

Dédicace

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce travail

Aux plus chères personnes du monde

Mes parents

Mon cher mari

Mon cher frère et mes chères sœurs

Tous mes amis

Remerciements

Ce présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat au sein de l'Equipe Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués (EPCMA) de la Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane sous la direction du Professeur **Abdellatif ESSOUMHI**. Ce travail est le fruit de plusieurs collaborations fructueuses à l'échelle nationale et internationale : le Laboratoire Génie Energétique et Matériaux (GEM) de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, l'Institut National de Physique des Matériaux (INPM) de Bucarest, l'Institut Néel de Grenoble et la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech.

Une thèse, bien entendu, c'est un travail de longue haleine, un défi que l'on se donne à soi-même. Mais c'est surtout une formidable histoire de relations, de rencontres et d'amitiés. Ce projet de recherche n'aurait pas pu être concrétisé sans la riche collaboration que j'ai pu avoir avec de nombreuses personnes et sans l'aide précieuse et le soutien infaillible qu'elles ont pu me procurer. Je désire leur témoigner ma gratitude via ces quelques lignes.

Je tiens à exprimer toute ma sincère gratitude à mon directeur de thèse, **Mr. Abdellatif ESSOUMHI**; que je le considère comme mon grand frère et je le respecte beaucoup, Professeur et Responsable de la formation doctorale Matériaux, Ressources Naturelles et Environnement à la Faculté Polydisciplinaire de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal; à qui je témoigne toute ma gratitude pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe «Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués (PCMA)», et qui m'a encadrée depuis mes débuts dans la recherche jusqu'à la fin de cette thèse. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée, de sa patience, de sa gentillesse, de son soutien et pour l'accompagnement au cours de ce long périple. Je le remercie vivement pour sa présence quotidienne à mes côtés et le grand intérêt qu'il a accordé à mes productions.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à mon codirecteur de thèse de doctorat, que je le respecte beaucoup, **Mr. Mohammed SAJIEDDINE** ; Professeur et Directeur de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées - Khouribga ; de m'avoir lancé dans cette thèse et diriger mes travaux de recherche. Je le remercie vivement pour ses conseils, sa disponibilité et surtout ses qualités personnelles qui ont favorisé les conditions et la qualité du travail.

Je remercie chaleureusement **Mr. Victor-Eugen KUNCSEK**, Professeur et Responsable du Laboratoire de Magnétisme et de Supraconductivité à l'Institut National de Physique des Matériaux– Roumanie ; de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche, d'avoir pris le soin de m'initier à la recherche notamment dans la partie magnétique et pour les échanges fructueux que nous avons entretenus ainsi que pour la qualité d'encadrement du projet de

recherche. Je le remercie infiniment pour sa présence quotidienne à mes côtés durant mes stages, sa disponibilité et le grand intérêt qu'il a accordé à mes productions. Je tiens à le remercier aussi pour sa collaboration, sa gentillesse et sa sympathie.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à **Mr. Aurelian Catalin GALCA** ; chercheur senior au Laboratoire Matériaux et Structures Multifonctionnels à l'Institut National de Physique des Matériaux – Roumanie ; de m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche, et à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour l'accompagnement tout au long de mes travaux de recherche. Merci pour les nombreux conseils précieux concernant les mesures de diffraction de rayon X, l'encouragement et la disponibilité permanente durant mes stages.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mr. Arpad ROSTAS** ; chercheur scientifique à l'Institut National de Recherche et de Développement des Technologies Isotopiques et Moléculaires - Roumanie ; pour l'aide dans les mesures de résonance paramagnétique électronique et **Mme. Monica ENCULESCU**, chercheur senior à l'INPM pour son aide à réaliser les caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage haute résolution.

Je remercie également **Mr. El-kebir HLIL**, chercheur au sein du pôle de magnétométrie de l'Institut Néel à Grenoble qui m'a aidé à réaliser une partie des mesures magnétiques de ce travail. Je remercie également les membres de mon jury de thèse. Merci à **Mr. Mustapha MABROUKI** d'avoir présidé ce jury ce qui fut pour moi un grand privilège. J'adresse mes sincères remerciements aux professeurs **Hassan LASSRI**, **Mohammed SAHLAOUI** et **Abdelati RAZOUK** qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Merci aussi aux professeurs **Mohammed MANSORI** et **Reda MOUBAH** d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements s'adressent au professeur **Mohammed MANSORI** qui m'a aidé à réaliser une partie des mesures de diffraction de rayon X de ce travail.

J'exprime ma gratitude à tous les membres de **l'équipe PCMA** de la FP-BM, du **laboratoire GEM** de la FST-BM et du **INPM/Roumanie** tous par leurs noms.

Je voudrais remercier tous **mes proches**, **mes amis(es)**, **mes collègues** du laboratoire et tous ceux qui m'ont éprouvé le bonheur de partager cette aventure.

Enfin, je voudrais exprimer à toute **ma famille**, et plus particulièrement à **mes parents**, ma profonde reconnaissance pour le soutien et l'amour inconditionnel qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Enfin, et à titre plus personnel, je remercie chaleureusement **mon mari**, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'il m'a témoigné.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont permis ; de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, par leur collaboration, leur soutien et leurs avis judicieux ; de mener à bien ce travail.

Liste des publications, conférences internationales et stages de recherche

Publications

- **S. Ait Bouzid**, A.C. Galca, M. Sajieddine, V. Kuncser, A.M. Rostas, N. Iacob, M. Enculescu, L. Amarande, A. Essoumhi. "Magneto-functionalities of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = K; Ba) synthesized by flash combustion method". *J. Alloys Compd.* **839** (2020) 155546. doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155546. **IF 5.316**.
- **S. Ait Bouzid**, M. Sajieddine, O. Mounkachi, E.K. Hlil, M. Mansori, A. Essoumhi. "Influence of iron substitution on the ferromagnetic ordering and magnetic entropy variation in $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (x = 0.1, 0.2 and y = 0, 0.1)". *J. Magn. Magn. Mater.* **537** (2021) 168194. doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168194. **IF 2.993**.
- **S. Ait Bouzid**, M. Sajieddine, E.K. Hlil, O. Mounkachi, M. Mansori, A. Nassiri, A. Essoumhi. "Structural, magnetic transition and magnetocaloric properties of $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (x = 0.1, 0.2 and y = 0, 0.1) manganites". *Appl. Phys. A.* **128** (2022) 1-14. doi.org/10.1007/s00339-021-05254-6. **IF 2.584**.
- **S. Ait Bouzid**, A. Essoumhi, A. M. Rostas, A. C. Kuncser, C. C. Negrila, N. Iacob, A. Galatanu, B. Popescu, M. Sajieddine, A. C. Galca, V. Kuncser. "Enhanced magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles by optimizing Pb doping concentrations". *Ceram. Int.* **48** (2022) 16845-16860. doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.239. **IF 4.527**.

Articles en cours de soumission :

- **S. Ait Bouzid**, M. Sajieddine, E.K. Hlil, A. El Boubekri, A. Essoumhi. "Magneto-structural transformations and critical exponent analysis of flash combustion made $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ceramics".
- **S. Ait Bouzid**, N. Elhamouchi, M. Sajieddine, V. Kuncser, A. C. Galca, N. Iacob, M. Enculescu, A. Essoumhi. "Investigation of microstructure effect on magnetocaloric properties in bulk samples compared to the nano-sized manganites".
- **N. Elhamouchi**, **S. Ait Bouzid**, M. Sajieddine, V. Kuncser, A. C. Galca, N. Iacob, M. Enculescu, A. Essoumhi. "Microstructure effect and enhanced magnetocaloric properties in perovskite manganites by Pb doping".

Conférences et Congrès Internationaux

Communication Orale : "Optimization of sintering parameters of $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ for magnetic refrigeration". 3rd International Congress of Process Engineering for Sustainable Development 2022 (3rd ICPESD22), 29 Juin 2022, Settat, Maroc.

Communication Orale : "The effect of alkali metal (Li) doping on the magnetocaloric properties of perovskite manganites". The 2nd International Congress on Pure and Applied Sciences-2022. 06-10 Juin 2022, Meknes, Maroc.

Communication Orale : "Microstructure and magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ ". The 2nd International Congress on Pure and Applied Sciences-2022. 06-10 Juin 2022, Meknes, Maroc.

Communication Orale : "Effect of Fe substitution on the magnetocaloric properties of $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ manganites". 3rd International conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications, 30 Octobre au 01 Novembre 2019, Marrakech, Maroc.

Communication Orale : "Magnetocaloric effect in alkali metals doped lanthanum manganite perovskites". International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 16-19 Juillet 2019, Université Ovidius, Constanta, Roumanie.

Communication par affiche : "Structural, magnetic and morphologic studies of LaMnO_3 doped perovskites for application in magnetic refrigeration". Congrès International : Matériaux Appliqués à l'Environnement, 5-7 Décembre 2018, COS-ONE, Agadir, Maroc.

Stages de recherche

Des séjours scientifiques de 3 mois ont été effectués en 2019 et 2021 à l'Institut National de Physique des Matériaux – Roumanie.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé avec succès les pérovskites LaMnO_3 non dopées, et dopées par le lithium, sodium, et plomb par la technique de flash combustion. Les poudres obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation telles : ATD-ATG, DRX, FTIR, RPE, MEB, MET et SQUID. Les analyses structurales utilisant la diffraction des rayons X révèlent que tous les échantillons sont cristallisés dans la structure rhomboédrique et appartiennent au groupe d'espace $R\bar{3}c$. L'augmentation du taux de dopage ne modifie pas la structure cristalline mais modifie la taille des grains et les paramètres de maille. Les images de microscopie électronique à balayage/transmission ont permis d'observer l'effet du dopage sur la taille des cristallites et présentent une forme nanosphérique. Les résultats d'ajustement de la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) des pics de Mn 2p ont confirmé la coexistence des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} qui contribuent aux interactions de double échange améliorant l'ordre ferromagnétique dans les échantillons. Une transition ferromagnétique - paramagnétique associée à une transition métal-isolant a été observée pour les différents taux de substitution. Les propriétés physiques peuvent s'interpréter par le mécanisme de double échange qui s'affaiblit pour des taux croissants de substitution. L'étude des propriétés magnétocaloriques sur $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ montre que nos matériaux sont des candidats prometteurs pour être utilisés dans la technologie de la réfrigération magnétique.

Mots clefs : Pérovskites manganites, Température de Curie, Propriétés magnétiques, Propriétés électriques, Effet magnétocalorique, Réfrigération magnétique.

Abstract

In this thesis work, we prepared successfully the undoped LaMnO_3 , and doped with lithium, sodium, potassium and lead perovskites by the flash combustion route. The obtained powders were analyzed by various characterization techniques such as: TG-DTA, XRD, FT-IR, EPR, SEM, TEM and SQUID. Structural analyses using X-ray diffraction reveal that all samples are crystallized in the rhombohedral structure and belong to the $R\bar{3}c$ space group. The increase of doping rate does not modify the crystalline structure but changes the grain size and lattice parameters. The scanning/transmission electron microscope images illustrated the effect of doping on the crystallites size which present a nanospherical shape. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) fitting results of Mn 2p peaks confirmed the coexistence of Mn^{3+} and Mn^{4+} ions which contribute to the double exchange interactions improving the ferromagnetic order in the samples. A ferromagnetic-paramagnetic transition associated with a metal-insulator transition has been observed for the different substitution rates. The physical properties can be interpreted based on the double exchange mechanism that weakens by increasing the substitution rates. The study of magnetocaloric properties for $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Li, Na, K) and $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ shows that our materials are promising candidates for magnetic refrigeration technology.

Keywords: Manganite perovskite, Curie temperature, Magnetic properties, Electrical properties, Magnetocaloric effect, Magnetic refrigeration.

