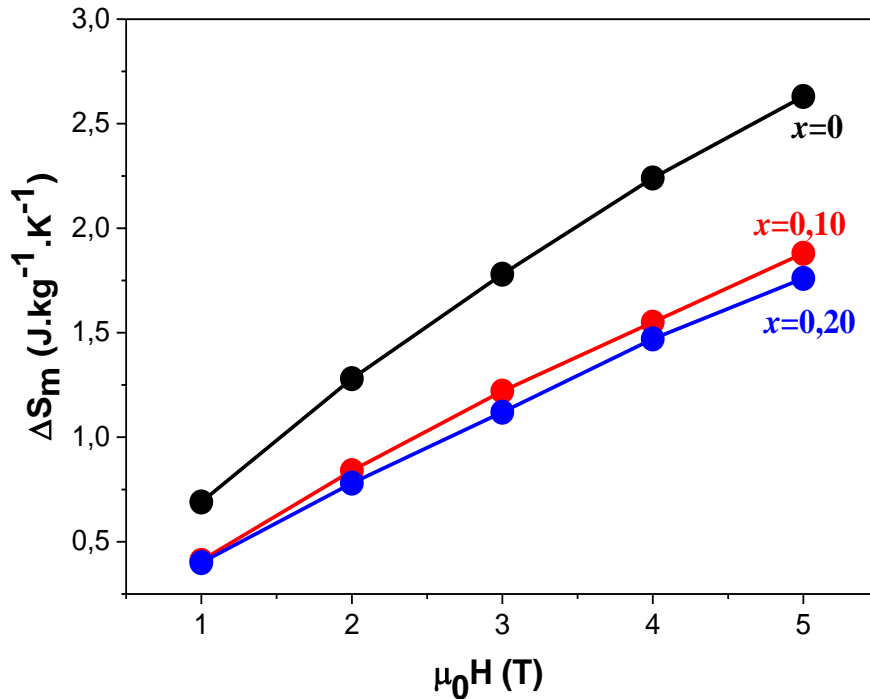


Figure 10 : Variation de l'entropie magnétique en fonction du champ appliqué pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,10$ et $0,20$) à T_C .

L'exposant local $n(T)$ peut être déterminé en utilisant la relation suivante [42]:

$$n = \frac{d \ln (\Delta S_m^{max})}{d \ln (\mu_0 H)} \quad (6)$$

En règle générale, l'exposant n tend vers 1 aux basses températures, 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. Pour $T=T_C$, n atteint un minimum. Dans l'approximation du champ moyen, celui-ci vaut $2/3$ comme il a été prédit par *Oesterreicher et al.*[43], Pour notre cas, à $T=T_C$, les valeurs de n valent 0,80,0,90 et 0,91 respectivement pour $x=0 ; 0,10$ et $0,20$. Cependant, les valeurs calculées pour nos échantillons s'éloignent de la valeur moyenne du champ prédite égale à $2/3$. Ceci 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 magnétocalorique. 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 demeurent des matériaux inhomogènes et ceci même pour des cristaux de bonne qualité [44].

VIII. Théorie de Landau, nature de transition et détermination de l'entropie magnétique

Afin de déterminer l'ordre de transition magnétique et la variation d'entropie magnétique, l'application de l'étude théorique aux phases de transition a été réalisée. En effet, Amaral et al. [45,46] ont élaboré un modèle qui prend en compte la contribution magnéto-élastique et l'interaction entre les électrons. L'idée principale de ce modèle à succès réside dans le fait de considérer que l'énergie libre (G) associée au paramètre d'ordre M en fonction de la température peut être exprimée en fonction de T au voisinage de la température de transition comme suit [47,48] :

$$G(M, T) = G_0 + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \frac{1}{6}c(T)M^6 - MH \quad (7)$$

Le modèle de Landau nous permet donc d'analyser la nature de la transition magnétique et par conséquent sur l'effet magnétocalorique.

A l'équilibre

$$\frac{\partial G(M, T)}{\partial M} = 0 \quad (8)$$

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

$$\frac{H}{M} = a(T) + b(T)M^2 + c(T)M^4 \quad (9)$$

Les coefficients de Landau $a(T)$, $b(T)$ et $c(T)$ dépendent de la température et correspondent au couplage magnéto-élastique [49]. En ajustant les courbes expérimentales d'aimantation isotherme à différentes températures, ces paramètres peuvent être estimés. La figure 11 met en avant les variations de $a(T)$, $b(T)$ et $c(T)$ en fonction de la température. On démontre à partir de cette figure que $a(T)$ est toujours positif et que sa valeur minimale est voisine de T_C , de plus, $b(T)$ affiche une valeur positive à T_C , ce qui suggère que la transition de phase est du second ordre. Sinon, les valeurs de $c(T)$ sont négatives au-dessus de T_C . Ceci est en bon accord avec le modèle de Landau.

Côté entropie, la variation de l'entropie magnétique $-\Delta S_m(T, \mu_0 H)$ est obtenue en différenciant uniquement la partie magnétique de l'énergie libre de Gibbs (Equation 7) à une température donnée comme suit [50] :

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = -\frac{1}{2}a'M^2 - \frac{1}{4}b'M^4 - \frac{1}{6}c'M^6 \quad (10)$$

Où $a'(T)$, $b'(T)$ et $c'(T)$ sont les dérivées en température des coefficients de Landau $a(T)$, $b(T)$ et $c(T)$ respectivement.

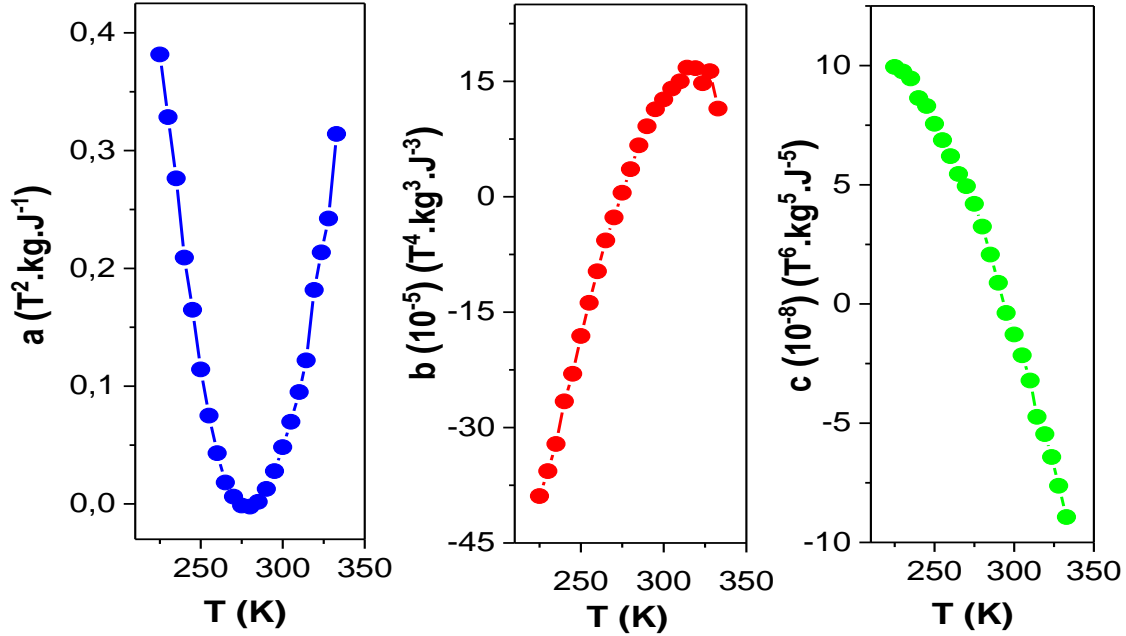


Figure 11 : Dépendance en température des coefficients de Landau pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$

Pour tenter de comparer le changement magnétique expérimental de $\Delta S_m(T, \mu_0 H)$ avec les résultats théoriques déduits des calculs, nous devrions en outre calculer la dépendance à la température en l'absence de champ magnétique $S(T, \mu_0 H=0)$. Ainsi, le changement d'entropie magnétique théorique $\Delta S_m(T, \mu_0 H)$ devient :

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = -\frac{1}{2}a'(M_0^2 - M^2) - \frac{1}{4}b'(M_0^4 - M^4) - \frac{1}{6}c'(M_0^6 - M^6) \quad (11)$$

La valeur M_0 peut être déterminée en extrapolant l'aimantation à $\mu_0 H=0$.

La figure 12 met en évidence la variation d'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) en fonction de la température sous un champ magnétique de 5T pour le composé $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$, où les symboles rouges représentent les données expérimentales et les symboles noirs indiquent le calcul par la théorie de Landau selon l'équation (9). On déduit de cette figure qu'au-dessus de T_C , les valeurs théoriques et expérimentales sont en bon accord, mais en dessous de T_C , elles divergent. Il s'en suit que nos résultats prouvent les affirmations précédentes trouvées par plusieurs auteurs [51-53]. Cela peut s'expliquer par la présence de certains domaines ferromagnétiques dans la phase paramagnétique. De plus, ce résultat peut faire référence au fait que la théorie de Landau ne tient pas en compte de l'effet possible des interactions d'échange et de la distorsion de *Jahn-Teller*.

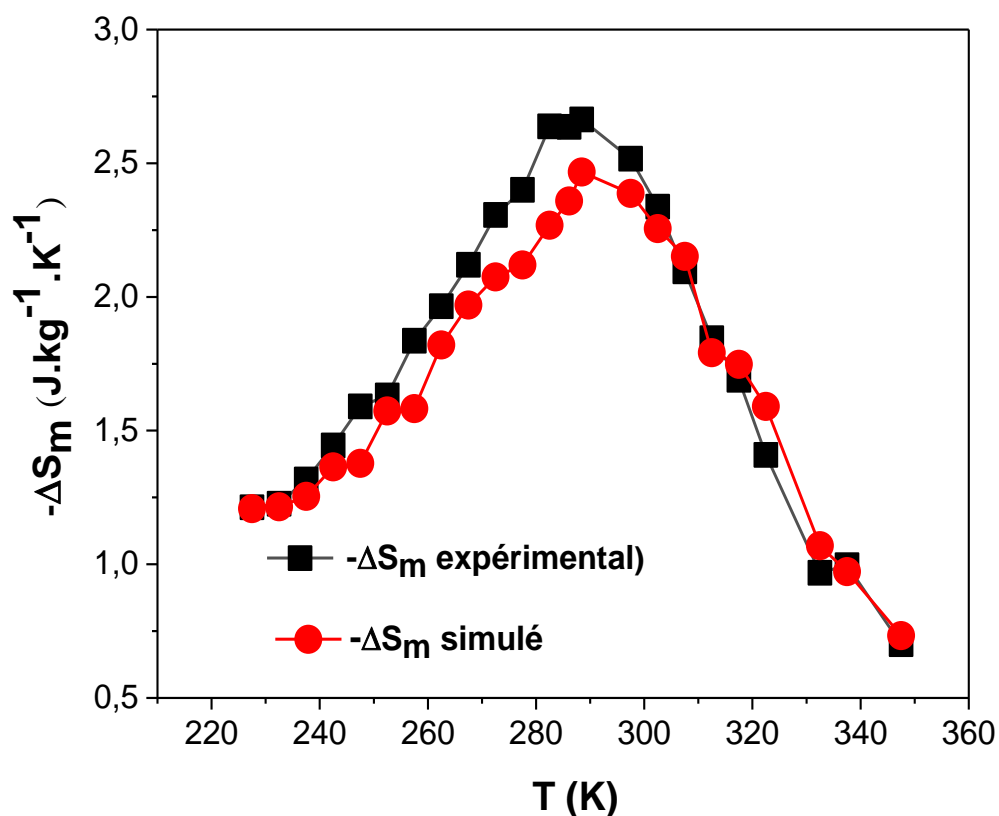


Figure 12 : Variation d'entropie magnétique expérimentale et simulée par la théorie de Landau pour $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$.

IX. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de la substitution du manganèse par le chrome sur les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-caloriques des composés du système $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,10 et 0,20). Les échantillons ont été élaborés par le processus chimique de sol gel. L'analyse par diffraction des rayons X a prouvé l'existence de la phase rhomboédrique du groupe d'espace $R\bar{3}c$ relative à la pérovskite avec la présence d'une phase impureté BaMnO_3 . Néanmoins, cette impureté n'a aucun effet sur les propriétés magnétiques de nos échantillons comme nous l'avons justifié par les mesures magnétiques. Les caractérisations magnétiques ont montré que la substitution affaiblit le magnétisme et abaisse la température de la transition paramagnétique-ferromagnétique. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 5T ont confirmé le comportement ferromagnétique à basses températures. La susceptibilité magnétique de nos échantillons suit la loi de *Curie-Weiss*. La dépendance en champ magnétique de la variation d'entropie magnétique a été exprimée selon une loi en puissance du type $\Delta S_m^{max} \approx (\mu_0 H)^n$.

Une étude de l'exposant local n a été réalisée et a révélé que n varie avec le champ sur toute la gamme de température, indiquant le caractère non homogène pour les matériaux étudiés. L'effet magnétocalorique a été étudié en détail. Il est bien établi que le dopage par du chrome a amélioré la valeur du RCP de 310 à 340 J.kg⁻¹ et ce lorsque la composition x de chrome passe de 0 à 0,20. Les résultats magnétocaloriques indiquent que nos échantillons ont les propriétés appropriées d'être de bons candidats dans le domaine du froid magnétique fonctionnant dans une gamme de température proche de l'ambiante. La simulation basée sur la théorie de *Landau* de l'échantillon non dopé a été réalisée. Les valeurs théoriques sont en accord avec celles obtenues expérimentalement.

Références

- [1] P. Zhang, H. Yang, S. Zhang, H. Ge, S. Hua, *J. Physica B: Condensed Matter*. 410(2013) 1.
- [2] F. Rivadulla, MA. López-Quintela, LE. Hueso, P. Sande, J. Rivas, RD. Sanchez, *J. Phys. Rev B*. 62 (2000) 5678.
- [3] H. Song, W. Kim, SJ. Kwon, J. Kang, *J. Appl Phys.* 89 (2001) 3398.
- [4] K. Suzuki, H. Fujishiro, Y. Kashiwaada, Y. Fujine, M. Ikebe, *J. Physica B*. 922 (2003) 329.
- [5] DC. Kundaliya, R. Vij, RG. Kulkarni, AA. Tulapurkar, R. Pinto, SK. Malik, WB. Yelon, *J. Magn. Magn. Mater.* 264 (2003) 62.
- [6] TL. Phan, PQ. Thanh, NH. Sinh, KW. Lee, SC. Yu, *J. Current Applied Physics* 11 (2011) 830.
- [7] Z. Liu, WG. Lin, KW. Zhou, JL. Yan, *J. Ceram. Inter.* 44 (2018) 2797.
- [8] S. Mahjoub, M. Baazaoui, R. M’Nassri, H. Rahmouni, NC. Boudjada, M. Oumezzine, *J. Alloy. Compd.* 608 (2014) 191.
- [9] A. Bettaibi, R. M’Nassri, A. Selmi, H. Rahmouni, N. Chniba-Boudjada, A. Cheikhrouhou, K. Khirouni, *J. Alloy. Compd.* 650 (2015) 268.
- [10] SE. Kossi, S. Ghodhbane, S. Mnefui, J. Dhahri, EK. Hlil, *J. Magn. Magn. Mater.* 395 (2015) 134.
- [11] H. Rahmouni, A. Selmi, K. Khirouni, N. Kallel, *J. Alloy. Compd.* 533 (2012) 93.
- [12] A. Selmi, A. Bettaibi, H. Rahmouni, R. M’Nassri, N. ChnibaBoudjada, A. Cheikhrouhou, K. Khirouni, *J. Ceram. Int.* 41 (2015) 11221.
- [13] B. Arayedh, S. Kallel, N. Kallel, O. Peña, *J. Magn. Magn. Mater.* 361 (2014) 68.
- [14] S. Ravi, A. Karthikeyan, *J. Phys. Procedia.* 54 (2014) 45.
- [15] X. Qi, J. Zhou, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, *J. Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 25.
- [16] HM. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [17] JR. Carvajal, *J. Physica B*. 192 (1993) 55.
- [18] S. Mahjoub, R. M’Nassri, M. Baazaoui, EK. Hlil, M. Oumezzine, *J. Magn. Magn. Mater.* 481 (2019) 29.
- [19] R. M’Nassri, A. Selmi, NC. Boudjada, A. Cheikhrouhou, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 53.
- [20] M. Oumezzine, JS. Amaral, FJ. Mompean, MG. Hernández, M. Oumezzine, *J. RSC Adv.* 6 (2016) 32193.
- [21] R.D. Shannon, CT. Prewitt, *J. Acta. Cryst. Sec B.* 26 (1970) 1046.
- [22] E. Rodriguez, I. Alvarez, ML. Lopez, ML. Veiga, C. Pico, *J. Solid. State. Chem.* 148 (1999) 479.

- [23] ZM. Wang, G. Ni, QY. Xu, H. Sang, YW. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* 234 (2001) 371.
- [24] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 6th edition*, 404.
- [25] R. Felhi, H. Omrani, M. Koubaa, WC. Koubaa, A. Cheikhrouhou, *J. Alloy. Compd.* 758 (2018) 237.
- [26] F. Saadaoui, R. M’Nassri, H. Omrani, M. Koubaa, NC. Boudjada, A. Cheikhrouhou, *J.RSC. Adv.* 56 (2016) 50968 (1-32).
- [27] A. Selmi, R. M’Nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, NC. Boudjada, A. Cheikhrouhou, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 627.
- [28] J. Makni-Chakroun, R. M’Nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, N. Chniba-Boudjada, A. Cheikhrouhou, *J. Chem. Phys. Lett.* 707 (2018) 61.
- [29] BK. Banerjee, *J. Phys. Lett.* 12 (1964) 16.
- [30] RD. McMichael, JJ. Ritter, RD. Shull, *J. Appl. Phys.* 73(1993) 6946.
- [31] AM. Tishin, KA. Gschneidner Jr., VK. Pecharsky, *Phys. Rev. B* 59(1999) 503.
- [32] AM. Tishin, *Hand Book of Magnetic Material, Vol.12, Ed. Buschow K.H.J., North Holland, Amsterdam* (1999).
- [33] A. Dhahri, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Appl. Phys A.* 116 (2014) 2077.
- [34] AA. Mohamed, B. Hernando, ME. Diaz-Garcia, *J. Alloy. Compd.* 695 (2017) 2645.
- [35] VK. Pecharsky, KA. Gschneidner, *J. Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [36] P. Nisha, S. Savitha Pillai, MR. Varma, KG. Suresh, *J. Solid. State Sci.* 14 (2012) 40.
- [37] S. Hcini, M. Boudard, S. Zemni, M. Oumezzine, *J. Ceram. Int.* 40 (2014) 16041.
- [38] SK. Barik, C. Krishnamoorthi, R. Mahendiran, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 1015.
- [39] E. Oumezzine, S. Hcini, EK. Hlil, E. Dhahri, M. Oumezzine, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 553.
- [40] DNH. Nam, NV. Dai, LV. Hong, NX. Phuc, SC. Yu, M. Tachibana, E. Takayama-Muromachi, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 043905.
- [41] V. Franco, A. Conde, *J. Int. J. Refrigeration* 33 (2010) 465.
- [42] V. Franco, A. Conde, JM. Romero-Enrique, JS. Blázquez, *J. Phys: Condensed Matter.* 20 (2008) 285207.
- [43] H. Oesterreicher, FT. Parker, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 4334.
- [44] JM. De Teresa, MR. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. García-Landa, C. Marquina, *J. Phys. Rev. B.* 65(2002) 100403.
- [45] VS. Amaral, JS. Amaral, *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004) 2104.
- [46] JS. Amaral, MS. Reis, VS. Amaral, TM. Mendonca, JP. Araujo, MA. Sa, PB. Travers, JM. Vieira, *J. Magn. Magn. Mater.* 290 (2005) 686.