Sommaire

<i>Dédicace</i>	i
<i>Remerciements</i>	ii
<i>Liste des publications, conférences internationales et stages de recherche</i>	ii
<i>Résumé</i>	vi
<i>Abstract</i>	vii
<i>Sommaire</i>	viii
<i>Liste des figures</i>	xii
<i>Liste des Tableaux</i>	xviii
<i>Liste des abréviations</i>	xix
<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre I	4
Généralité sur les manganites à structure pérovskites pour la réfrigération magnétique	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Structure cristallographique des pérovskites	4
I.2.1. Structure pérovskite cubique idéale	5
I.2.2. Structure pérovskite des manganites déformée	6
I.3. Etat électronique des manganites.....	8
a. Effet du champ cristallin.....	8
b. Effet Jahn-Teller.....	10
I.4. Interactions magnétiques	11
1.4.1. Modèle de double échange	11
1.4.2. Interaction de super-échange.....	13
I.5. Paramètres contrôlant les propriétés magnétiques des manganites.....	14
I.5.1. Effet de valence : le rapport Mn^{3+}/Mn^{4+}	15
I.5.2. Effet de la taille du rayon moyen des cations sur le site A $\langle r_A \rangle$ (A : Terres Rares ou Alcalino-Terreux).....	15
I.5.3. Effet de désordre : différence de la taille des cations sur le site A.....	15

I.6. Différentes classes de matériaux.....	16
1.6.1. Généralités.....	16
1.6.2. Diamagnétisme.....	17
1.6.3. Paramagnétisme	17
1.6.4. Ferromagnétisme.....	19
1.6.5. Antiferromagnétisme	21
1.6.6. Ferrimagnétisme.....	21
I.7. Réfrigération magnétique.....	22
I.7.1. Introduction.....	22
I.7.2. Effet magnétocalorique	23
I.7.3. Grandes familles de matériaux magnétocaloriques à l'ambiante.....	32
I.7.4. Evaluation des matériaux magnétocaloriques	38
I.8. Conclusions.....	39
Références	40

Chapitre II

Méthode de préparation et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	43
II.2. Synthèse des échantillons	43
II.2.1. Synthèse par flash combustion	43
II.2.2. Préparation des pastilles pour les mesures électriques	45
II.3. Méthodes d'analyses	46
II.3.1. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG-ATD	46
II.3.2. Diffraction des rayons X.....	47
II.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	52
II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
II.3.5. Analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET).....	53
II.3.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	54
II.3.7. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE).....	56
II.3.8. Mesures électriques : résistivité et magnétorésistance.....	57
II.3.9. Spectroscopie Mössbauer	59
II.3.10. Mesure des propriétés magnétiques	61
II.4. Conclusions.....	62

Références.....	63
-----------------	----

Chapitre III..... 65

Effet de la substitution du lanthane par un élément monovalent (Li⁺, Na⁺, K⁺) sur les propriétés structurale et magnétocaloriques de La_{0,8-x}A_xMnO₃

III.1. Introduction.....	65
III.2. Elaboration des échantillons	66
III.3. Caractérisation thermique, Structurale, Morphologique et magnétique.....	67
III.3.1. Traitement thermique par ATG-ATD	67
III.3.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge par réflexion	68
III.3.3. Etude Structurale des composés La _{1-x} A _x MnO ₃	69
III.3.4. Etude de la morphologie par MEB et analyse semi quantitative par EDX	77
III.3.5. Propriétés magnétiques.....	79
III.3.6. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	93
III.3.7. Mesures électriques	94
III.4. Influence de la substitution du fer sur les propriétés structurales et magnétocaloriques dans La _{1-x} A _x Mn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃ (A= Na, Li) (x = 0,1; 0,2)	97
III.4.1. Etude structurale des composés de type La _{1-x} A _x Mn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	97
III.4.2. Eude morphologique des composés de type La _{1-x} A _x Mn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	99
III.4.3. Mesures de spectroscopie Mössbauer	101
III.4.4. Etude des propriétés magnétocaloriques des composés La _{1-x} A _x Mn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	102
III.5. Conclusions.....	108
References.....	109

Chapitre IV 113

Amélioration des propriétés magnétocaloriques des nanoparticules La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO₃ en optimisant les concentrations de dopage en Pb

IV.1. Introduction	113
IV.2. Elaboration des échantillons	113
IV.3. Caractérisation des échantillons	113
IV.3.1. Caractérisation des échantillons par DRX.....	113

IV.3.2. Caractérisations par microscopie électronique à transmission (MET).....	118
IV.3.3. Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X (XPS).....	120
IV.3.4. Etude des propriétés magnéto-caloriques	123
IV.3.5. Résonance paramagnétique électronique	133
IV.3.6. Etude des propriétés électriques.....	134
IV.3.7. Etude des propriétés thermiques	137
IV.4. Conclusions	138
Références.....	138

Chapitre V: Etude de l'effet de la microstructure sur les propriétés magnéto-caloriques de $\text{La}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.1}\text{PbMnO}_3$ (A= K; Na)

V.1. Introduction.....	142
V.2. Généralités sur le frittage.....	143
V.3. Différentes formes de frittage	144
V.3.1. Frittage en phase liquide.....	144
V.3.2. Frittage en phase solide	145
V.4. Etapes du frittage.....	145
V.5. Quelques types de frittage	146
V.5.1. Frittage libre	146
V.5.2. Frittage sous contraintes	147
V.6. Synthèse et frittage de céramiques	149
V.6.1. Synthèse des poudres.....	149
V.6.2. Mise en forme des pastilles	149
V.6.3. Choix du cycle thermique de frittage	150
V.6.4. Densité.....	151
V.7. Caractérisation des pastilles.....	153
V.7.1. Caractérisation des pastilles par DRX.....	153
V.7.2. Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB).....	154
V.7.3. Etude des propriétés magnéto-caloriques des pastilles	155
V.8. Conclusions.....	160
Références.....	161
Conclusion générale	163

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Maille élémentaire ABO_3 (a), environnement octaédrique de l'espèce B et cuboctaédrique de l'espèce A (b).

Figure I.2. Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique de paramètres a_R et α_R contenant deux unités formulaires ($Z = 2$) cubique idéale de paramètre (a_c).

Figure I.3. (a) Représentation électronique du niveau 3d d'un ion Mn^{3+} libre. (b) Levée de dégénérescence de l'ion Mn^{3+} en présence d'un champ cristallin octaédrique non distordu (la symétrie est cubique). (c) Levée de dégénérescence supplémentaire des orbitales t_{2g} et e_g en cinq orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 par la distorsion supplémentaire due à l'effet Jahn Teller (distorsion de l'octaèdre MnO_6 , la structure n'est plus cubique). (d) absence de l'effet Jahn Teller pour Mn^{4+} .

Figure I. 4. Représentation des cinq orbitales obtenues suite à la distorsion Jahn Teller.

Figure I.5. Mécanisme de double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} d'après Zener.

Figure I.6. Angle entre spins d'ions manganèse voisins.

Figure I.7. Les règles semi-empiriques de Goodenough de super- échange.

Figure I.8. Variation de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique (H) (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b).

Figure I.9. Moments magnétiques en absence et en présence du champ magnétique H.

Figure I.10. Aimantation en fonction du champ magnétique pour différentes températures (a). L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (b).

Figure I. 11. Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliquée.

Figure I. 12. Évolution de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température.

Figure I.13. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Figure I.14. Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique. L'aimantation microscopique est nulle sans champ magnétique appliqué.

Figure I.15. Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.

Figure I.16. Effet magnétocalorique. Les flèches dans le matériau symbolisent l'orientation des moments magnétiques.

Figure I.17. Compensation entre l'entropie magnétique et l'entropie thermique pour avoir une entropie totale constante.

Figure I.18. Principe thermodynamique de l'effet magnétocalorique.

Figure I.19. Schéma représentatif pour le calcul de la puissance de refroidissement relative.

Figure I.20. Les types de transition magnétique.

Figure I.21. Analogie entre le cycle thermomagnétique et le cycle thermodynamique classique.

Figure I.22. Moment effectif μ_{eff} et variation d'entropie magnétique théorique maximale pour les lanthanides 4f.

Figure I.23. Différentes géométries d'un élément de système magnéto-calorique.

Figure I.24. Comparaison des performances magnéto-caloriques du composé $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ avec le Gd pur pour des variations de champ de 0-2 T et 0-5 T : à gauche, variation d'entropie magnétique de 240 à 325 K, à droite EMC de 210 à 350 K.

Figure I.25. (a) Variation de la température de Curie et (b) variation d'entropie magnétique ($\Delta H = 5\text{T}$) en fonction de l'insertion d'antimoine dans $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$.

Figure I.26. Représentations graphiques de la capacité de réfrigération q et du pouvoir de refroidissement relatif RCP.

Chapitre II

Figure II. 1: Les étapes de synthèse par flash combustion.

Figure. II. 2. Programme de température pour le traitement thermique (calcination).

Figure. II.3: Cinq échantillons élaborés de la famille pérovskite.

Figure II. 4. (a) dispositif de pressage pour la formation des pastilles. (b) photographie d'une pastille de la famille $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$.

Figure II.5. (a) Représentation schématique d'un appareil ATD/ATG ; (b) appareil LabSys evo 1600 °C.

Figure II. 6. Schéma de principe d'un diffractomètre BRUCKER-D8 advance à configuration Bragg-Brentano.

Figure II.7. Diffraction d'un faisceau de rayons X sur un matériau cristallin.

Figure II. 8. Dispositif MEB de type GeminiSEM 500 Carl Zeiss à haute résolution.

Figure II. 9. Microscope électronique en transmission utilisé dans nos travaux : JEOL 2100 F.

Figure II.10. Dispositif XPS (a) et le porte échantillon (b) utilisés pour l'analyse des échantillons.

Figure. II. 11. Dégénérescence d'états de spin électronique en présence d'un champ magnétique externe.

Figure. II. 12. Dispositif RPE de type Bruker EMX premium X.

Figure II.13. Dispositif PPMS.

Figure. II.14. Echantillon parallélépipédique pour la mesure de la résistivité en quatre points.

Figure II. 15. principe de la spectrométrie Mössbauer pour l'isotope ^{57}Fe .

Figure II.16. Domaines de déplacements isomériques en fonction de l'état d'oxydation du Fer.

Figure II.17. Dispositif SQUID pour les mesures magnétiques.

Chapitre III

Figure III.1: La courbe d'ATD-ATG du composé $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ sous air, à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figure III.2: Le spectre de LaMnO_3 par analyse FT-IR.

Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Li, Na, K) relatif à LaMnO_3 . (a): 2θ entre 20 et 140° et (b) : 2θ entre 32 et 33.2° . Les données expérimentales (symboles) sont fitées à l'aide de plusieurs fonctions Lorentziennes (lignes).

Figure III.4: Les tracés de l'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.2$). Les cercles rouges indiquent le profil des intensités observées, les lignes noires indiquent les données de diffraction calculées avec la méthode de Rietveld et la courbe bleue est la différence entre les données observées et calculées. Les positions des réflexions de Bragg sont marquées par des traits verticaux en vert.

Figure III. 5: La variation des paramètres de maille (a et c) en fonction de 2θ des pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Li, Na et K).

Figure III. 6 : Largeur à mi-hauteur (β) des pics les plus intenses.

Figure III. 7 : La variation de de la largeur instrumentale à mi-hauteur en fonction de l'angle de Bragg.

Figure III. 8 : Représentation graphique de la méthode de Williamson-Hall pour les échantillons $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Li, Na et K).

Figure III. 9 : Images obtenues par MEB pour les composés (a) LaMnO_3 ;(b) $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$; (c) $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ et (d) $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ avec grandissement de 100 nm.

Figure III.10 : Distribution statistique du diamètre des nanoparticules d'après l'analyse d'images MEB.

Figure III.11 : Spectre obtenu par analyse par EDS pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$.

Figure III. 12 : Courbes M (T) des manganites LaMnO_3 et $\text{La}_{0.8-x}\text{Li}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) à $\mu_0H = 0.05$ T. L'encart de la figure représente dM/dT .

Figure III. 13: La figure (a) correspond à les Courbes M (T) des manganites $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) à $\mu_0H = 0.05$ T et $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ à $\mu_0H = 0.1$ T en régimes FC. La figure (b) représente les courbes de $dM/dT = f(T)$.

Figure III. 14: Variation dM/dT et de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température du composé $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$.

Figure III. 15. Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Li; Na et K).

Figure III. 16. Isothermes M(T, H) des composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Li, Na, K) ($x = 0,1; 0,2$) mesurées à différentes températures aux alentours de de la température de transition, en fonction du champ magnétique appliqué.

Figure III. 17: variation des arotts M^2 en fonction de μ_0H_a/M .

Figure III. 18. La variation d'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique.

Figure III. 19. puissance de refroidissement relative (RCP) et la variation d'entropie magnétique maximale $/\Delta S_M^{\max}/$ en fonction de μ_0H_a .

Figure III. 20. Variation des spectres EPR en fonction de la température pour LaMnO_3 de 165 K à 295 K (a), $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ de 230 K à 330 K (b), et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ de 250 K à 337 K (c).

Figure III. 21. Dépendance en température de la largeur de raie ΔH pour LaMnO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ (a). Dépendance en température du facteur g de $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ (b).

Figure III. 22. Dépendance en température de la résistivité à 2 T et à champ magnétique nul pour l'échantillon $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$.

Figure III. 23. Magnétorésistance en fonction de champ magnétique à différentes températures pour $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$.

Figure III. 24. Diagrammes de DRX pour $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) par rapport à un échantillon non dopé LaMnO_3 .

Figure III. 25. Profil des intensités observées (en rouge) et calculées (en noir) des raies de diffraction des rayons X obtenues par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ pour les échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) calcinés à 1000 °C. Les positions des positions de Bragg sont marquées par des traits verticaux en vert. La différence entre les intensités mesurées et calculées est présentée en bleu en bas du diagramme.

Figure III. 26. Photographie MEB enregistrées à 20 kV sur l'échantillon de $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

Figure III. 27. Distribution statistique du diamètre des nanoparticules d'après l'analyse d'image MEB.

Figure III. 28. Distribution des éléments La, Mn, Na, Fe, O effectué par EDS pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

Figure III. 29. Spectres Mössbauer obtenus à 300K des composés $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$).

Figure III. 30. les courbes de l'aimantation en fonction de la température des manganites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) à $\mu_0H = 0,05$ T.

Figure III. 31. Les courbes de $dM/dT = f(T)$.

Figure III.32. Isothermes $M(T, H)$ des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

Figure III. 33. Les courbes d'Arrott pour $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ autour de T_C .

Figure III. 29. Variation de l'entropie magnétique de $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) en fonction de la température.