- [47] M. Khlifi, M. Wali, E. Dhahri, *J. Phys. B.* 449 (2014) 36.
- [48] R. Skini, M. Khlifi, E. Dhahri, EK. Hlil, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 27 (2014) 247.
- [49] LP. Levy, *Magnetism and Superconductivity*, Springer, Berlin, 2000.
- [50] R. Venkatesh, M. Pattabiraman, K. Sethupathi, G. Rangarajan, S. Angappane, JG. Park, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07B319.
- [51] S. Choura-Maatar, R. M’Nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou, EK. Hlil, *J. Magn. Magn. Mater.* 433 (2017) 239.
- [52] M. Shimizu, *Rep. Prog. Phys.* 44 (1981) 329.
- [53] R. M’Nassri, N. Chniba-Boudjada, A. Cheikhrouhou, *J. Ceram. Int.* 42(2016)7447.

**Chapitre 6 : Etude structurale, magnétique et
magnétocalorique de l'alliage $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et
25)**

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés magnétiques et magnéto-caloriques des rubans amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ avec $x=12$ et 25 . Ces rubans ont été préparés en utilisant la technique de la trempe ultra rapide que nous avons décrite dans le deuxième chapitre. L'analyse structurale de nos échantillons a été réalisée par la technique de diffraction des rayons X. Les mesures magnétiques, par spectrométrie Mössbauer ainsi que les mesures magnétiques au VSM, ont été effectuées dans l'objectif d'étudier l'effet de la substitution du Nickel (Ni) sur les propriétés magnétiques de ces échantillons. Ainsi, la détermination des paramètres magnéto-caloriques nous a permis d'évaluer l'effet magnéto-calorique présent dans nos matériaux.

II. Caractérisation structurale :

La figure 1 représente les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les rubans préparés à la température ambiante. Comme on peut le remarquer, les deux échantillons ne font apparaître qu'un unique large pic de diffraction centré autour de 2θ à environ 45° , ce qui est une caractéristique ordinaire de l'état amorphe des rubans $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$.

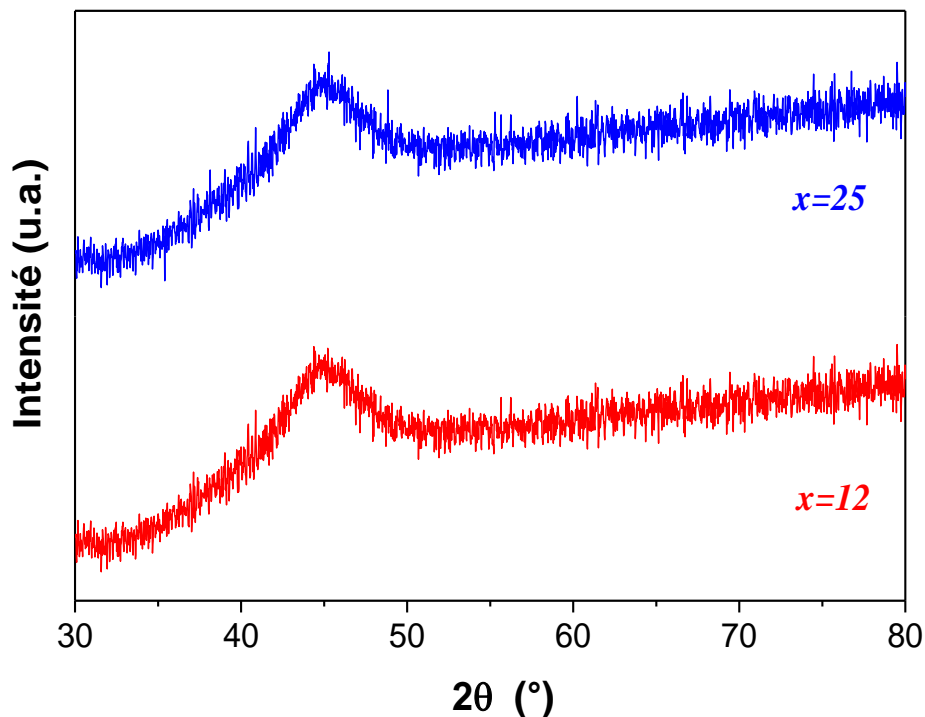


Figure 1 : Spectre RX pour les alliages amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).

III. Caractérisation magnétique

1. Etude magnétique par spectrométrie Mössbauer

Afin de sonder les atomes de fer dans nos échantillons, nous avons utilisé la technique de spectrométrie Mössbauer, cette technique très puissante permet donc d'isoler le magnétisme lié aux atomes de fer ainsi que leur distribution [1,2]. Il est bien connu que les propriétés physiques des rubans amorphes sont régies par les arrangements atomiques à courte distance qui malheureusement ne sont pas bien reconnus en raison de l'absence d'informations expérimentales directes. C'est pour cette raison que la technique de spectrométrie Mössbauer reste la technique la plus appropriée pour l'étude de l'ordre chimique à courte distance en raison de sa sensibilité aux environnements les plus proches. Les spectres Mössbauer enregistrés en transmission, à la température ambiante, pour les deux compositions, sont représentés sur la figure 2.a. Ces spectres se présentent sous forme de six pics larges et symétriques par rapport au centre du spectre. La présence des pics traduit l'existence d'atomes de fer magnétique alors que leurs largeurs sont la signature d'une distribution aléatoire des atomes Fe. Cet élargissement observé est dû à un désordre structural ou chimique local produit par des déformations ainsi qu'à l'accumulation d'un certain nombre de défauts tels que (lacunes, interstices, dislocations, ...). Ainsi, la présence des atomes de Cr, B et Si en premiers ou seconds plus proches voisins de l'atome de Fe s'exprime par l'augmentation de la largeur des raies. Il s'en suit donc que de tels spectres peuvent être analysés en termes de distributions de champs hyperfins et de déplacements isomériques.

La figure 2.b représente les courbes de distributions de champs hyperfins $P(H_{hyp})$. Ces distributions peuvent être divisées en une composante majeure représentée par un pic symétrique situé aux "hauts champs" et centré à 22,0 et 22,2T pour $x=12$ et 25, respectivement. Nous remarquons également l'existence d'une seconde composante de faible poids située aux "bas champs" et centrée à 8,5 et 7,0T pour $x=12$ et 25, respectivement. Ces deux composantes hauts et bas champs traduisent la présence de deux types d'atomes de fer [3]. Un tel résultat peut être interprété comme suit :

- ✓ La composante "bas champs" est liée aux atomes de Fe entourés par une quantité considérable d'atomes de Cr comme proches voisins ;
- ✓ La composante "hauts champs" est associée aux atomes de Fe voisins de Fe, Ni et éventuellement de certains atomes de Cr [4].

Il est à souligner que lorsque la teneur en Fe diminue, le pic maximal des courbes $P(H_{hyp})$ se déplace en sens inverse de l'évolution de H_{hyp} (Figure 2.b). Ceci s'est manifesté par une légère diminution du champ hyperfin H_{hyp} .

Il est clair que le champ hyperfin pour les alliages riches en Fe doit être plus grand que celui correspondant aux alliages pour lesquels les voisins Fe sont remplacés par des atomes de Ni. Cependant, on peut remarquer que, pour les deux compositions x , la forme de la courbe $P(H_{hyp})$ est similaire et presque insensible à la concentration en Fe. En comparaison avec d'autres systèmes amorphes tels que les systèmes métalloïdes comme par exemple Fe-Ni-Cr-Mo-Si-B [4], les courbes $P(H_{hyp})$ sont assez différentes. Il est bien suggéré que la forme de $P(H_{hyp})$ dans les systèmes Fe-Ni dépend plus des espèces métalloïdes que des fractions relatives de Fe et Ni. Pour les deux compositions, x , les champs hyperfins moyens calculés sont $\langle H_{hyp} \rangle = 20,9$ et $19,9T$ pour $x=12$ et 25 , respectivement. Se basant sur la relation $H_{hyp} = \frac{15T}{\mu_B}$ pour le fer [5], une variation du moment magnétique correspondra à une variation du champ hyperfin. Il apparaît que: pour $x=12$, $\mu_{Fe} = 1,39\mu_B$ et pour $x=25$, $\mu_{Fe} = 1,33\mu_B$. Par ailleurs, nous assistons à une augmentation du déplacement isomérique de $-0,09$ à $-0,07\text{mm/s}$ pour $x=12$ et 25 , respectivement. Cette augmentation traduit une diminution de la densité des électrons s aux niveaux des sites de fer et qui peut être considérée comme une confirmation indirecte du transfert de charge des atomes de fer et de nickel vers les atomes Cr ou B ou Si.

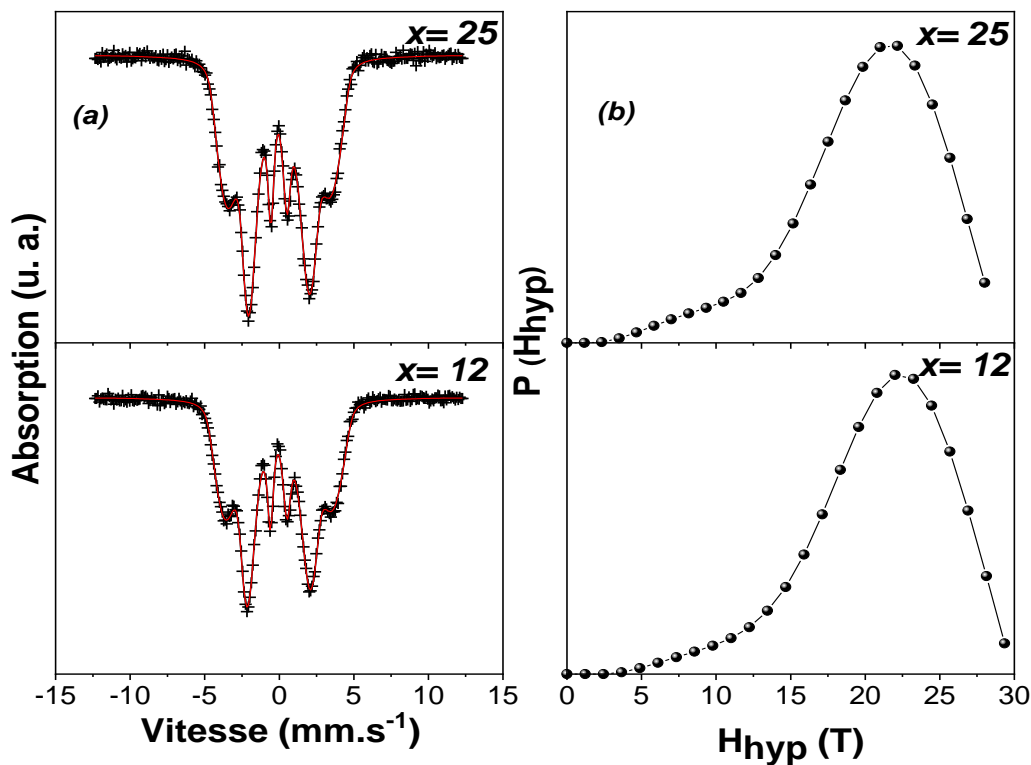


Figure 2 : Spectres Mössbauer, mesurés à 300K, pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25) (a) et évolution $P(H_{hyp})$ (b).