Figure III. 35. Puissance de refroidissement relative (RCP) en fonction du champ magnétique pour $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

Chapitre IV

Figure IV. 1. Diagrammes de DRX pour la série $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ de 20 à 140° (a) et la comparaison des profils dans la région de 2θ à plus haute résolution ajustée en utilisant l'ajustement Lorentzien (b).

Figure IV. 2. Images MET-HR pour les manganites $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ (a), $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ (b), $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.15}\text{MnO}_3$ (c), $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ (d).

Figure IV. 3. Distribution de la taille des nanoparticules pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ (a), $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ (b), $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,15}\text{MnO}_3$ (c), $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{MnO}_3$ (d).

Figure IV. 4. Diagrammes de diffraction d'électrons en aire sélectionnée pour (a) $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ and (c) $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{MnO}_3$. L'encart de la figure représente un cliché de diffraction associé.

Figure IV. 5. Spectres XPS de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

Figure IV. 8. La dépendance en température de l'aimantation pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,10, 0,05$ et $0,20$) sous $0,1$ T de champ magnétique. L'axe de droite montre la dépendance en température de la susceptibilité inverse à $0,1$ T adaptée à la loi de Curie-Weiss. L'encart montre les courbes dM/dT par rapport à la température.

Figure IV. 9. Les cycles d'hystérésis magnétique pour les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,1; 0,05$ et $0,2$) à 10 K.

Figure IV. 10. Courbes d'aimantation isotherme pour les composés $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,10; 0,05$ et $0,20$) mesurées à différentes températures autour de T_C .

Figure IV. 11. Graphiques d'Arrott de M^2 en fonction de H/M pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,10; 0,05$ et $0,20$).

Figure IV. 12. La dépendance à la température du changement d'entropie magnétique sous différents champs magnétiques varie jusqu'à 5 T pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

Figure IV. 13. Changement de la température de Curie et l'entropie magnétique maximale en fonction du niveau de dopage Pb dans les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

Figure IV. 14. La dépendance au champ magnétique de la puissance de refroidissement relative (RCP) des composés $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$. L'encart montre la variation de CRP avec le champ magnétique.

Figure IV. 15. Evolution des spectres EPR en fonction de la température de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ de 170 K à 355 K (a), $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ de 170 K à 330 K (b), $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,15}\text{MnO}_3$ de 170 K à 320 K (c) et $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{MnO}_3$ de 160 K à 320 K (d).

Figure IV. 16. Dépendance en température de la largeur de raie ΔH (a) et Dépendance en température du facteur g pour les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (b).

Figure IV. 17. La résistivité électrique en fonction de la température à 0 T pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$.

Figure IV. 18. La magnétorésistance en fonction du champ magnétique à 150 K et 300 K pour les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$.

Figure IV. 19. Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température pour les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ avec $x = 0,05; 0,1$.

Chapitre V

Figure V. 1. Schéma représentant l'élaboration de céramiques.

Figure V. 2. Illustration de l'effet du frittage sur la croissance (la température de frittage) et la densification (le temps de frittage) des grains.

Figure V.3. Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres.

Figure V.4. Évolution schématique du frittage de deux sphères.

Figure V.5. Exemple de courbe dilatométrique d'un barreau de poudre comprimée.

Figure V. 6. Courbe de retrait isotherme d'un barreau céramique.

Figure. V. 7. Schéma de principe du frittage SPS.

Figure V.8. Pastilleuse utilisée pour la synthèse des pastilles $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$.

Figure. V.9. Les cycles de frittage utilisés pour la préparation des pastilles. Cycle thermique N° 1 avec un isotherme de 20 H à 1000 °C (a) et cycle thermique N° 2 avec un isotherme de 10 h à 1200 °C (b).

Figure. V.11. Pied à coulisse utilisé pour la mesure de dimensions des pastilles.

Figure. V.12. Diagramme de diffraction de rayons X des pastilles frittées à 1200 °C.

Figure. V. 13. Photos MEB des composition $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ (a), $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ (b), $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ (c) et $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ (d) frittées selon le cycle N° 2.

Figure. V. 14. Distribution statistique du diamètre des nanoparticules d'après l'analyse d'images MEB.

Figure. V. 15. La figure (a) correspond à la courbe $M(T)$ des pastilles à $\mu_0H = 0,1$ T. La figure (b) représente les courbes de $dM/dT = f(T)$.

Figure. V. 16. Les cycles d'hystérésis magnétique à 10 K.

Figure. V. 17. Les tracés des isothermes M-H à différentes températures.

Figure. V. 18. Les d'Arrott des échantillons (a) $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$, (c) $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ et (d) $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$.

Figure. V. 19. La variation d'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique des composés massifs.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t_f .

Chapitre III

Tableau III.1. Les échantillons synthétisés et leurs dénominations.

Tableau III. 2. Les différents précurseurs utilisés pour la synthèse des échantillons.

Tableau III. 3. Les paramètres structuraux des composés synthétisés de structure rhomboédriques.

Tableau III. 4. Rayon ionique des éléments constituant la structure pérovskite.

Tableau III. 5. Le rayon ionique d'ions occupant respectivement les sites A, B et le facteur de tolérance t_f .

Tableau III. 6. Résultats d'analyse chimique par EDS.

Tableau III. 7. Paramètres magnétiques des pérovskites.

Tableau III. 8. Variation de $|\Delta S_M^{\max}|$ et RCP en fonction du champ magnétique pour nos composés étudiés [*], et d'autres matériaux rapportées dans la littérature.

Tableau III. 9. Valeurs de T_C déterminées par les mesures de la RPE.

Tableau III. 10. Les paramètres structuraux des composés $La_{1-x}Li_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ et $La_{1-x}Na_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$.

Tableau III. 11. les paramètres Mössbauer des échantillons $La_{1-x}Na_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ ($x=0,1; 0,2$).

Chapitre IV

Tableau IV. 1. Paramètres structuraux des échantillons $La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO_3$.

Tableau IV. 2. Les paramètres d'ajustement des pics de Mn 2p pour les nanoparticules de $La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO_3$.

Tableau IV. 3. Concentrations d'oxygène dans les échantillons de $La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO_3$.

Tableau IV. 4. Propriétés magnétocaloriques pour nos composés étudiés [*] et de divers matériaux pérovskites.

Tableau IV. 5. Les valeurs de T_C obtenues à partir de l'analyse RPE.

Chapitre V

Tableau V. 1. Densité mesurée des différentes compositions étudiées.

Tableau V. 2. Les paramètres structuraux des pastilles frittées à 1200 °C.

Liste des abréviations

EMC : Effet magnétocalorique

RM : Réfrigération magnétique

MR : Magnétorésistance

CFC : Chlorofluorocarbones,

HFC : Hydrofluorocarbones

HCFC : Hydrochlorofluorocarbones

AFM : Antiferromagnétique

AFI : Antiferromagnétique isolant

SE : Super échange

DE : Double échange

FE : Ferromagnétique

t_f : Facteur de tolérance

r : Rayon ionique

H : Champ magnétique

χ_m : Susceptibilité magnétique

M : Aimantation

M_S : Aimantation à saturation

H_r : Champ rémanent

H_c : Champ coercitif

M_r : Aimantation rémanente

D_C : Taille des cristallites

D_{W-H} : Taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall

T_C : Température de Curie

T_N : Température de Néel

θ_p : Température critique

C : Constante de Curie

ΔS_M : Variation l'entropie magnétique

ΔT : Variation de la température

RCP : Puissance de refroidissement relative

ATG-ATD : Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

λ : Longueur d'onde

n : Ordre de diffraction,

d_{hkl} : Distance interatomique

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

IR : Infrarouge

DRX : Diffraction par rayon X

FTIR : Spectroscopie infrarouge par réflexion

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie Électronique en Transmission

EDX : Spectroscopie X à dispersion d'énergie

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

Introduction générale

Le froid occupe une place très importante dans notre vie quotidienne. Sa production représente près de 15% de la consommation électrique mondiale (20% aux USA et jusqu'à 25 % au Japon) et son utilisation ne cesse de croître. Le froid est utilisé dans de nombreuses applications telles que la réfrigération domestique ou industrielle, la climatisation automobile ou de bâtiment, la conservation agroalimentaire ou médicale, etc. Durant les dernières décennies et jusqu'à présent, la production de froid a suscité un intérêt de recherche considérable, car elle s'appuie principalement sur des techniques conventionnelles de compression et de détente d'un fluide spécifique nommé fluide frigorigène comme les chlorofluorocarbones (CFC), les hydrofluorocarbones (HFC) et les hydrochlorofluorocarbones (HCFC). En effet, ces derniers sont malheureusement des gaz qui contribuent fortement à l'effet de serre ainsi qu'à la détérioration de la couche d'ozone dans le cas des CFC. Afin de remédier à ce problème, deux approches de recherche ont été manifestées, la première consiste à maintenir la technologie classique et à trouver des nouveaux gaz frigorigènes moins polluants comme le gaz carbonique CO₂, le propane, le butane, etc. La seconde voie consiste à développer de nouvelles technologies et à trouver des nouveaux moyens de refroidissement permettant de produire des systèmes à haute efficacité énergétique tout en ayant un impact écologique faible. Les exigences environnementales et les normes écologiques actuelles limitent les technologies classiques. La recherche sur les futures technologies de réfrigération propre s'oriente vers d'autres principes plus respectueux de l'environnement et moins énergivores tels que la réfrigération thermoélectrique (effet Peltier), la réfrigération thermoacoustique et la réfrigération magnétique (RM) autour de la température ambiante qui fait l'objet de ce travail de thèse.

La technologie de la réfrigération magnétique utilise des propriétés et phénomènes physiques propres aux matériaux magnétiques. Elle est basée sur l'effet magnétocalorique EMC. Cet effet est une propriété intrinsèque de certains matériaux qui peuvent s'échauffer ou se refroidir quand on les aimante ou désaimante. L'EMC est maximal autour de la température de transition de phase magnétique du matériau et peut être utilisé pour faire un cycle thermomagnétique équivalent au cycle de compression et détente d'un gaz. En effet, lorsqu'on approche un matériau magnétocalorique d'un aimant, il s'échauffe. Lorsqu'on l'éloigne, il se refroidit.

La réfrigération magnétique est une technologie plus écologique que la réfrigération conventionnelle qui ne devrait avoir aucun impact dangereux sur l'environnement, car elle repose sur l'emploi de réfrigérants magnétiques solides, d'aimants permanents et de fluides caloporteurs comme l'eau ou l'air, s'affranchissant ainsi de l'utilisation de gaz à effet de serre.

Elle présente également un autre avantage considérable qui est la grande efficacité thermodynamique. En effet, l'efficacité d'un tel cycle de réfrigération magnétique peut atteindre 60% et elle surpasse d'environ 30 % celle d'un cycle de réfrigération conventionnelle. Le coefficient de performance déterminant le rendement énergétique (Puissance froide / Puissance fournie) est près de deux fois supérieur à celui des systèmes thermodynamiques classiques. D'autres avantages peuvent être également mentionnés comme la possibilité de réaliser des systèmes compacts, plus silencieux et l'absence de bruit et de vibration en raison de l'absence de compresseur, le matériau étant solide et non gazeux et un réglage aisé de la puissance ou des températures des sources froide et chaude.

A cet égard, de nombreux matériaux magnétiques font l'objet de recherche depuis la dernière décennie comme le gadolinium ou les alliages à base de gadolinium $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ et $Gd_5(Si_xGe_2)$ qui sont actuellement les références dans ce domaine de réfrigération magnétique. Parmi les matériaux prometteurs, les manganites pérovskites $LaMnO_3$ qui cristallisent dans une structure rhomboédrique, présentent un grand intérêt car en plus de posséder un effet magnéto-calorique supérieur aux composés à base de gadolinium, ils possèdent de nombreux avantages notamment les matériaux qui les constituent sont peu chers (à l'inverse du Gd pur > 3000€/kg) et leurs propriétés magnétiques et magnéto-caloriques peuvent être facilement ajustées en substituant le lanthane par un autre élément alcalins ou alcalino-terreux ou en procédant à l'insertion d'éléments dans le site de manganèse.

Le travail nécessaire pour arriver à faire de la réfrigération magnétique une technologie émergente et concurrentielle à la technologie classique 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 peu chers et possédant les propriétés adéquates, sur l'analyse du cycle thermique et de la source de champ magnétique, sur l'optimisation générale des dispositifs...

Nos activités de recherche ont été dédiées plus particulièrement à la synthèse et caractérisation des composés pérovskites à base de terre rare (lanthane) dopé aux éléments alcalins (potassium, sodium, lithium), alcalino-terreux (baryum, calcium) ou métaux pauvres

(plomb) ayant potentiellement des propriétés magnétiques et magnétocaloriques très importantes autour de la température ambiante.

Ce rapport de thèse est structuré en cinq chapitres :

- ✚ Dans le premier chapitre, nous présenterons de manière plus complète la réfrigération magnétique. Il donne les bases pour comprendre l'effet magnétocalorique et la façon de l'appliquer à la production de froid, Ainsi, une brève revue bibliographique dans laquelle est exposé l'historique des matériaux pérovskites. De plus, une attention particulière a été accordée aux connaissances disponibles dans la littérature concernant l'étude cristallographique et magnétique de certains composés manganites de lanthane.
- ✚ Le deuxième chapitre détaillera toutes les techniques expérimentales employées dans ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons la technique d'élaboration de nos échantillons en utilisant la méthode de flash combustion, ensuite, nous exposons les méthodes de caractérisation à savoir l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle, la diffraction des rayons X, l'analyse par microscopie électronique à balayage (ou à transmission), les mesures magnétiques et la spectroscopie Mössbauer.
- ✚ Le troisième chapitre s'attache à présenter l'étude d'une famille de composés magnétocaloriques. Des substitutions chimiques ont été faites sur les composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) afin de comparer l'effet du changement de rayon ionique sur la température de Curie et la variation d'entropie magnétique. Ils ont été étudiés par différentes techniques afin d'évaluer leurs propriétés cristallographiques, magnétiques et magnétocaloriques.
- ✚ Le quatrième chapitre présente une étude détaillée sur l'amélioration des propriétés magnétocaloriques des nanoparticules $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ en optimisant les concentrations de dopage en Pb.
- ✚ Le cinquième chapitre est consacré à une étude de l'effet de la microstructure sur les propriétés structurales et magnétocaloriques pour les matériaux pérovskites $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ en vue de développer de nouveaux matériaux pouvant être utilisés dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Une conclusion générale terminera ce mémoire.

Chapitre I

Généralité sur les manganites à structure pérovskites pour la réfrigération magnétique

I.1. Introduction

Les pérovskites sont parmi les principaux groupes d'oxydes cristallins qui présentent un avantage incontestable pour la science des matériaux, et également pour des applications technologiques. Ils proviennent de la première structure pérovskite du minéral CaTiO_3 qui révèle une structure cristalline similaire. Ce minéral fut découvert en 1839 par Gustav Rose qui le nomma en l'honneur du minéralogiste russe L.A. Perovski. Ensuite, le nom pérovskite fut attribué à la famille de matériaux de formule générale ABX_3 où A est le plus souvent un alcalin ou un alcalino-terreux, B un métal de transition et X un anion oxyde, généralement O^{2-} [1, 2]. Ainsi, selon la structure cristallographique et la composition chimique des pérovskites, ces derniers peuvent être des matériaux supraconducteurs à des températures assez élevées, électrolytes solides, catalyseurs, capteurs et nouveaux matériaux électroniques.

Les manganites à valence mixtes ont été étudiés depuis 1950 par Jonker et Van Santen sur la corrélation entre la conduction électrique et le ferromagnétisme [3, 4], et en 1955 par Wollan et Koehler sur les propriétés magnétiques de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [5]. Ces composés présentent une structure pérovskite de type $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ où Ln est un élément terres rares trivalent (La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , ...) et A un élément alcalin monovalent (Ag^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , ...) ou alcalinoterreux divalent (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , ...). Dans le cas du manganite de lanthane LaMnO_3 non dopé, le manganèse est généralement à l'état trivalent Mn^{3+} . La substitution partielle de La^{3+} par un ion divalent ou monovalent génère une valence mixte des ions manganèses $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [6]. Les recherches sur les manganites (oxydes de métaux de transition) à structure pérovskites ont révélé de nouvelles caractéristiques à savoir un grand effet de magnétorésistance négative qui apparaît à des températures près et en dessous de la température de Curie T_C , des propriétés magnéto-caloriques importantes et un degré de flexibilité chimique qui permet d'étudier de manière systématique la relation entre la structure des oxydes, les propriétés électroniques et magnétiques [7, 8].

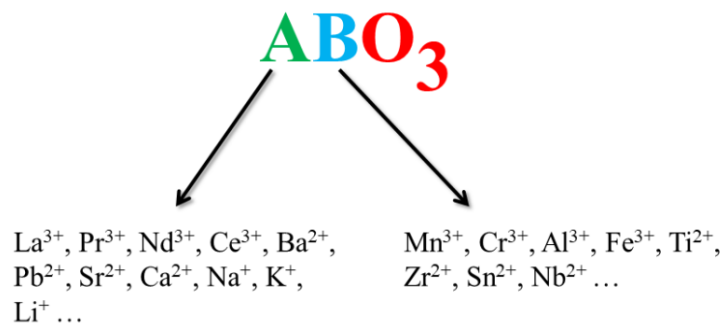
I.2. Structure cristallographique des pérovskites

En raison de l'importance de leurs propriétés électriques et magnétiques, les oxydes de manganèse auxquels nous nous sommes intéressés se cristallisent dans des structures

déformées généralement rhomboédrique ou orthorhombique qui dérivent de la structure pérovskite cubique idéale.

I.2.1. Structure pérovskite cubique idéale

Tous les matériaux à structure cristalline pérovskite de formule générique ABO_3 (comme $CaTiO_3$, $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$) possèdent une structure cubique idéale. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique simple adoptant une symétrie $Pm\bar{3}m$. Dans la maille élémentaire de la structure pérovskite idéale cubique, les plus gros cations A occupant les sommets du cube avec un nombre de coordination 12, sont des ions alcalins (K^+ , Na^+ , Ag^+ ...), alcalino-terreux (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} ...) ou des terres rares (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} ...). Les cations B en coordination 6 sont généralement des métaux de transition (Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} ...). Ils sont placés au centre du cube alors que les anions oxygène de coordination 6 (4 ions A et 2 ions B), occupent les centre de chaque face du cube. Dans le cas des manganites, le manganèse forme des octaèdres MnO_6 (*Figure I.1*).



Généralement, les cations A et B assurent l'électroneutralité du matériau, ça veut dire que la somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions. Ainsi, trois types d'oxydes ternaires peuvent être trouvés : soit le cation A est monovalent ($A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$), bivalent ($A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$) ou trivalent ($A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$).

Il est bien connu que le composé mère des manganites de lanthane, $LaMnO_3$, est essentiellement antiferromagnétique isolant (AFI) caractérisé par un couplage de super échange (SE) entre les ions Mn^{3+} . En jouant sur la stœchiométrie de l'oxygène ou en substituant La^{3+} par un élément bivalent (A^{2+}), un pourcentage d'ions Mn^{4+} apparaît et $LaMnO_3$ se comporte comme un matériau métallique présentant un caractère ferromagnétique de double échange (DE). En effet, ces ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sont caractérisés par leurs structures électroniques différentes et ont une forte contribution sur les mécanismes de transitions

structurales, électroniques et magnétiques par le mécanisme de double échange et de la distorsion de Jahn-Teller.

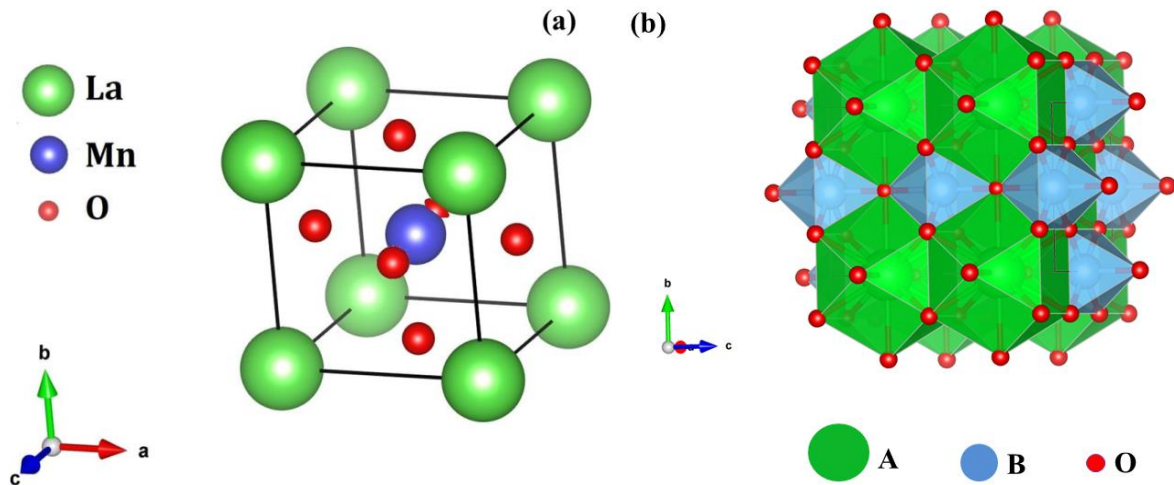


Figure 1.1. Maille élémentaire ABO_3 (a), environnement octaédrique de l'espèce B et cuboctaédrique de l'espèce A (b).

1.2.2. Structure pérovskite des manganites déformées

La plupart des composés ABO_3 ne cristallisent pas dans la maille cubique de base mais présentent des structures pérovskites déformées, les plus fréquemment rencontrées sont les distorsions rhomboédriques et orthorhombiques. Il existe cependant d'autres symétries : quadratique, monoclinique, triclinique..., mais elles sont très rares. La majorité des manganites ayant l'aptitude de se distordre légèrement et de perdre leur symétrie cubique.

Les distorsions cristallographiques observées par rapport à la maille cubique proviennent des déplacements atomiques et s'expliquent en général par un changement de la taille relative des ions [9], ou par des phénomènes d'ordre électronique tel que l'effet Jahn-Teller [10, 11].

Facteur de Goldschmidt

Pour confirmer un lien entre la stabilité de la structure pérovskite ABO_3 et les rayons des cations des sites A et B, Goldschmidt [12], a défini un facteur de tolérance t_f tel que :

$$t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{I. 1}$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons moyens des sites A et B de la pérovskite et de l'anion oxygène. La structure pérovskite est stable lorsque $0,75 < t_f < 1,02$. Cependant, chaque distorsion de la structure cubique implique un écart du facteur de tolérance par rapport à sa

valeur idéale. En fonction de la valeur de t_f , on peut distinguer plusieurs situations, qui peuvent être citées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t_f .

0,75 < t_f < 1,06				
Pérovskite				
$t_f < 0,75$	$0,75 < t_f < 0,93$	$0,93 < t_f < 0,99$	$0,99 < t_f < 1,06$	$t_f > 1,06$
Ilménite	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	Cubique	Hexagonal

Structure rhomboédrique

La structure rhomboédrique représentée sur la **Figure I. 2** est très fréquente dans les manganites. Son groupe d'espace est le $R\bar{3}c$ (n° 167) et chaque maille élémentaire contenant deux unités formulaires ($Z = 2$) ABO_3 . Par rapport à la structure cubique, les octaèdres d'atomes d'oxygène sont tournés autour de l'axe cristallographique $[111]$ ou grande diagonale du cube menant à une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Elle est décrite dans la maille hexagonale dont les paramètres sont $a_H = b_H = \sqrt{2} a_C$ où a_C est le paramètre de maille de la pérovskite idéale. La **Figure I. 2** expose les deux représentations : rhomboédriques de paramètres a_R et α_R et hexagonale de paramètres a_H et c_H et la maille pseudo-cubique idéale associée de paramètre a_C . La représentation hexagonale (maille complète non représentée) contient trois unités formulaires rhomboédriques ou six unités formulaires cubiques. Les atomes d'oxygène dans l'arrangement rhomboédrique sont déplacés, par rapport à la structure cubique, de δx et le déplacement est indiqué par les cercles en pointillé.

Les paramètres de la maille rhomboédrique a_R et α_R sont reliés à ceux de la maille hexagonale par les relations :

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3 a_H^2 + c_H^2} \quad \text{I. 2}$$

$$\sin \alpha_R = \frac{3}{2 \sqrt{3 + \frac{c_H^2}{a_H^2}}} = \frac{1}{2} \frac{a_H}{a_R} \quad \text{I. 3}$$

Lorsque t_f est légèrement inférieur à 1, des rotations des octaèdres MnO_6 autour de l'axe $[111]$ réduisent la symétrie cubique en rhomboédrique.

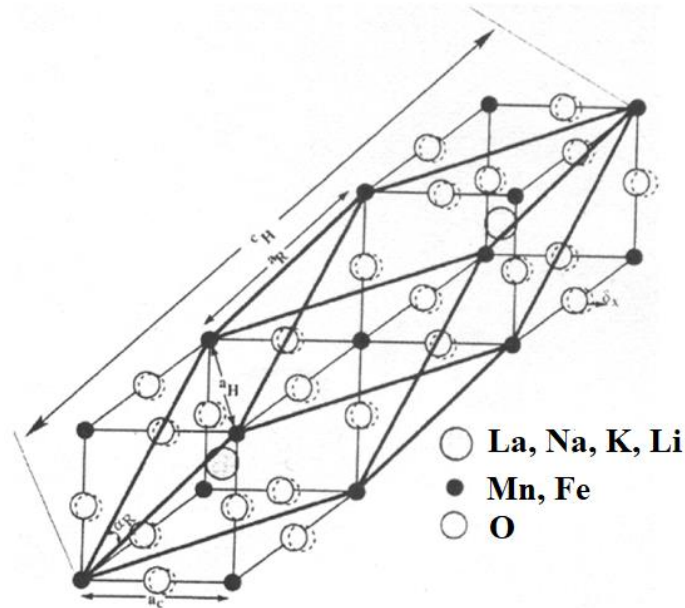


Figure I. 2. Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique de paramètres a_R et a_c contenant deux unités formulaires ($Z = 2$) cubique idéale de paramètre (a_c) [16].