Une autre information importante est décelée des spectres Mössbauer et qui concerne l'anisotropie magnétique. A ce propos, les intensités des pics sont dans les rapports : 3, y, 1, 1, y, 3, avec $y=4.\sin^2\theta/1+\cos^2\theta$. θ étant l'angle entre la direction des rayons γ incidents et la direction moyenne des moments portés par les atomes de fer.

Ainsi :

- ✓ Pour $y=0$, $\theta=0^\circ$, l'aimantation est perpendiculaire au plan de l'échantillon. L'anisotropie est dite perpendiculaire.
- ✓ Pour $y=4$, $\theta=90^\circ$, l'aimantation est confinée dans le plan de l'échantillon. L'anisotropie est dite planaire.
- ✓ Pour $y=2$, $\theta=52^\circ$, l'aimantation est distribuée aléatoirement dans l'échantillon.

Pour nos échantillons, y a été mesurée égale à 3,9 et 3,85 pour les échantillons relatifs à $x = 12$ et 25, respectivement. Ceci conduit donc à des angles θ de $83,54^\circ$ et $82,05^\circ$. De telles valeurs traduisent le fait que l'aimantation des atomes de fer est planaire.

2. Etude de l'évolution thermique de l'aimantation $M(T)$

La figure 3 montre la dépendance thermique de l'aimantation mesurée, sous un champ appliqué de 50mT, pour les rubans $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ avec $x = 12$ et 25. Ces rubans présentent une transition magnétique de l'état paramagnétique (PM) à l'état ferromagnétique (FM) autour de la température de Curie T_C . Ainsi afin de déterminer la valeur de T_C , trois méthodes ont été utilisées :i) une extrapolation linéaire de l'évolution thermique de l'aimantation jusqu'à l'aimantation nulle ;ii) la détermination du point critique correspondant au minimum de la courbe dérivée de l'aimantation par rapport à la température ($\frac{dM}{dT}$) et iii) un ajustement linéaire par la loi de Curie-Weiss [6]:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} T - \frac{T_C}{C} \quad (1)$$

Où χ est la susceptibilité magnétique et C est la constante de Curie définie comme :

$$C = \frac{\mu_0}{3k_B} (g^2 \mu_B^2 (S(S + 1))) \quad (2)$$

Avec μ_0 la perméabilité magnétique, g le facteur de Landé, S le moment de spin, k_B la constante de Boltzmann et μ_B le magnéton de Bohr.

Par conséquent, en utilisant les méthodes mentionnées, la valeur de T_C est plus ou moins identique. Les valeurs obtenues sont respectivement égales à 600 et 575K pour $x=12$ et 25.

Il est clair que T_C dépend fortement de la concentration, x , en Ni.

Un comportement similaire a été observé dans les verres métalliques $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{72}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$, dont la substitution du fer par le nickel pour $x > 0,1$ conduit à une diminution de T_C .

Une telle diminution observée pour T_C peut s'expliquer par la diminution du couplage magnétique entre les atomes de fer. Aussi, il a été montré que les interactions d'échange entre atomes de fer (Fe), J_{Fe-Fe} , et entre atomes de nickel, J_{Ni-Ni} , ont tendance à être de plus en plus faibles au fur et à mesure que la concentration de Ni augmente [7].

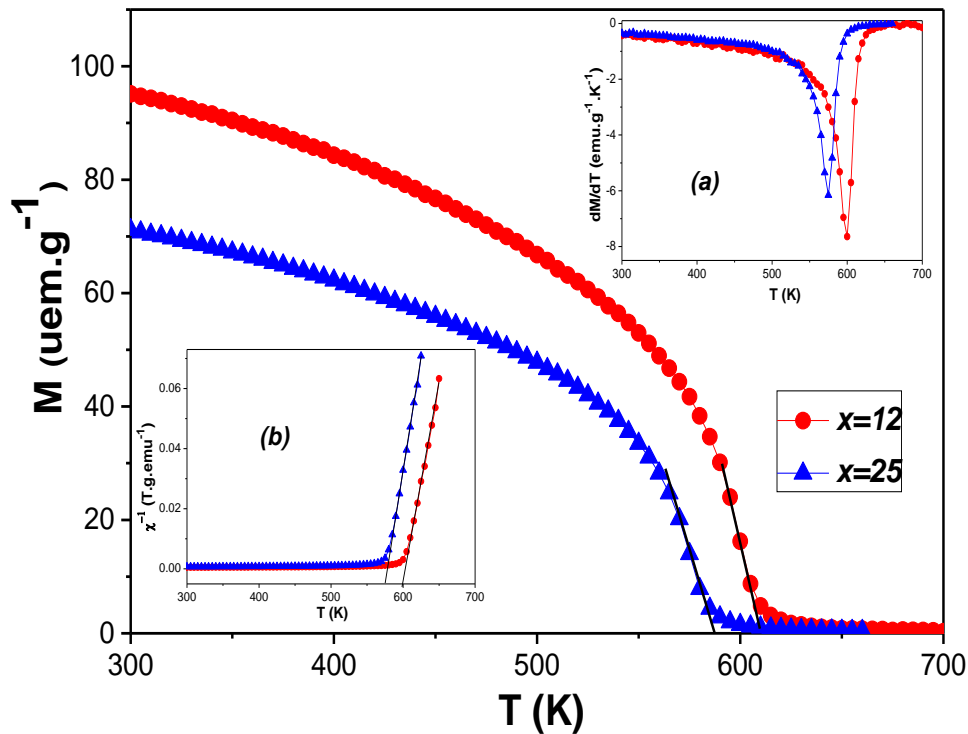


Figure 3 : Evolution thermique de l'aimantation $M(T)$ pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25) sous un champ appliqué $\mu_0H=50\text{mT}$ et évolution de dM/dT en fonction de la température (a) ainsi que l'ajustement de $M(T)$ par la loi de Curie-Weiss (b).

3. Etude de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(\mu_0H)$

Dans ce paragraphe, nous présentons pour les deux compositions l'évolution des aimantations en fonction du champ magnétique appliqué, $M(\mu_0H)$ à différentes températures. Comme l'étude des variations thermiques de l'aimantation a montré que les alliages $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ présentent une transition ferromagnétique-paramagnétique, il est alors intéressant de préciser la nature de l'ordre magnétique à basses températures et c'est pour cette raison que nous avons réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à diverses températures. Ainsi et afin d'étudier le comportement magnétocalorique par la suite de nos échantillons, les courbes $M(\mu_0H)$ ont été mesurées au voisinage de la température de transition, T_C , dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 5 T.

La figure 4 montre les courbes d'aimantation isotherme, $M(\mu_0H)$, des alliages amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$.

Ces courbes montrent qu'aux températures $T < T_C$, une augmentation rapide de l'aimantation M pour un champ $\mu_0 H < 1\text{T}$ indiquant le déplacement des parois de Bloch. Dès que le champ magnétique appliqué augmente $\mu_0 H > 1\text{T}$, l'aimantation tend à se saturer. Lorsque la température augmente, les courbes d'aimantation présentent les mêmes allures, toutefois l'aimantation spontanée $M_{SP}(T)$ diminue en raison de l'agitation thermique. 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.

Aussi, un effet magnétocalorique réversible remarquable peut se produire, dans ces matériaux, étant donné que les valeurs M sont importantes et présentent un changement rapide autour de la température critique, T_C , et ce lors de la variation de la température de mesure.

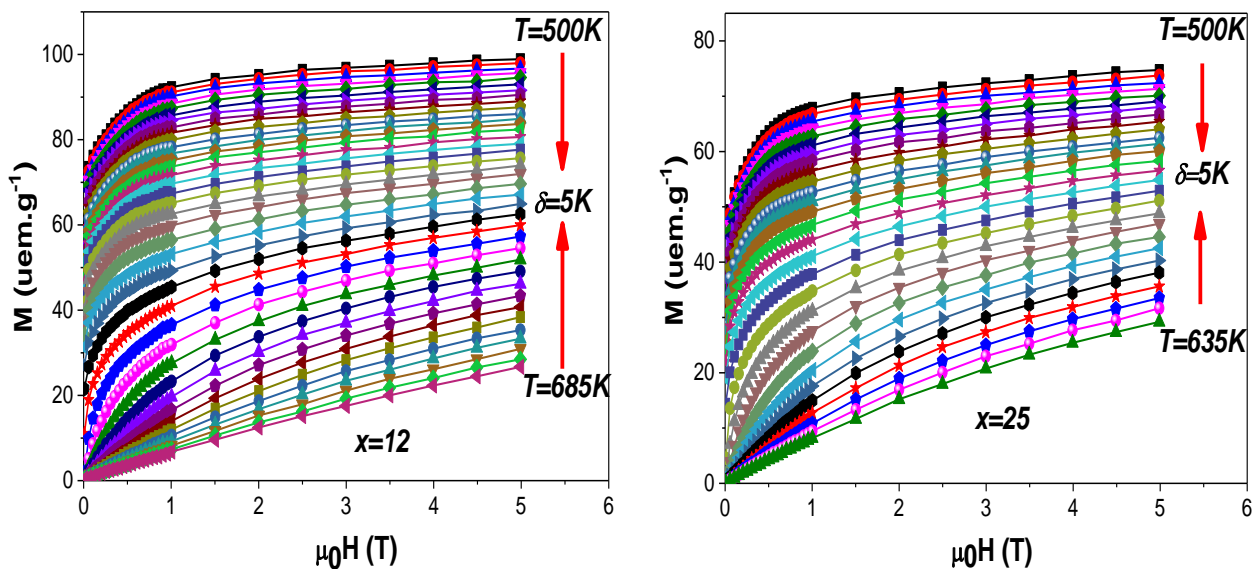


Figure 4 : Courbes isothermiques d'aimantation à différentes températures pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).