I.3. Etat électronique des manganites

a. Effet du champ cristallin

Le modèle du champ cristallin est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique présentes (atome central à charge positive \Leftrightarrow ligand avec doublet libre à charge négative), la charge électrostatique des atomes n'est pas nulle, ce qui produit un champ électrostatique que l'on appelle le champ cristallin.

Les manganites exposent des propriétés électroniques ayant un caractère anisotrope qui découle en partie de la distribution particulière de la fonction d'onde des électrons de valence des métaux de transition occupant le site B de la pérovskite. En fait, Dans les manganites dopés, les ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} ont deux structures électroniques différentes.

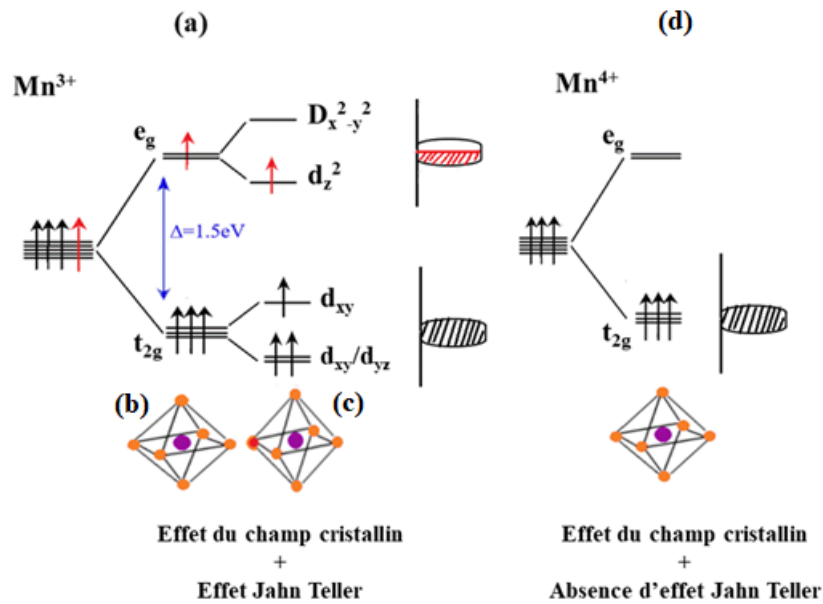


Figure I.3. (a) Représentation électronique du niveau 3d d'un ion Mn^{3+} libre. (b) Levée de dégénérescence de l'ion Mn^{3+} en présence d'un champ cristallin octaédrique non distortu (la symétrie est cubique). (c) Levée de dégénérescence supplémentaire des orbitales t_{2g} et e_g en cinq orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 par la distorsion supplémentaire due à l'effet Jahn Teller (distorsion de l'octaèdre MnO_6 , la structure n'est plus cubique). (d) absence de l'effet Jahn Teller pour Mn^{4+} .

L'ion Mn^{3+} possède une configuration électronique $3d^4$, alors que la configuration de l'ion Mn^{4+} est $3d^3$. En effet, la nature des liaisons Mn-O-Mn dans les manganites à valence mixte dépend de la valence des ions Mn et du recouvrement des orbitales 3d du manganèse avec les orbitales 2p de l'oxygène. Ce recouvrement est influencé par la distance et l'orientation des orbitales les unes par rapport aux autres. Cependant, pour une structure pérovskite, les cations Mn sont sous l'effet du champ cristallin (ou électrostatique) créé par les six anions oxygène de l'octaèdre MnO_6 qui les entourent. Les interactions coulombiennes dues au champ cristallin lèvent la dégénérescence du niveau 3d en deux sous niveaux : t_{2g} triplement dégénéré (orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et e_g doublement dégénéré (orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$) (**Figure I. 3**). Le remplissage de ces niveaux se fait en tenant compte de la règle de Hund. Les électrons ont en général un état haut spin, avec un fort couplage de Hund. Pour l'ion Mn^{3+} les quatre électrons de valence vont occuper les trois niveaux t_{2g} et un niveau e_g . L'écart énergétique Δ ou gap entre ces deux niveaux est $\Delta \sim 1,5$ eV. Alors que dans le cas de Mn^{4+} seul le niveau t_{2g} est peuplé. Autrement dit, il s'agit d'un trou (absence d'un électron) sur ce niveau électronique. C'est pour cette raison que l'on appelle le dopage des manganites par les alcalino-terreux : « dopage en trous » car ce type de dopage diminue la proportion des ions Mn^{3+} et augmente celle des ions Mn^{4+} . Cependant, la structure électronique de l'ion Mn^{3+} est :

(Ar) $3d^4 t_{2g}^{\uparrow 3} e_g^{\uparrow 1}$ avec un état de spin $S = 2$, alors que celle de l'ion Mn^{4+} est : (Ar) $3d^3 t_{2g}^{\uparrow 3}$ avec un état de spin $S = 3/2$.

Les bandes e_g ou t_{2g} doivent alors être considérées comme des bandes complètement polarisées en spin. La bande t_{2g} est pleine pour les deux types d'ions Mn. Elle constitue la bande de valence des composés $R^{2+}MnO_3$ ne contenant formellement que des ions Mn^{4+} , ces derniers sont donc isolants (**Figure I.3b**). Les composés du type $R^{3+}MnO_3$ constitués formellement d'ions Mn^{3+} ont au contraire une bande de valence e_g demi-remplie, ces matériaux sont donc conducteurs métalliques.

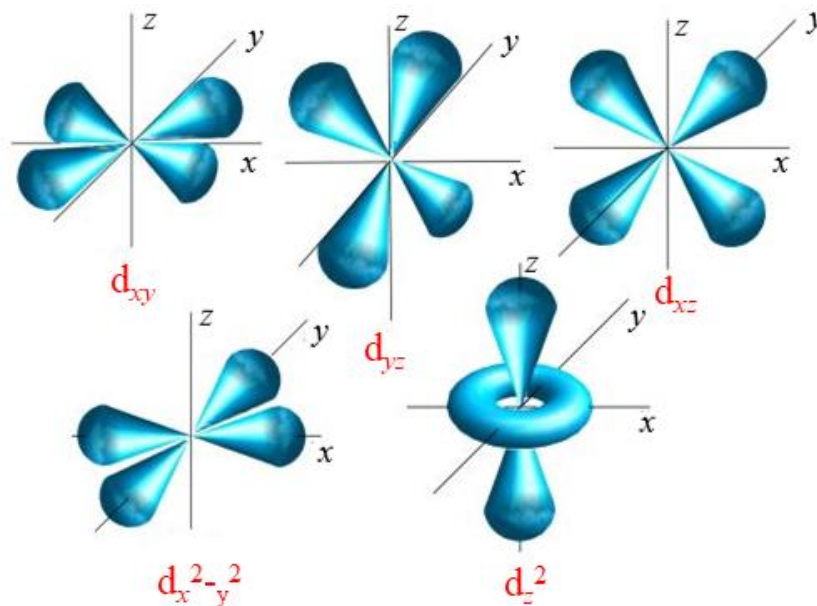


Figure I. 4. Représentation des cinq orbitales d suite à la distorsion Jahn Teller.

b. Effet Jahn-Teller

Le théorème de Jahn-Teller énoncé en 1937 stipule que: « Toute configuration moléculaire non linéaire est instable pour un état électronique ayant une dégénérescence orbitale» [11]. Lorsqu'il y a répartition asymétrique des orbitales d dégénérées, il y a ambiguïté en ce qui concerne l'orbitale qui sera préférentiellement occupée. Dans le cas de l'ion Mn^{3+} , de configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^1$ et à cause de la présence d'un électron (nombre impair) sur le niveau e_g doublement dégénéré du manganèse, la structure cristalline peut subir une déformation de type Jahn-Teller (**Figure I. 3**). Cette loi n'a un sens que si et seulement si le nombre d'électrons sur ce niveau dégénéré est impair. Cependant, pour l'ion Mn^{3+} les trois premiers électrons vont chacun occuper une orbitale du niveau t_{2g} . D'autre part, l'orbitale e_g sera occupée par un seul électron ce qui conduit à une lacune électronique sur les orbitales d_z^2 ou $d_x^2-y^2$, les électrons transitent donc librement d'une orbitale à l'autre. Selon

Jahn-Teller, cet état est métastable, il évolue vers une configuration plus stable, et ainsi leur dégénérescence sera levée. Cette évolution est accompagnée d'une déformation de l'octaèdre MnO_6 qui est généralement, de deux types :

- ✚ Elongation de l'octaèdre : lorsque c'est l'orbitale d_z^2 qui est occupée alors la configuration est de type $d_z^1 d_{x^2-y^2}^2$.
- ✚ Compression de l'octaèdre : dans ce cas l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui est occupée et la configuration est de type $d_z^2 d_{x^2-y^2}^1$.

Les différentes orbitales obtenues suite à la levée de dégénérescence supplémentaire due à l'effet Jahn Teller sont représentées sur la **Figure I. 4**. Les distorsions interagissent entre elles afin de minimiser l'énergie élastique du réseau, résultant en un ordre orbital, qui conduit à des changements majeurs de la structure cristalline ainsi que des propriétés physiques des manganites.

I.4. Interactions magnétiques

Dans la structure pérovskite des manganites, les ions de manganèse sont assez éloignés les uns des autres et un atome d'oxygène est présent entre deux atomes de Mn. Les propriétés magnétiques des manganites sont gouvernées par les interactions d'échange indirectes (super-échange et double échange) à travers l'intermédiaire des anions oxygènes entre les spins des ions de manganèse. Le terme de double échange a été décrit en 1951 par Zener [17, 18], alors que le couplage magnétique de super-échange a été décrit par Anderson [19–21] et Goodenough [22, 23]. L'utilisation de cette approche permet de prévoir le type de couplage suivant les configurations électroniques et l'hybridation des orbitales des ions magnétiques (existence d'électrons non appariés) et non magnétiques.

1.4.1. Modèle de double échange

Pour expliquer les propriétés de transport et de magnétisme instaurées dans les manganites, plusieurs modèles ont été développés. Le mécanisme de double échange proposé pour la première fois par Clarence Zener [18] assure une interaction de type ferromagnétique fort par l'introduction de Mn^{4+} . Il se produit dans le cas de l'interaction $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$, pour laquelle les ions manganèse peuvent échanger leur valence par deux sauts simultanés (d'où le nom de double échange) de l'électron du niveau e_g d'un ion Mn^{3+} vers l'orbitale p de l'oxygène ; et de l'orbitale p de l'oxygène vers l'orbitale e_g vide de Mn^{4+} (voir **Figure I. 5**). Les deux électrons : celui arrivant et l'autre quittant l'oxygène doivent avoir un spin haut

comme celui de l'orbitale du Mn. Donc ce couplage entre un cation avec une orbitale remplie et un cation avec une orbitale demi-remplie est fortement ferromagnétique. Ainsi, le transfert d'électron s'accompagne d'alignement des moments magnétiques des ions manganèse avec apparition d'une aimantation macroscopique c'est-à-dire d'un couplage ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} .

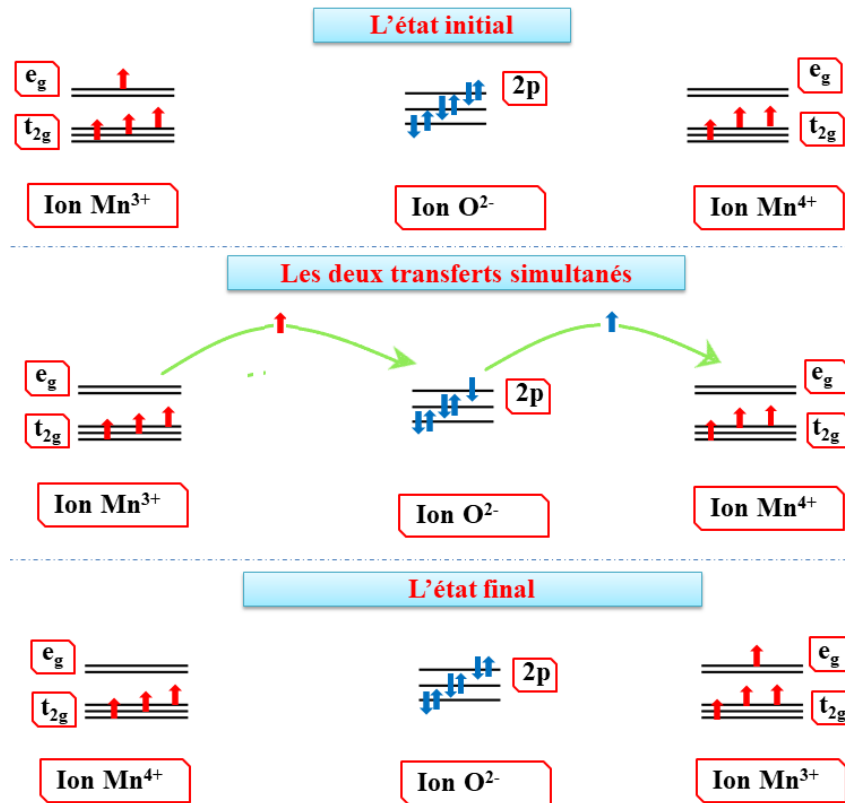


Figure I.5. Mécanisme de double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} d'après Zener.

Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions de manganèse. Dans cette situation, quand les électrons e_g sautent directement d'un site de manganèse à l'autre, leur énergie cinétique est minimisée si tous les spins sont alignés. Cette théorie peut être utilisée aux composés à base de manganèse avec une structure pérovskite pour expliquer la forte corrélation entre la conductivité électrique et le ferromagnétisme.

Anderson et Hasegawa [19] ont proposé le mécanisme de double échange entre les spins non colinéaires. Ils ont montré que l'énergie du transfert de l'électron e_g (proportionnelle au cosinus de l'angle entre les deux spins) de Mn^{3+} à son voisin Mn^{4+} est :

$$t_{ij} = t_0 \cos \frac{\theta_{ij}}{2}$$

I.4

Avec :

t_0 : L'intégrale de transfert électronique ;

θ_{ij} : L'angle entre les deux spins S_i et S_j des ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} ;

En effet, le saut est interdit c-à-d. ne peut pas être effectué si l'angle θ est égal à 180° , c'est une caractéristique d'un environnement antiferromagnétique. Par contre, le saut est maximum si l'angle θ est nul (**Figure I.6**).

L'application d'un champ magnétique favorise l'orientation parallèle des spins, augmentant ainsi la conductivité par mécanisme de double échange, et donnant naissance à la magnétorésistance.

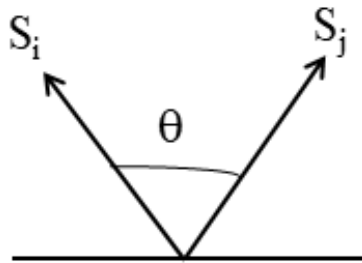


Figure I.6. Angle entre spins d'ions manganèse voisins.

1.4.2. Interaction de super-échange

Ce mécanisme d'échange, comme le double échange, est un couplage indirect via les ions oxygène. Il a été proposé pour la première fois par H.A. Kramers en 1934 [24]. Puis Philip Anderson a amélioré le modèle de Kramers en 1950 [20]. Le super-échange est un couplage entre deux ions magnétiques de Mn possédant des orbitales d à moitié remplies susceptibles d'accueillir les électrons de l'oxygène. Les interactions de super-échange sont fortement antiferromagnétiques.

Les règles semi-empiriques développées par Goodenough sont basées sur les relations de symétrie et les nombres d'électrons qui occupent les orbitales atomiques en recouvrement [22]. Ces règles permettent donc de déterminer le type de couplage entre deux ions de manganèse en fonction des configurations orbitales des électrons e_g localisés (**Figure I.7**). En effet, dans le cas 1, où les électrons localisés sur deux sites Mn voisins occupent deux orbitales e_g qui pointent l'une vers l'autre, le couplage sera fortement antiferromagnétique. Si deux orbitales e_g vides pointent l'une vers l'autre, le couplage sera aussi antiferromagnétique

mais faible (cas 2). Enfin, dans le dernier cas, si l'échange est dû au recouvrement entre une orbitale occupée et une orbitale vide, l'interaction résultante est ferromagnétique (cas 3).

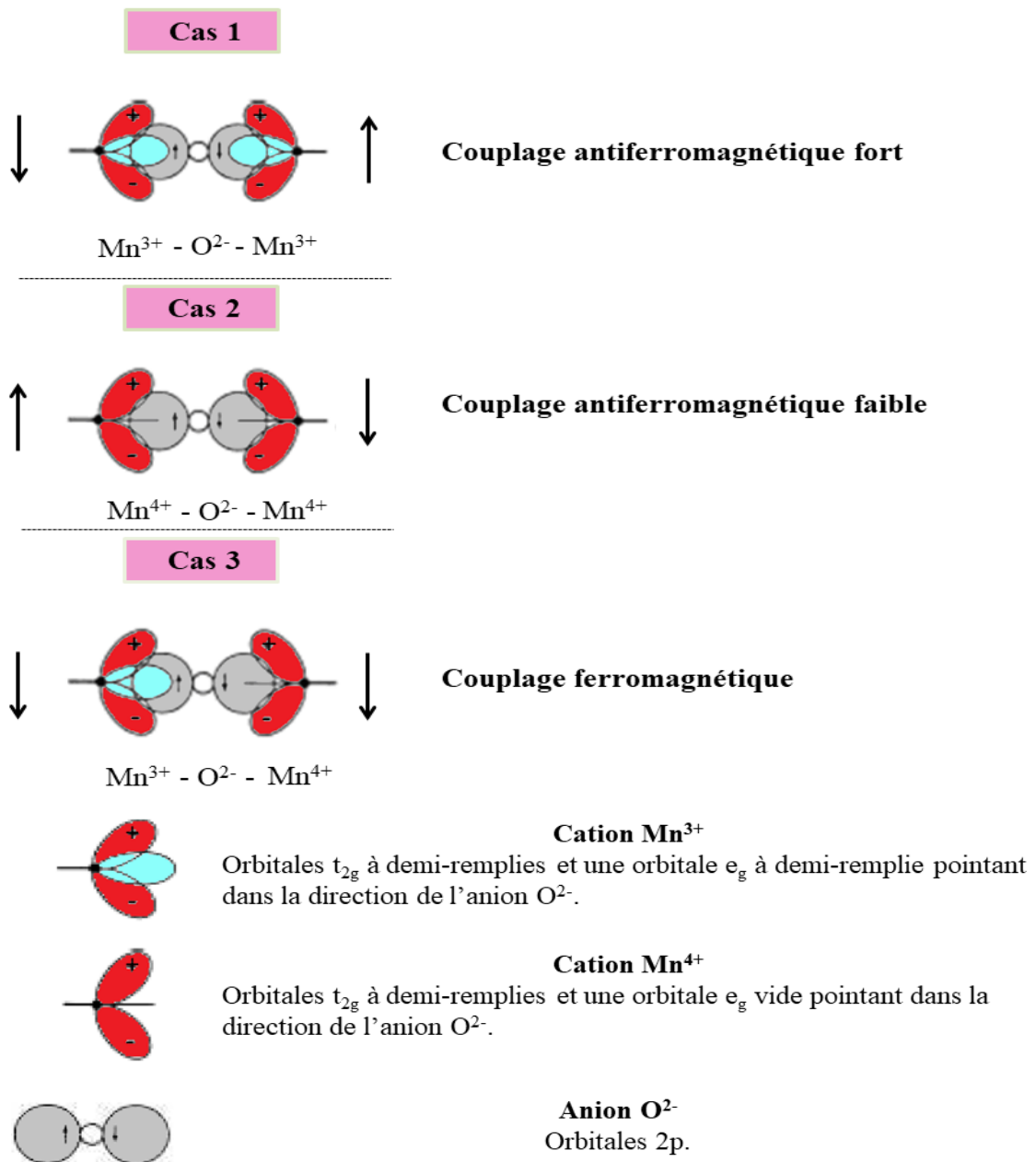


Figure I.7. Les règles semi-empiriques de Goodenough de super-échange.

I.5. Paramètres contrôlant les propriétés magnétiques des manganites

Parmi les critères de sélection d'un matériau magnétocalorique on cite :

- La température de transition T_C qu'il faut ajuster à la température ambiante pour des applications à l'ambiante.
- Une forte aimantation à saturation des matériaux synthétisés, pour avoir des variations d'entropie magnétique importantes.

Cependant, de nombreuses études réalisées sur les structures manganites ont permis de montrer que trois paramètres contrôlent les propriétés magnétiques et par la suite les propriétés magnétocaloriques :

I.5.1. Effet de valence : le rapport Mn^{3+}/Mn^{4+}

Le rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} porte un effet important sur les propriétés magnétiques des manganites. Dans le but d'optimiser l'EMC, une aimantation à saturation importante est souhaitable, donc un faible taux de Mn^{4+} . Cependant, pour favoriser l'existence d'une phase ferromagnétique à des températures suffisamment élevées, l'interaction de double échange doit être favorisée, ce qui nécessite une fraction minimum de Mn^{4+} . Ce ferromagnétisme est généralement favorisé par des compositions avec $2/3 Mn^{3+}$ et $1/3 Mn^{4+}$. Généralement, il existe deux manières de faire varier ce rapport, soit en jouant sur le taux de substitution en ion divalent, soit sur la stœchiométrie en oxygène.

I.5.2. Effet de la taille du rayon moyen des cations sur le site A $\langle r_A \rangle$ (A : Terres Rares ou Alcalino-Terreux)

La géométrie de la liaison Mn-O-Mn joue un rôle très important dans la structure des manganites. Une diminution de l'angle $\langle Mn-O-Mn \rangle$ affaiblit le double échange. Ou, dans une vision grossière, cet angle peut être directement contrôlé par le rayon cationique moyen du site A $\langle r_A \rangle$ qui est relié à la déformation structurale et influence les interactions magnétiques. Une diminution de $\langle r_A \rangle$, se traduisant par une réduction de l'angle $\langle Mn-O-Mn \rangle$, défavorisera le ferromagnétisme, c'est-à-dire diminuera la température T_C , ce qui favorisera le super échange donc de l'antiferromagnétisme.

I.5.3. Effet de désordre : différence de la taille des cations sur le site A

L'ordre dans une phase est lié à la régularité dans la disposition des cations (TR^{+3} , AT^{+2}) avec des tailles différentes réparties selon leur localisation, site A ou site B, il est parfait dans un réseau idéal. Dans les composés manganites, plusieurs phénomènes peuvent entraîner des déviations à cet ordre parfait en créant un désordre dans la structure.

L'augmentation de ce « désordre » conduit à défavoriser le ferromagnétisme et donc diminuer la température de Curie T_C . Les propriétés magnétiques et électriques peuvent être fortement influencées par les désordres structuraux car il existe une forte corrélation entre la structure et la transition électro-magnétique dans les manganites. L'effet de l'inadéquation de la taille

ionique du site A devient un facteur crucial avec les autres paramètres de réseau et la distorsion de Jahn Teller [25], [26].

I.6. Différentes classes de matériaux

1.6.1. Généralités

Les matériaux magnétiques sont actuellement utilisés dans divers domaines tels que les aimants permanents et l'enregistrement magnétique à haute densité. Ces matériaux sont caractérisés par leurs propriétés intrinsèques (dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure). Tous les matériaux sont influencés, de manière plus ou moins complexe, par la présence d'un champ magnétique, et l'état magnétique d'un matériau dépend de sa température (et d'autres variables telles que la pression et le champ magnétique extérieur) de sorte qu'un matériau peut présenter différentes formes de magnétisme selon sa température.

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. L'origine du moment magnétique atomique résulte des mouvements des électrons qui gravitent autour du noyau et qui en même temps tournent sur eux-mêmes. Il existe donc :

- Le mouvement orbital : c'est le mouvement des électrons autour de noyau.
- Le mouvement de spin : c'est la rotation de l'électron sur lui-même.

Dans un atome, ces différents moments magnétiques se composent pour donner le moment magnétique atomique. De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume. Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique χ_m est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} \quad I.5$$

Selon le signe et la valeur de χ_m on distingue différents types de magnétisme.

I.6.2. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Ils s'aimantent proportionnellement au champ dans lequel ils sont placés (faible aimantation), mais en sens inverse. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît.

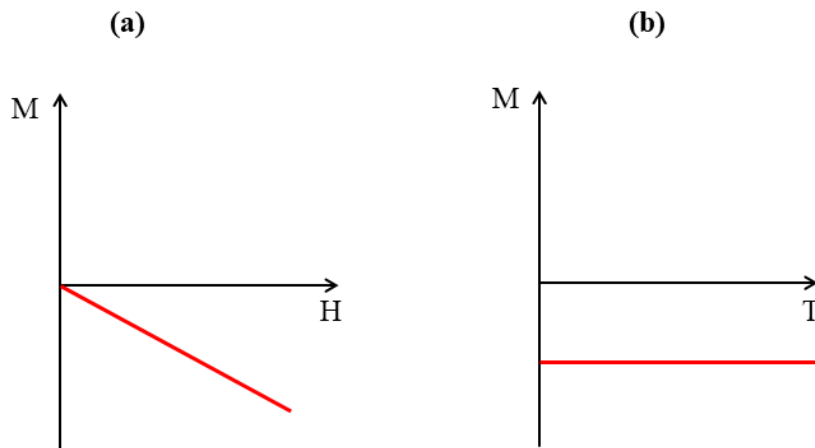


Figure I.8. Variation de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique (H) (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b).

Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative $\chi_m < 0$. La variation de la susceptibilité en fonction de la température reste constante pour les matériaux diamagnétiques (**Figure I.8**). C'est une différence majeure avec les matériaux paramagnétiques, qui ont une susceptibilité positive plus importante et qui diminue lorsque la température augmente. Généralement, tous les corps exposent une propriété de diamagnétisme car son origine provient de la modification des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur. Ce phénomène est réversible puisque le champ extérieur disparaît et l'action disparaît. Le quartz, le cuivre, le mercure, l'argent et le plomb sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

I.6.3. Paramagnétisme

Un matériau paramagnétique est un matériau qui contient des atomes magnétiques dont les moments sont désordonnés dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique qui entraîne un arrangement désordonné des moments. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ (**Figure I. 9**). Un matériau paramagnétique se caractérise par une susceptibilité magnétique de valeur positive $\chi_m > 0$ (contrairement aux matériaux diamagnétiques). Par définition, tous les matériaux qui ne sont

pas diamagnétiques sont paramagnétiques. Le tungstène, l'aluminium, le lithium et le sodium sont des exemples de matériaux paramagnétiques. Ainsi, les argiles contenant du fer sont paramagnétiques. En absence du champ extérieur, les moments magnétiques sont disposés au hasard et se compensent en moyenne de telle sorte que l'aimantation totale soit nulle. Cette dernière est non nulle dans le cas d'application d'un champ magnétique H , et elle devient de plus en plus importante vers les très basses températures (**Figure I. 10**).