La nature de la transition magnétique a été analysée dans le cadre de ce travail. Elle est déduite des isothermes magnétiques à partir des tracés *d'Arrott* pour chaque échantillon (voir figure 5). En se basant sur le critère de *Banerjee* [8], et comme nous l'avons expliqué dans les autres chapitres, les rubans $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ présentent une transition magnétique dite de second ordre vu qu'il n'y a pas de pentes négatives ou de points d'inflexion observés sur toute la plage de température.

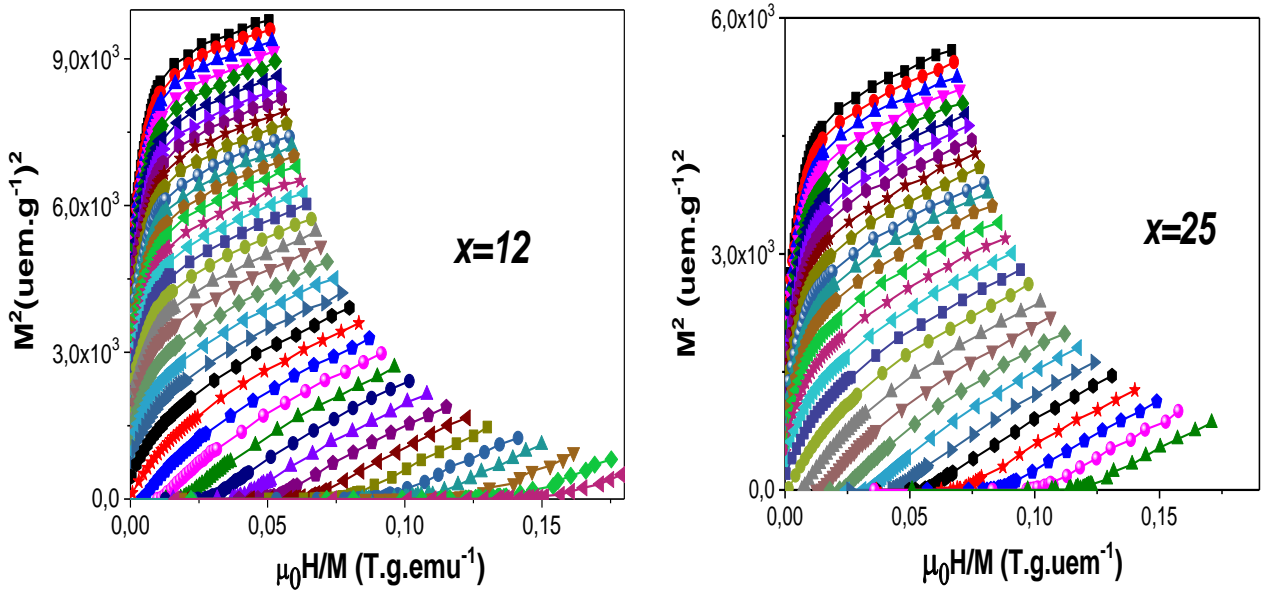


Figure 5 : Tracés d'Arrott (M^2 en fonction de μ_0H/M) pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).

IV. Théorie de Landau

Le modèle de Landau nous permet d'analyser la nature de la transition magnétique et par conséquent l'effet magnétocalorique [9,10]. 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, en négligeant les termes ayant les puissances très élevées, l'énergie libre G peut être développée en fonction de l'aimantation totale comme suit :

$$G(M, T) = G_0 + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \frac{1}{6}c(T)M^6 - MH \quad (3)$$

A l'équilibre

$$\frac{\partial G(M, T)}{\partial M} = 0 \quad (4)$$

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

$$\frac{H}{M} = a(T) + b(T)M^2 + c(T)M^4 \quad (5)$$

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 μ_0H en fonction de l'aimantation M [11]. Le coefficient $a(T)$ 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 [12,13]. La figure 6 montre l'évolution des paramètres de Landau $a(T)$, $b(T)$ et $c(T)$ en fonction de la température pour $x=25$. 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 supérieur à zéro est en bon accord avec le modèle de Landau.

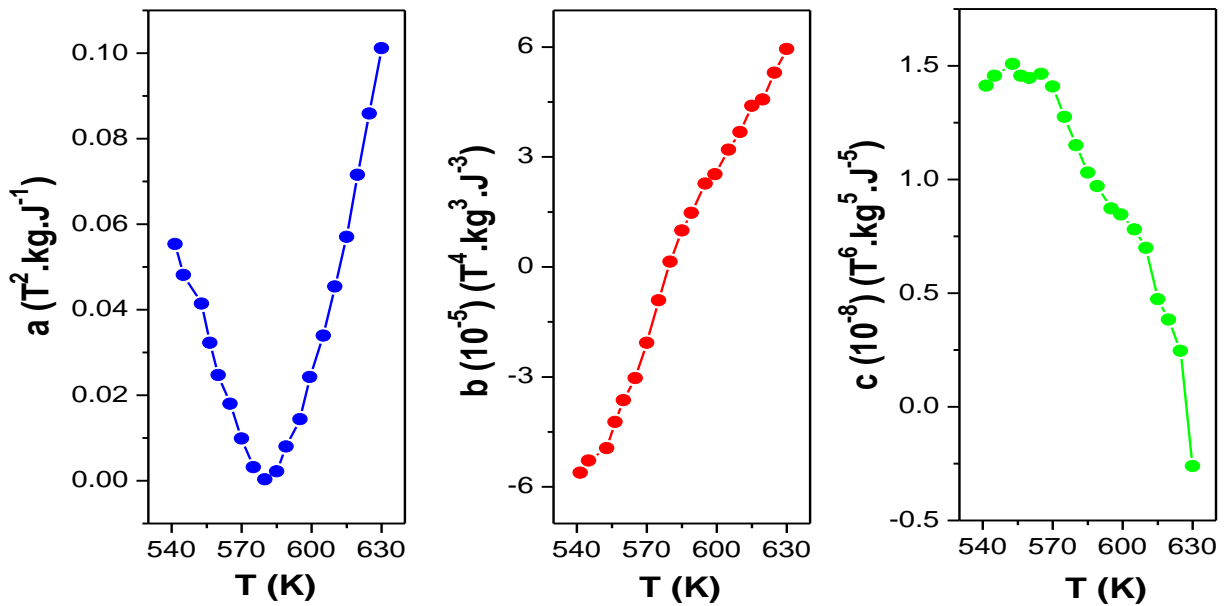


Figure 6 : Les facteurs de Landau calculés a , b et c .

V. Effet magnétocalorique

Les alliages amorphes ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés physiques intéressantes ainsi que de leur sollicitation industrielle. La combinaison d'un état métallique et d'une structure amorphe, confère à ce type de matériau une association unique de propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et de résistance à la corrosion avec une possibilité de mise en forme directe depuis l'état liquide.

Actuellement, plusieurs alliages intermétalliques ont un effet magnétocalorique géant présentant une transition de phase du premier ordre tel cas du système LaFeSi [14] ainsi que leurs formes hydratées, Mn-As-Sb [15,16] et MnFeP_xAs_{1-x}[17]. Au cours de cette transition, l'aimantation M évolue très rapidement avec la température T conduisant par conséquent à de grands changements d'entropie magnétique ΔS_m .

Cependant, la largeur du pic relatif à la variation de l'entropie magnétique $|\Delta S_m^{pic}|$ est très étroite et couvre donc une très petite plage de température. Il est à souligner que le problème majeur de

ces matériaux réside dans le fait qu'ils présentent d'importantes pertes thermiques par hystérésis ce qui rendent leurs applications dans le domaine de la réfrigération inadapté.

Dans ce contexte, les alliages amorphes à transition de phase du second ordre pourraient être des candidats prometteurs comme réfrigérateurs magnétiques tels que les alliages $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ [18], les alliages à base de Fe [19] et les alliages à base de Gd [20]. En effet, ils présentent des pertes par hystérésis négligeables et une large plage de température de fonctionnement. En outre, ils révèlent des propriétés magnétiques douces, une résistivité électrique élevée, une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion, une température de Curie réglable [21,22] et leur construction peut être adaptée aux conditions préalables de la production à grande échelle. Ces alliages amorphes constituent à ce jour une niche technologique à haute valeur ajoutée.

Pour les alliages amorphes à base de Fe, des investigations particulières ont été consacrées dans le domaine de la réfrigération magnétique [23,24]. Ces composés magnétiques doux suscitent un intérêt généralisé en raison de leur bon effet magnétocalorique et d'une caractéristique impressionnante du facteur RCP pour des valeurs de température de Curie élevées.

Dans le but de caractériser le comportement magnétocalorique de nos alliages amorphes, la variation d'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) a été évaluée. Le ($-\Delta S_m$) produit par une aimantation isotherme de $\mu_0 H=0-5\text{T}$ sur une large gamme de températures à intervalles réguliers depuis la température de mesure de 510 jusqu'à la température de 690K (Figure 7) et calculé d'une manière fiable à l'aide de la relation thermodynamique de *Maxwell*. La méthode de calcul a été décrite dans les chapitres précédents.

Les courbes $\Delta S_m(T)$ relatives aux alliages $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ présentent des allures similaires : un pic large autour de la température critique, T_C , puis décroissent continuellement lorsque T s'éloigne du maximum du pic.

La connaissance des relations de Maxwell, décrites au premier chapitre, est importante pour comprendre le comportement des matériaux magnétocaloriques qui servent également d'indicateurs dans la recherche de composés toujours plus performants. La figure 10 montre la variation de l'entropie magnétique pour chacun des échantillons.

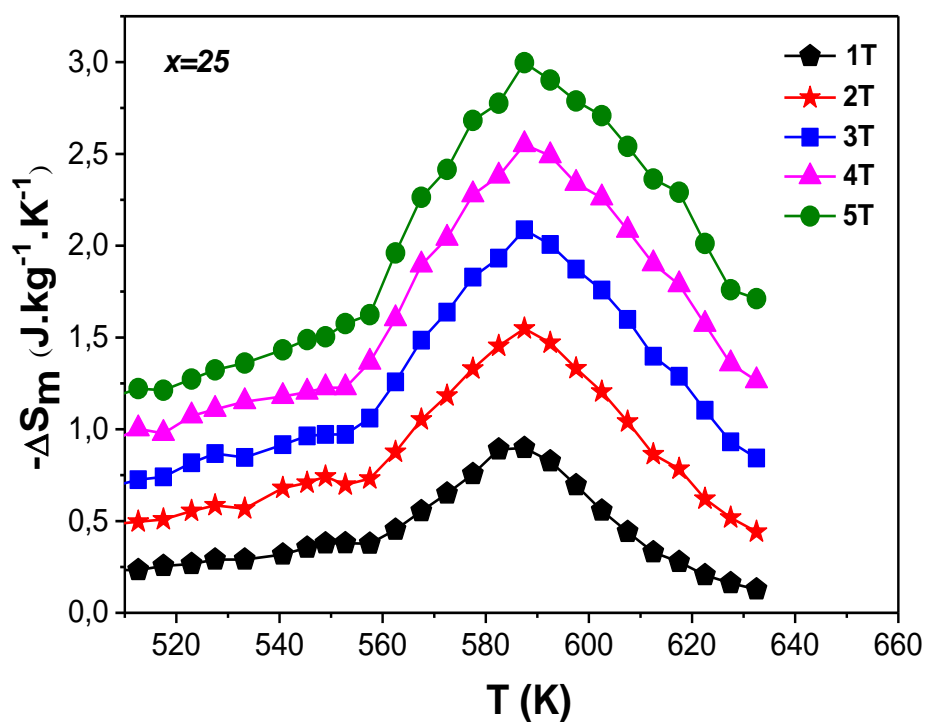
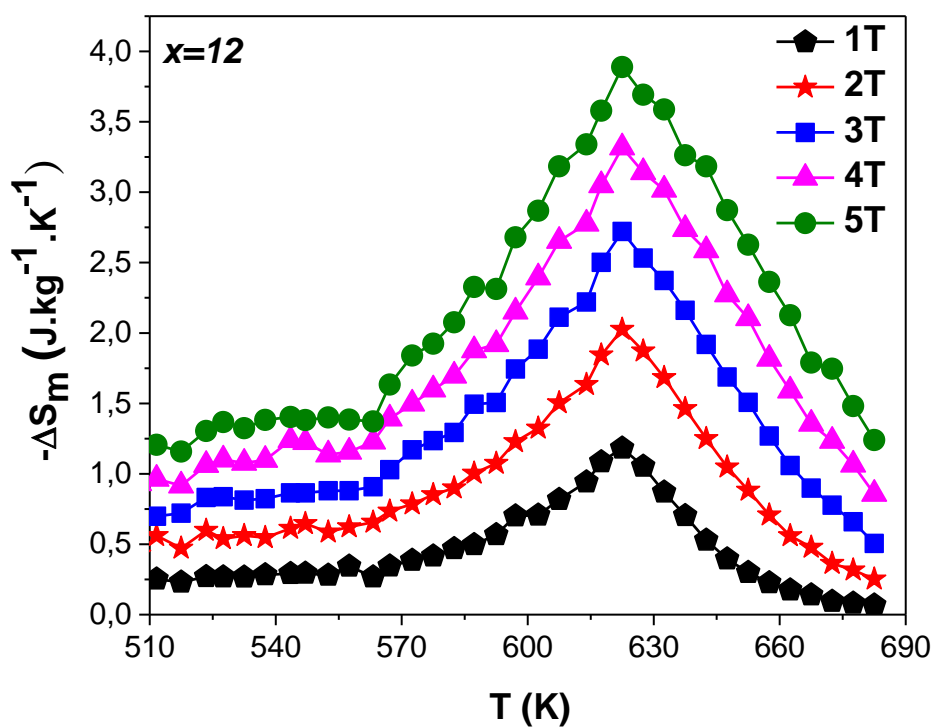


Figure 7 : Variation thermique de l'entropie magnétique ($-\Delta S_m$) en fonction de la température dans l'intervalle de champ magnétique appliqué $\mu_0 H = [1-5\text{T}]$ pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).

Les courbes montrent bien le comportement d'une transition du deuxième ordre avec une symétrie par rapport au point de Curie. Il est à souligner une évolution linéaire du maximum par rapport au champ appliqué ainsi qu'un faible déplacement du maximum vers les hautes températures lorsque l'intensité du champ magnétique appliqué augmente.

Pour un champ magnétique de 5T, $(-\Delta S_m^{max})$ pour les compositions $x=12$ et 25 est de 4 et 3 $J.kg^{-1}.K^{-1}$, respectivement. Comme on peut le remarquer, $(-\Delta S_m^{max})$ diminue lorsque la concentration en Ni augmente. Malgré la diminution du changement d'entropie, il convient de noter que les valeurs de $(-\Delta S_m^{max})$ sont toujours appréciables en comparaison avec d'autres matériaux magnétiques frigorifères étudiés par d'autres auteurs, on cite comme exemples les valeurs prises par $|\Delta S_m^{max}|$ sous un champ appliqué de 5T : $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ ($|\Delta S_m^{max}| = 4,30 J.kg^{-1}.K^{-1}$) [25], $GdNi_3FeSi$ ($|\Delta S_m^{max}| = 1,80 J.kg^{-1}.K^{-1}$) [26], $SmNi_5$ ($|\Delta S_m^{max}| = 5,37 J.kg^{-1}.K^{-1}$) [27] et $Fe_{67}Y_{33}$ ($|\Delta S_m^{max}| = 1,40 J.kg^{-1}.K^{-1}$) [28].

Outre les valeurs prises par $(-\Delta S_m^{max})$, celles prises par le pouvoir relatif de refroidissement, RCP , peuvent indirectement identifier les performances des matériaux magnéto-caloriques déduites des courbes de $(-\Delta S_m)$. Ainsi, les valeurs du RCP sont estimées par le produit de $-\Delta S_m^{max}$ et de la largeur à mi-hauteur du pic, soit δT_{FWHM} de la courbe relative au changement de l'entropie magnétique $(-\Delta S_m^{max})$, qui est proche de la durée de travail d'un cycle magnéto-calorique idéal, $T_{chaud} - T_{froid}$ [29].

$$RCP = |\Delta S_m^{max}| * \delta T_{FWHM} \quad (6)$$

De manière générale, le RCP suit la même évolution que $(-\Delta S_m^{max})$ et augmente avec l'augmentation de $\Delta \mu_0 H$.

L'augmentation de la teneur, x , en Ni a réduit de manière significative la valeur de RCP dans nos alliages amorphes. Ainsi, pour $x=12$ et 25, les valeurs RCP sont respectivement égales à 438,1 et 271,6 $J.kg^{-1}$.

Le tableau 1 regroupe les valeurs prises par $(-\Delta S_m^{max})$ et celles prises par RCP pour $Fe_{76-x}Ni_xCr_4(SiB)_{20}$ où $x=12$ et 25. Sont listées aussi, pour comparaison, les valeurs obtenues pour ces deux paramètres par d'autres auteurs sur certains matériaux à effets magnéto-caloriques remarquables. Il à souligner que les valeurs prises par le RCP sont comparables à ceu x obtenues pour d'autres matériaux. Afin d'évaluer l'effet du Ni sur les paramètres magnéto-caloriques, nous avons comparé nos résultats avec ceux estimés dans des alliages amorphes Fe-Cr non dopés de la littérature. Ainsi, dans un travail précédent réalisé sur des alliages $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ [25], les valeurs obtenues pour $-\Delta S_m^{max}$ et RCP étaient respectivement égales à 4,3 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ et 368,2 $J.kg^{-1}$ pour un champ magnétique $\mu_0 H = 5T$.

Pour nos rubans $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$, ces valeurs sont estimées à $4\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $438,1\text{J.kg}^{-1}$ pour le même champ. Il s'en suit que même si les valeurs prises par $(-\Delta S_m^{\text{max}})$ sont très proches, nous assistons quand-même à un renforcement du *RCP* qui est vraisemblablement due à la forme large de la courbe $(-\Delta S_m(T))$. Par conséquent, l'effet de Ni a permis d'améliorer les paramètres magnétocaloriques de nos matériaux. Les alliages amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ sont donc qualifiés pour être des candidats pour des applications dans le domaine de la réfrigération magnétique à haute température.

Tableau 1 : Comparaison des paramètres magnétocaloriques $(-\Delta S_m^{\text{max}}$ et *RCP*) avec d'autres matériaux déduits de la littérature.

<i>Matériaux</i>	T_C (K)	$\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_m^{\text{max}}$ (J.kg.K ⁻¹)	<i>RCP</i> (J.kg ⁻¹)	<i>Référence</i>
$\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$	600	1	1,1	50,9	Ce travail
$\text{Fe}_{51}\text{Ni}_{25}\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$	575	1	0,8	39,8	Ce travail
$\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$	600	5	4,0	438,1	Ce travail
$\text{Fe}_{51}\text{Ni}_{25}\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$	575	5	3,0	271,6	Ce travail
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Zr}_9\text{Cu}_1$	356	5	3,2	444,8	[30]
$\text{Fe}_{75}\text{Ni}_5\text{B}_{10}\text{Zr}_9\text{Cu}_1$	408	5	3,0	397,2	[30]
$\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{Si}_8\text{B}_{12}$	610	5	4,3	368,2	[25]
Gd	293	5	10,2	410,0	[26]
$\text{Gd}_{68}\text{Ni}_{32}$	124	5	8,0	724,0	[31]
$\text{Gd}(\text{Ni}_{0,84}\text{Fe}_{0,16})_2$	309	5	2,4	747,2	[32]
$(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{99}\text{Cr}_1$	398	5	1,5	548,0	[33]
$\text{Fe}_{69}\text{Gd}_{11}\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	413	5	1,2	77,0	[34]

VI. Modèle phénoménologique

Afin de prédire les propriétés thermomagnétiques et magnétocaloriques de nos échantillons, nous avons appliqué un modèle phénoménologique permettant de reproduire nos résultats expérimentaux. Selon ce modèle [35], la variation de l'aimantation en fonction de la température pourrait s'écrire :

$$M(T) = \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) [\text{Tanh}(A(T - T_C))] + B.T + C \quad (7)$$

Où

- ❖ T_C est la température de Curie ;
- ❖ M_i est l'aimantation initial lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique ;

❖ M_f est l'aimantation final lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique ;

❖ $A = \frac{2(B-S_C)}{M_i - M_f}$

Avec :

➤ B est la sensibilité magnétique $\frac{dM}{dT}$ dans la zone ferromagnétique ;

➤ S_C est la sensibilité magnétique $\frac{dM}{dT}$ à la température de Curie ;

➤ $C = \left(\frac{M_i + M_f}{2}\right) - BT_C$.