Un comportement paramagnétique peut apparaître sous certaines conditions de température et de champ appliqué, notamment :

- Un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel (T_N);
- Un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie.

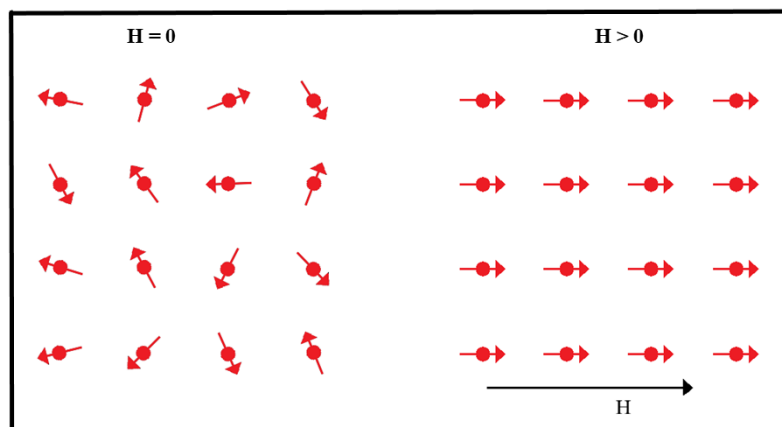


Figure I.9. Moments magnétiques en présence et en absence du champ magnétique H .

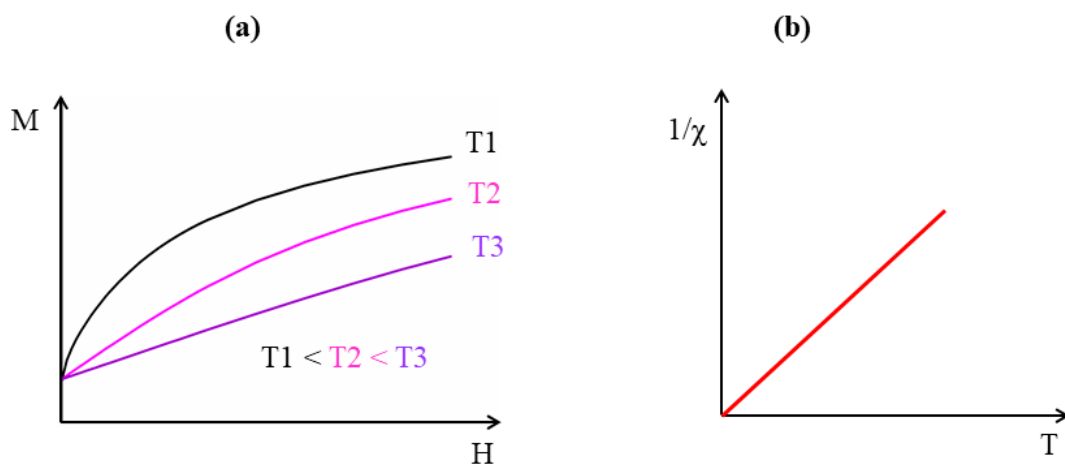


Figure I.10. Aimantation en fonction du champ magnétique pour différentes températures (a). L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (b).

I.6.4. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter très fortement lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur grâce au phénomène d'hystérésis magnétique. Ils se distinguent des paramagnétiques qui ne conservent pas leur aimantation à champ nul. Seules quelques substances se trouvent être ferromagnétiques. Les plus communes sont le fer, le nickel, le cobalt et la plupart de leurs alliages, certaines terres rares, et quelques minéraux naturels. Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques des atomes voisins sont parallèles entre eux formant ainsi des interactions appelées interactions d'échange (**Figure I.11**). En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système.

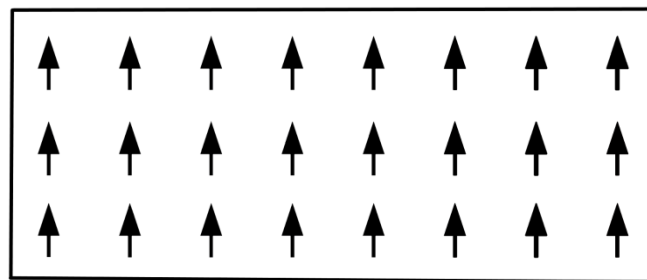


Figure I.11. Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliqué.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur. Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle a généralement plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux des matériaux paramagnétiques. En effet, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et 10^4 . Par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée.

A l'instar des matériaux paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle essentiel dans les ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie,

l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique [27].

La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques (**Figure I. 12**) est donnée par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad \text{I. 6}$$

Avec θ_p est la température critique appelée température de Curie et C la constante de Curie.

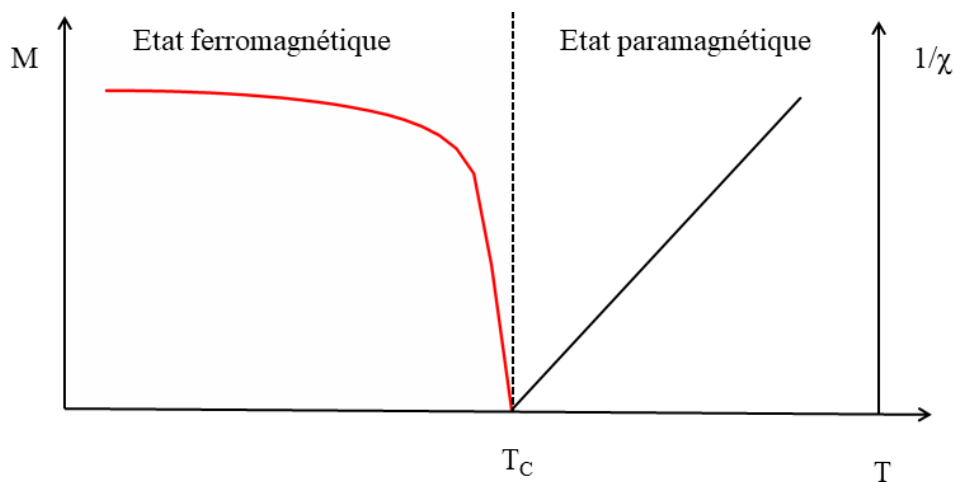


Figure I. 12. Évolution de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température.

Au-delà de la température de Curie T_C , le corps perd l'ordre magnétique et devient paramagnétique.

Cycle d'hystérésis

Lorsqu'on applique un champ magnétique externe sur un matériau ferromagnétique jusqu'à la saturation, les moments magnétiques s'orientent dans la même direction que le champ H . Par la suite, même lorsque le champ est retiré, une partie de l'alignement est conservée (ceci est le fait d'un retard à la désaimantation). Quand H est ramené à 0, il subsiste un champ magnétique H_r , nommé champ rémanent. Pour annuler ce champ rémanent, il est indispensable d'inverser le courant dans le solénoïde, c'est-à-dire d'imposer à H une valeur négative. Cependant, les moments magnétiques se renversent mais l'aimantation ne suit pas le chemin initial. Il y a donc un cycle d'hystérésis (**Figure I.13**).

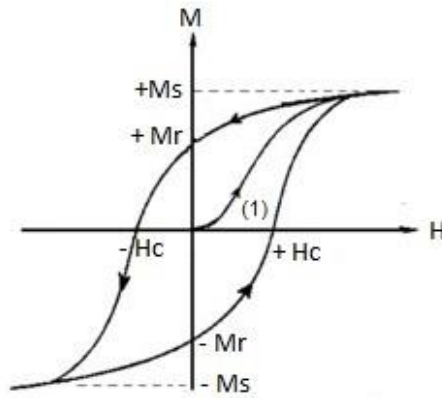


Figure I.13. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique : (1) Courbe de première aimantation. Les intersections H_C et M_r sont respectivement le champ coercitif et l'aimantation rémanente. M_s est l'aimantation à saturation.

I.6.5. Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques conduisant à deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposés (**Figure I.14**).

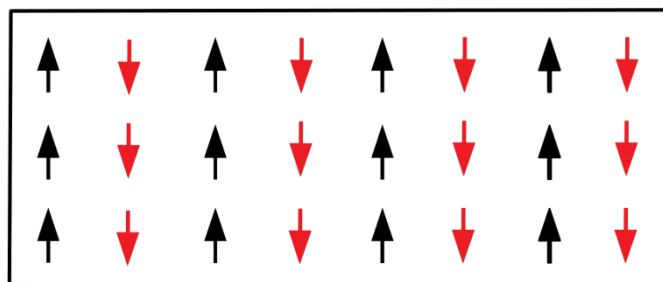


Figure I.14. Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique. L'aimantation microscopique est nulle sans champ magnétique appliqué.

L'aimantation totale du matériau est alors nulle et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire, ces matériaux deviennent paramagnétiques au-dessus d'une température critique, appelée température de Néel T_N . Le chrome, Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

I.6.6. Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont également des composés qui possèdent deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Pour les substances ferrimagnétiques, les

moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente (**Figure I.15**). Au-dessus d'une température de transition (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

Dans les substances ferrimagnétiques, les moments magnétiques sont antiparallèles et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est donc différent de zéro. Il peut y avoir:

- Un nombre égal de sous réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de la magnétite (Fe_3O_4).
- Le nombre de sous réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite (Fe_{1-x}S , $0 < x < 0.20$).

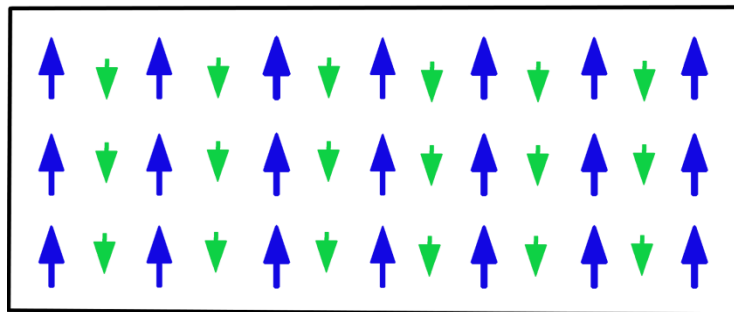


Figure I.15. Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.

I.7. Réfrigération magnétique

I.7.1. Introduction

La réfrigération magnétique autour de la température ambiante est une technologie émergente qui a suscité l'intérêt des chercheurs du monde entier. Elle s'appuie sur l'effet magnétocalorique qui se traduit par le réchauffement d'un matériau lors de son aimantation et son refroidissement lors de sa désaimantation. Les avantages économiques et environnementaux des matériaux à effet magnétocalorique avec leur rendement énergétique en font d'eux des candidats promoteurs dans de nombreuses applications industrielles. Dans un système de réfrigération classique, on utilise un gaz auquel on fait subir des cycles compression/détente ce qui conduit à son réchauffement puis son refroidissement. De manière similaire, nous essayons de faire un système de réfrigération magnétique dans lequel un matériau possédant un effet magnétocalorique est soumis à un cycle aimantation / désaimantation.

I.7.2. Effet magnétocalorique

La réfrigération magnétique exploite une propriété physique de certains matériaux : l'effet magnétocalorique. Celui-ci sera le sujet de cette section.

a. Historique

Le phénomène de l'effet magnétocalorique (EMC) a été découvert par le physicien allemand Emil Warburg en 1881 [28]. En plaçant puis en retirant une plaquette de fer pur dans un champ magnétique, il a observé une élévation puis un abaissement de température (variation réversible de la température).

L'interprétation théorique du phénomène a été avancée en 1918 par Weiss et Piccard [29], qui lui ont attribué le nom d'effet magnétocalorique. A la fin des années 20, ce processus a été mis en œuvre dans des applications de cryogénie sous le nom de désaimantation adiabatique.

L'étude de la réfrigération magnétique a évolué de basse température à haute température. En 1926 et 1927, respectivement, Debye [30] et Giauque [31] ont suggéré indépendamment l'utilisation de la réfrigération magnétique pour atteindre des températures inférieures à celles qui pouvaient être atteintes auparavant.

La première vérification expérimentale a été opérée par Giauque et MacDougall en 1933 [32] et ont pu descendre sous la température de 1 K, en utilisant le sulfate de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

En 1976 Barclay *et al.* ont construit un réfrigérateur magnétique tournant à régénération, celui-ci opère entre 4 K et 15 K et produit 0,9 W [33]. Dans la même année, Brown fut le premier à utiliser la réfrigération magnétique autour de la température ambiante, en utilisant le gadolinium (Gd) comme matériau de fonctionnement [34].