En dérivant l'équation (7) par rapport à T on obtient l'équation (8) :

$$\frac{dM}{dT} = -A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) + B \quad (8)$$

Et comme la variation de l'entropie magnétique est donnée par l'équation (9)

$$\Delta S_m = \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (9)$$

Alors l'équation (9) devient :

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= \int_0^{H_{max}} \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) + B\right) dH \\ &= \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) + B\right) \int_0^{H_{max}} dH \\ &= \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) + B\right) H_{max} \end{aligned}$$

Alors

$$\Delta S_m = \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) + B\right) H_{max} \quad (10)$$

Selon l'équation (10), on voit clairement que la variation d'entropie magnétique augmente avec l'augmentation de la sensibilité d'aimantation dM/dT à T_C et atteint une valeur maximale à T_C . Par conséquent l'origine d'une importante variation d'entropie magnétique est attribuée à un moment magnétique élevé et à un changement rapide d'aimantation à T_C . Cela nous a permis de déterminer un changement d'entropie magnétique maximum ΔS_m^{max} (où $T = T_C$) qui peut être exprimé par l'expression suivante :

$$\Delta S_m^{max} = \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) + B\right) H_{max} \quad (11)$$

De même l'équation (11) est intéressante pour la prise en compte de l'amplitude du changement d'entropie magnétique afin d'évaluer l'efficacité du refroidissement magnétique avec sa largeur totale à mi-hauteur.

Ce paramètre est déterminé comme suit. En remplaçant T par T^* dans l'équation (11) lorsque $\Delta S_m = \Delta S_m^{max}/2$, et en tenant compte de l'équation (10), nous obtenons :

$$T^* = \frac{AT_C \pm acsh\left(\sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)}{A} \quad (12)$$

De l'équation (12), δT_{FWHM} peut être déduit comme suit [36,37] :

$$\begin{aligned} \delta T_{FWHM} &= T_2^* - T_1^* \\ \delta T_{FWHM} &= \frac{AT_C + acsh\left(\sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)}{A} - \frac{AT_C - acsh\left(\sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)}{A} \\ \delta T_{FWHM} &= \frac{2}{A} acsh\left(\sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

D'autre part l'efficacité du refroidissement magnétique est évaluée en prenant en compte l'amplitude de la variation d'entropie magnétique ΔS_m , et sa largeur totale à mi-hauteur (δT_{FWHM}). Le produit de ΔS_m^{max} et δT_{FWHM} est le pouvoir relatif de refroidissement (RCP) en fonction de la variation d'entropie magnétique.

$$RCP = -\Delta S_m(T, H_{max}) \times \delta T_{FWHM}$$

$$RCP = \left(A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) - B\right) H_{max} \times \frac{2}{A} \times acsh\left(\sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)$$

$$RCP = \left(M_i - M_f - 2\frac{B}{A}\right) H_{max} \times acsh\left(\sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}}\right). \quad (14)$$

Sur la base du modèle phénoménologique, nous obtenons les valeurs calculées de ΔS_m^{max} , δT_{FWHM} et du RCP et qui sont comparables à celles déterminées expérimentalement telles qu'illustrés dans le tableau 2. La figure 8 représente les courbes expérimentales et celles

simulées de $M(T)$ et de $(-\Delta S_m(T))$ sous un champ magnétique $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ avec $x=12$ et 25 . Il en ressort que les courbes théoriques reproduisent parfaitement celles obtenues expérimentalement. Ces résultats renforcent notre confiance sur ce modèle phénoménologique en tant qu'outil puissant de prédiction des paramètres magnéto-caloriques.

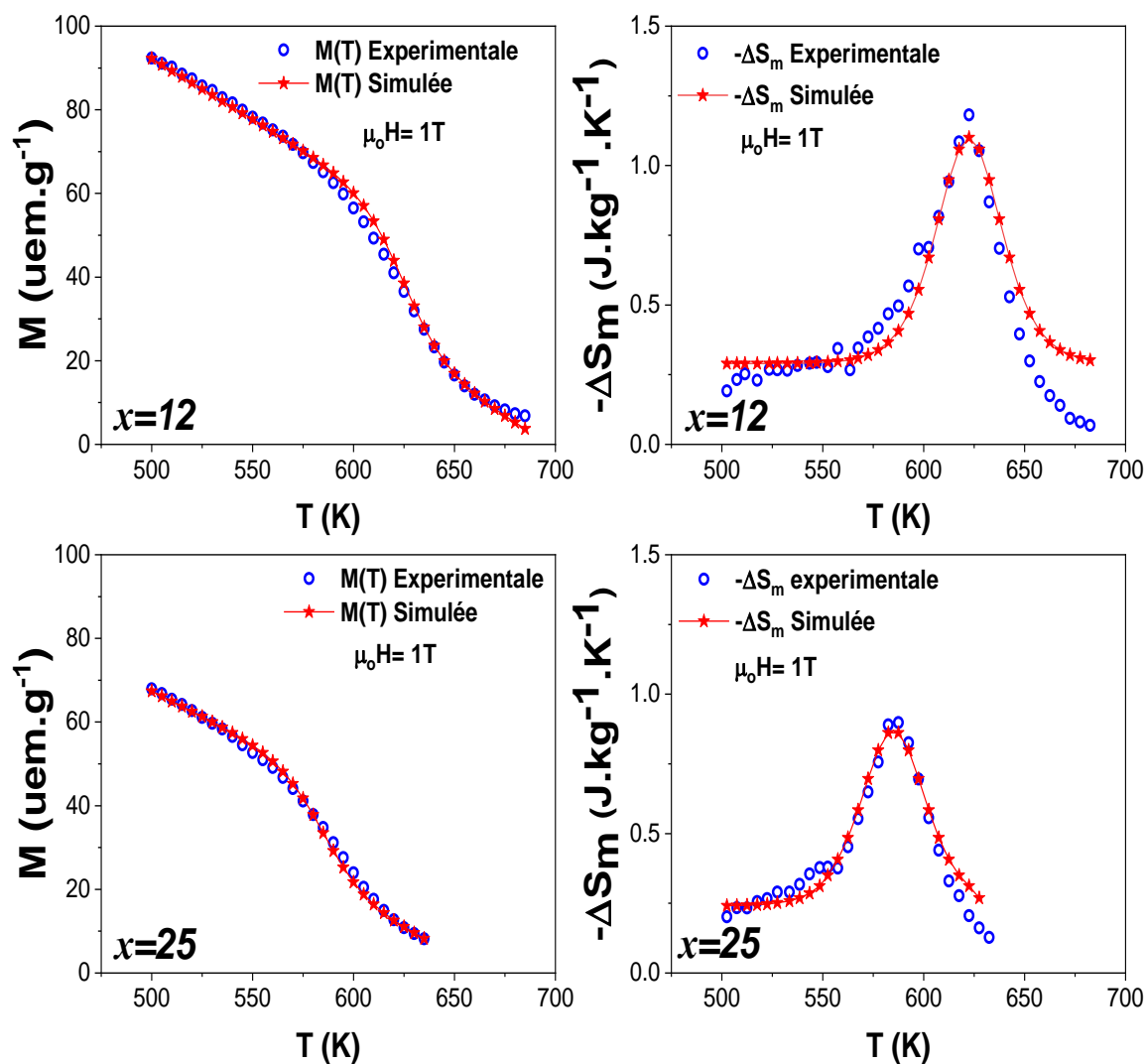


Figure 8 : Simulation de l'aimantation et la variation d'entropie magnétique en fonction de la température sous un champ magnétique $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ pour $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25).

VII. Conclusion

Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des alliages amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ ($x=12$ et 25) ont été étudiées en détail. En utilisant la technique de spectrométrie Mössbauer, nous avons montré que la teneur, x , en Ni a un effet sur les paramètres hyperfins et que le champ hyperfin diminue lorsque x augmente traduisant ainsi une réduction du moment magnétique porté par les atomes de fer. S'appuyant sur la théorie de *Landau* et les tracés d'*Arrott*, l'analyse de la transition magnétique révèle l'apparition d'une transition de phase du second ordre. Aussi, nous avons montré que la substitution par des atomes Ni a affaibli les paramètres magnétocaloriques tels que les valeurs prises par $-\Delta S_m^{max}$ et *RCP*. Malgré cette diminution, et en comparaison avec d'autres matériaux magnétocaloriques réputés, nous apprécions la pertinence de nos alliages amorphes comme candidats pour la réfrigération magnétique à haute température. La variation de l'aimantation et le changement d'entropie en fonction de la température sous un champ appliqué de 1T ont été simulés. Les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres magnétocaloriques sont en bon accord suggérant l'utilité du modèle phénoménologique appliqué.

Références :

- [1] SM. Dubiel, J. Zukrowski, *J. Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 18.
- [2] SM. Dubiel, J. Cieslak, J. Zukrowski, *J. Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 526.
- [3] R. Babilas, M. Kądziołka-Gawel, *J. Acta. Phys. Pol A.* 129 (2016) 190.
- [4] M. Miglierinit, I. Skorvanek, *J. Phys.:Condens. Matter.* 3 (1991) 2721.
- [5] CL. Chien, D. Musser, FE. Luborsky. JL. Walter, *J. Phys. F: Metal Phys.* 8 (1978) 2407.
- [6] BD. Cullity, CD. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (Wiley, New Jersey, 2009).
- [7] W. Yang, H. Liu, L. Xue, J. Li, C. Dun, J. Zhang, Y. Zhao, B. Shen, *J. Magn. Magn. Mater.* 335 (2013) 172.
- [8] SK. Banerjee, *J. Phys. Lett.* 12 (1964) 16.
- [9] J. Inoue, M. Shimizu, *J. Phys. F: Met. Phys.* 12, (1982) 1811.
- [10] PE. Brommer, *J. Physica B.* 154 (1989) 197.
- [11] NH. Duc, DTK. Anh, PE. Brommer, *J. Physica B* 319 (2002) 1.
- [12] VS. Amaral, JS. Amaral, *J. Magn. Magn. Mater.* 272, (2004) 2104.
- [13] MS. Anwar, S.Kumar, F.Ahmed, N. Arshi, GW. Kim, B. H. Koo, *J. Korean Phys. Soc* 60, (2012) 1587.
- [14] FX. Hu, BG. Shen, JR. Sun, ZH. Cheng, GH. Rao, XX. Zhang, *J. Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3675.
- [15] H. Wada, Y. Tanabe, *J. Appl. Phys. Lett* 79 (2001) 3302.
- [16] H. Wada, K. Taniguchi, Y.Tanabe, *J. Mater. Trans.* 43 (2002) 73.
- [17] O. Tegus, E. Brück, KHJ. Buschow, FR. De Boer, *Nature.* 415 (2002) 150.
- [18] XC. Zhong, ZW. Liu, DC. Zeng, KA. Gschniedner Jr, VK. Pecharsky, *J. Rare Met.* 33 (2014) 552.
- [19] XC. Zhong, HC. Tian, SS. Wang, ZW. Liu, ZG. Zheng, DC. Zeng, *J. Alloy. Compd.* 633 (2015) 188.
- [20] F. Yuan, Q. Li, B.L. Shen, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07A937 (1-3).
- [21] DL. Jiao, XC. Zhong, H. Zhang, WQ. Qiu, ZW. Liu, RV. Ramanujan, *J. Cur. Appl. Phys.* (2018) 1523.
- [22] XC. Zhong, PF. Tang, BB. Gao, JX. Min, ZW. Liu, ZG. Zheng, DC. Zeng, HY. Yu, WQ. Qiu, *J. Sci. China Phys. Mech. Astron.* 56 (2013) 1096.
- [23] T. Thanveer, RV. Ramanujan, S. Thomas, *J. AIP. advances* 6 (2016) 055322 (1-9).
- [24] R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, KE. Knipling, MA. Willard, *J. Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 182506 (1-3).

- [25] A. El Boubekri, S. Tillaoui, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, EK. Hlil, E. Agouriane, A. Razouk, *J. Magn. Magn. Mater.* 507 (2020) 166819 (1-7).
- [26] AV. Morozkin, AV. Knotko, VO. Yapaskurt, J. Yao, F. Yuan, Y. Mozharivskyj, R. Nirmala, SK. Malik, *J. Solid. State. Chem.* 232 (2015) 150.
- [27] K. Nouri, M. Jemmali, S. Walha, K. Zehani, AB. Sala, L. Bessais, *J. Alloy. Compd.* 672 (2016) 440.
- [28] M. Bouhboua, R. Moubah, A. Džubinská, M. Reiffers, V. Tuyikeze, A. Natic, F. Fraija, H. Lassri, *J. Phys. A.* 534 (2019) 122088 (1-9).
- [29] K. Gschneidner Jr, VK. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387.
- [30] XC. Zhong, HC. Tian, SS. Wang, ZW. Liu, ZG. Zheng, DC. Zeng, *J. Alloy. Compd.* 633 (2015) 188.
- [31] XC. Zhong, PF. Tang, ZW. Liu, DC. Zeng, ZG. Zheng, HY. Yu, WQ. Qiu, M. Zou, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 6889.
- [32] M. Anikin, E. Tarasov, N. Kudrevatykh, A. Inishev, M. Semkin, A. Volegov, A. Zinin, *J. Magn. Magn. Mater.* 449 (2018) 353.
- [33] V. Chaudhary, R.V. Ramanujan, *J. Sci. Rep.* 6 (2016) 35156 (1-9).
- [34] JY. Law, RV. Ramanujan, V. Franco, *J. Alloy. Compd.* 508 (2010) 14.
- [35] MA. Hamad, *J. Phase. Transit.* 85 (2012) 106.
- [36] A. Boutahar, H. Lassri, EK. Hlil, *J. Solid. State. Commun.* 221 (2015) 9.
- [37] R. Tlili, R. Hammouda, M. Bejar, E. Dhahri, *J. Magn. Magn. Mater.* 386 (2015) 81.

Conclusion générale et perspectives

La réfrigération magnétique, basée sur l'effet magnétocalorique, est une technologie émergente et prometteuse qui pourrait constituer une alternative pour produire du froid avec une efficacité énergétique élevée et sans impact sur l'environnement. Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des propriétés physiques de matériaux à effet magnétocalorique. Notre motivation a été l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux présentant un effet considérable et pouvant servir comme matériaux pour des applications dans le domaine de la réfrigération magnétique. Nous avons élaboré différents matériaux sous formes de poudres ou de rubans. L'élaboration de tels matériaux a constitué une étape primordiale de notre travail et un soin considérable a été accordé tout en sachant que les propriétés physiques de ces matériaux dépendent fortement des conditions d'élaboration et de la pureté des échantillons élaborés. La grande qualité de ces matériaux a été mise en évidence par des mesures de diffraction des rayons X (*DRX*). Un premier objectif a été destiné à l'étude des propriétés physiques de l'échantillon $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$. Cette poudre a été synthétisée par coprécipitation et calcinée à 1000°C durant 10h. Ce matériau possède une structure pérovskite rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les mesures magnétiques ont révélé une transition FM-PM à $T_C=275\text{K}$. Nous avons démontré ainsi que ces matériaux présentent de bonnes performances magnétocaloriques, un *RCP* de 75% par rapport au matériau de référence qui est le Gd, ce qui les rend de meilleurs candidats pour des applications magnétiques.

Dans une tentative d'améliorer davantage les propriétés magnétocaloriques et d'ajuster la température de Curie à l'ambiante, nous avons procédé à l'élaboration de matériaux nanocomposites, soit $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ en faisant varier la composition x en Zinc. Nous avons bien réussi à élaborer ces nanocomposites par coprécipitation en mettant en évidence par *DRX*, l'existence seulement de deux phases celle de la pérovskite $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ et celle du spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sans aucune réaction chimique ou inter-diffusion entre les deux phases. L'effet du Zn pour $(0,75)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/(0,25)\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a bien rehaussé la valeur de $(-\Delta S_m^{\max})$ jusqu'à 3,03 à $T_C=290\text{K}$ au lieu $2,67\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $T_C=275\text{K}$ pour l'échantillon mère $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$. Cette recherche ouvre donc la voie à une stratégie parfaitement innovante dans le développement de matériaux magnétocaloriques pour les dispositifs de refroidissement.

Notre travail ne s'est pas limité sur une seule méthode de synthèse. Encore un processus de chimie douce a été utilisé qui est le sol gel ! Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du dopage par du Cr dans l'échantillon mère. Les nanoparticules $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ont été préparées par sol gel et calcinées à 900°C durant 20h. Le chrome avait un effet considérable sur le *RCP*. Au fur et à mesure que la concentration de Cr augmente, nous assistons à une diminution de T_C de 285K pour $x=0$ à 250K pour $x=0,20$. Ce comportement peut s'expliquer par l'interaction double d'échange de $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$. Cependant, nos recherches soulignent l'amélioration du pouvoir relatif de refroidissement (*RCP*) par effet de dopage en Cr, de 310 à 340 J.kg^{-1} lorsque la concentration en Cr augmente de $x=0$ à 0,20. Cette découverte suggère l'utilité de nos échantillons comme matériau de réfrigération magnétique autour de la température ambiante. De plus, l'analyse de l'effet magnétocalorique (*EMC*) à l'aide de la théorie de Landau montre un bon accord avec les résultats expérimentaux avec une différence douce, indiquant l'importance des interactions de *Jahn Teller* sur les manganites perovskite.

L'étude du comportement magnétocalorique s'est portée aussi sur les alliages amorphes $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$. Ces alliages présentent un véritable coffre d'or dans le domaine de la réfrigération magnétique. En effet, ils exhibent un fort effet magnétocalorique avec des pertes d'hystérésis négligeables et une large température de fonctionnement. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques douces, une résistivité électrique élevée, une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion et une température de Curie ajustable. La phase amorphe a été vérifiée par *DRX*. La spectrométrie Mössbauer a permis, de son côté, d'identifier la phase amorphe et l'effet du dopage sur les paramètres hyperfins à savoir le champ hyperfin moyen et le déplacement isomérique. Par substitution de Ni, la température de Curie, T_C , décroît de 600 à 575K. Il est à noter que la valeur de T_C a été estimée aussi par le théorème de Landau. Ces alliages sont des candidats prometteurs dans la réfrigération magnétique à haute température.

Les résultats présentés dans cette thèse ne sont qu'une partie de plusieurs recherches réalisées dans notre laboratoire. D'autres études sont menées sur l'effet de recuit dans les alliages $\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_4(\text{SiB})_{20}$ sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques. Cette recherche dévoile l'utilité de la spectrométrie Mössbauer dans le suivi de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température de recuit des rubans. En ce qui concerne les poudres, d'autres dopages ont été effectués sur l'échantillon mère $\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ à savoir le Fer (Fe) et le Nickel (Ni) et toutes les mesures structurales, magnétiques et magnétocaloriques ont été achevées, toute fois, il reste à les interpréter.

Une étude est en cours sur les nanocomposites qui consiste à étudier l'effet de la concentration des ferrites de cobalt CoFe_2O_4 introduites comme phase secondaire

$(1-x)\text{La}_{0,62}\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Comme résultats préliminaires, ces échantillons ont montré de bonnes propriétés structurales et magnétiques prouvées par *DRX* et par spectrométrie Mössbauer. Chose qui nous a poussé à caractériser ces échantillons en magnéto-calorie (caractérisation en cours).