En 1990, des réfrigérateurs magnétiques cycliques ont été conçus pour fonctionner dans la plage de température de 1.2 K à 15 K pour la liquéfaction de l'hélium.

Ces dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés dans cette recherche de refroidissement. En 1997, un EMC géant a été observé par Pecharsky et Gschneider [35, 36] dans des alliages pseudobinaires $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, et la découverte est considérée comme une étape importante dans le domaine du refroidissement magnétique. Depuis lors, de nombreux efforts supplémentaires ont été faits théoriquement et expérimentalement pour rechercher des matériaux alternatifs, en particulier ceux sans éléments de terres rares et présentant un EMC important autour de la température ambiante.

De nos jours, la réfrigération magnétique est considérée comme la technique concurrente des systèmes conventionnels.

b. Principe

L'effet magnéto-calorique (EMC) appelé aussi la démagnétisation magnétique est une propriété intrinsèque des substances magnétiques qui permet d'absorber ou d'émettre de la chaleur sous l'action d'un champ magnétique extérieur [37]. Cela se traduit par l'échauffement d'un matériau magnétique lors de son aimantation et le refroidissement lors de sa désaimantation (tous deux réversibles) comme le montre la **Figure I.16**. Cet effet est maximal autour de la température de transition magnétique (cela peut être la température de Curie pour une mise en ordre ferromagnétique ou la température de Néel pour une mise en ordre antiferromagnétique ou ferrimagnétique). Ce phénomène résulte du changement de l'entropie du matériau dû aux couplages entre les moments magnétiques et le réseau atomique sous l'action d'un champ magnétique extérieur. L'application d'un champ magnétique à un matériau magnéto-calorique permet d'aligner les moments magnétiques selon la direction du champ, créant ainsi une forme d'ordre dans le matériau correspondant à une diminution de l'entropie magnétique.

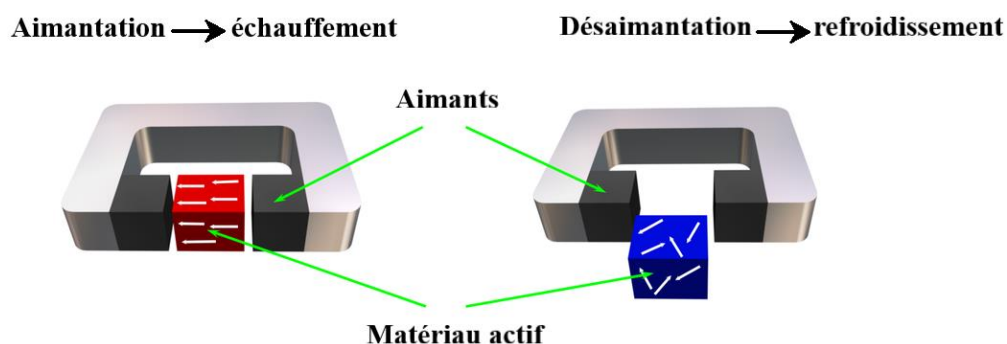


Figure I.16. Effet magnéto-calorique. Les flèches dans le matériau symbolisent l'orientation des moments magnétiques [38].

Si le champ magnétique est appliqué dans des conditions adiabatiques (c'est-à-dire sans échange de chaleur avec milieu extérieur) l'entropie totale reste constante pour satisfaire la condition $\Delta S = 0$, alors la diminution de l'entropie magnétique va être compensée par une augmentation de l'entropie du réseau qui correspond à une augmentation de l'agitation thermique du système, donc à une augmentation de la température du matériau. Inversement, l'annulation du champ magnétique dans des conditions adiabatiques va conduire à un retour des moments magnétiques à leur état désordonné qui provoque une diminution de la

température du matériau (**Figure I.17**). Cette variation de température est la manifestation de l'effet magnétocalorique, et on cherche alors à l'utiliser à une température proche de la température ambiante.

L'entropie totale S à pression constante, qui est fonction de la température T et du champ magnétique H dans un matériau magnétocalorique, est une combinaison de l'entropie magnétique S_M , de l'entropie du réseau S_R et de l'entropie électronique S_E (l'entropie électronique est négligeable devant l'entropie magnétique et celle du réseau). Elle est donnée par :

$$S(T, H)_P = S_M(T, H)_P + S_R(T)_P + S_E(T)_P \quad \text{I.7}$$

Par conséquent, L'effet magnétocalorique est donc la conséquence directe du couplage magnétothermique entre les différentes contributions à l'entropie totale S .

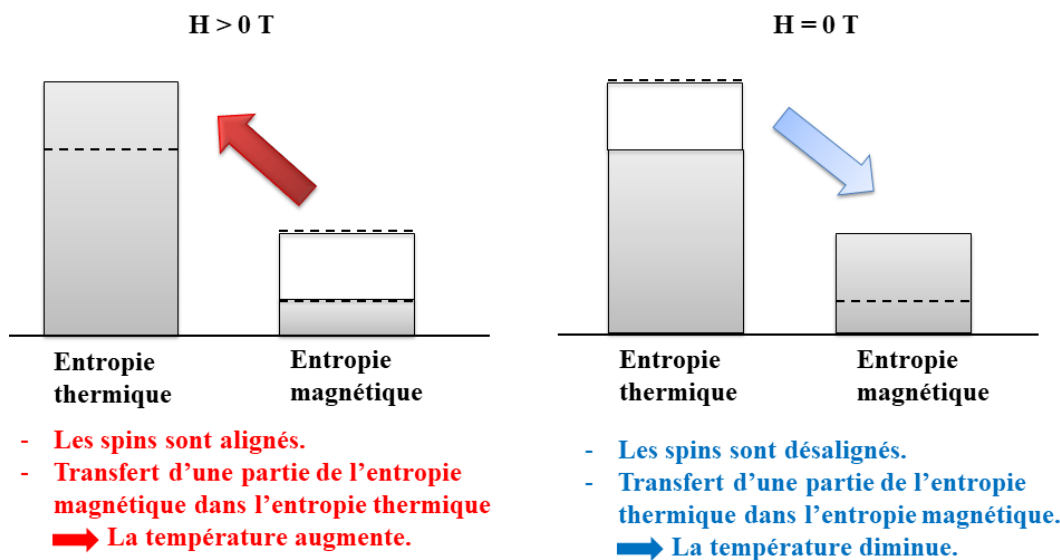


Figure I.17. Compensation entre l'entropie magnétique et l'entropie thermique pour avoir une entropie totale constante.

Lorsqu'on effectue une variation du champ de $0T$ à H_1 ($H_1 > 0T$) d'une manière adiabatique et réversible, le système subit une élévation de la température et une diminution de l'entropie magnétique ΔS_M . Cette élévation ΔT peut être évaluée comme la différence d'entropie des courbes $S(T)$ à $0T$ et H_1 représentées sur la **Figure I.18**. La différence entre les courbes entropiques à $0T$ et H_1 à une température donnée correspond à la variation de l'entropie magnétique ΔS_M .

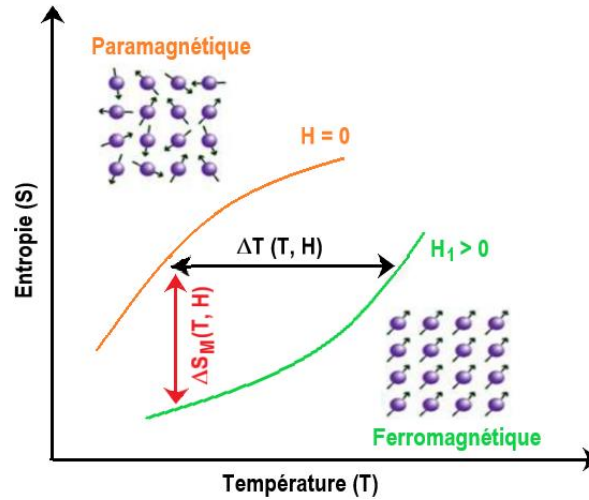


Figure I.18. Principe thermodynamique de l'effet magnéto-calorique.

c. Approche thermodynamique

Un matériau magnétique plongé dans un champ magnétique est décrit, thermodynamiquement par l'enthalpie libre G :

$$G(P, H, T) = U + P V - \mu_0 M H - T S \quad \text{I. 8}$$

Où U est l'énergie interne; P , H et T sont les variables intensives : pression, champ magnétique et température; V , M et S sont les variables extensives : volume, aimantation et entropie; μ_0 est la perméabilité magnétique du vide. La différentielle totale de G a pour expression :

$$dG(P, H, T) = dU + P dV - \mu_0 H dM - T dS + V dP - \mu_0 M dH - S dT \quad \text{I. 9}$$

Si l'on considère P , H et T comme variables d'état, l'équation I.9 se réduit à :

$$dG(P, H, T) = (\partial G / \partial P)_{H, T} dP + (\partial G / \partial H)_{P, T} dH + (\partial G / \partial T)_{P, H} dT \quad \text{I. 10}$$

La variation d'énergie interne donnée par le premier principe de la thermodynamique est :

$$dU = T dS + \mu_0 H dM - P dV \quad \text{I. 11}$$

Et d'autre part, dG qui se réduit à :

$$dG(P, H, T) = V dP - \mu_0 M dH - S dT \quad \text{I. 12}$$

En identifiant maintenant l'expression I.12 à l'expression I.10, on obtient les équations d'état suivantes :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} \quad \text{I.13}$$

$$\mu_0 M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{P,T} \quad \text{I.14}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H} \quad \text{I.15}$$

En dérivant ces expressions on en déduit les relations dites de Maxwell. Par exemple, avec les équations **I.14** et **I.15** :

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

Donc :

$$\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} \quad \text{I.16}$$

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

$$\int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH = \int_{H_1}^{H_2} \frac{\partial S}{\partial H} dH = \Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2)$$

$$\Delta S_M(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \quad \text{I.17}$$

Cette variation d'entropie est souvent appelée variation d'entropie magnétique ΔS_M . Cela se justifie dans le cas où l'application du champ magnétique change uniquement l'ordre magnétique du matériau. De cette équation, on voit que l'on peut utiliser une mesure magnétique pour obtenir cette variation d'entropie. L'équivalent discret de l'équation **I.17** est:

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \mu_0 \Delta H_i \quad \text{I.18}$$

La grandeur ΔS_M est reliée à la quantité de chaleur appelée capacité de réfrigération est définie comme :

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T, H_1 \rightarrow H_2) dT \quad \text{I.19}$$

S est une variable de P , H et T , sa différentielle prend la forme :

$$S = S(P, H, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H,T} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} dT \quad \text{I. 20}$$

On définit la capacité calorifique à pression et champ constants comme :

$$C_{P,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} \quad \text{I. 21}$$

En utilisant la relation de Maxwell (**équation. I.16**) et la capacité calorifique ainsi définie, et en considérant le système à pression constante, on peut réécrire l'équation **I.20** de la différentielle de l'entropie :

$$dS = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH + \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad \text{I. 22}$$

Pour un champ donné ($dH = 0$), on peut déterminer l'entropie à partir de la capacité calorifique grâce à l'**équation I.22** :

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad \text{I. 23}$$

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad \text{I. 24}$$

Ainsi, la variation d'entropie due à $\Delta H = H_2 - H_1$ peut aussi s'écrire sous la forme :

$$S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_0^T \frac{C_{P,H_2} - C_{P,H_1}}{T} dT \quad \text{I. 25}$$

Cette formulation montre que la variation d'entropie, dépendant de l'inverse de la température, augmente lorsqu'on se rapproche du zéro absolu. De plus, cela donne une autre méthode pour déterminer la variation d'entropie à partir des mesures de capacité calorifique. En considérant un environnement adiabatique ($dS = 0$), on peut obtenir de l'**équation I.22** l'expression de la variation de température ΔT à pression constante correspondant au ΔT_{ad} .

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dM \quad \text{I. 26}$$

$$\Delta T_{ad}(T, H_1 \rightarrow H_2) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{P,H}} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \quad \text{I. 27}$$

Ainsi, l'effet magnéto-calorique dépend directement de la variation de l'aimantation et du champ appliqué. D'autre part, l'utilisation des deux équations I.27 et I.18 fournit des indices permettant de quantifier les propriétés magnéto-caloriques à partir de deux grandeurs thermodynamiques ΔS_M et ΔT_{ad} d'un matériau magnéto-calorique.

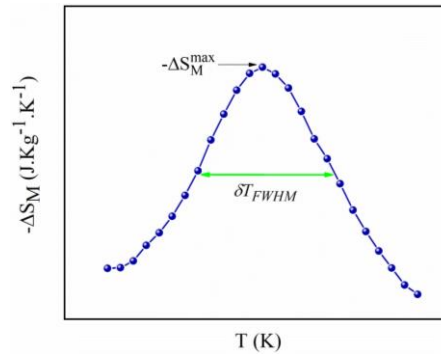


Figure I.19. Schéma représentatif pour le calcul de la puissance de refroidissement relative.

Une autre valeur caractéristique, prenant en compte à la fois ΔS_M et ΔT , permet d'évaluer plus précisément et de comparer les matériaux réfrigérants (**Figure I.19**) c'est le pouvoir de refroidissement relatif *RCP* (Relative Cooling Power) [39] qui peut être calculé à partir du produit de la variation d'entropie maximale de $\Delta S_M(T)$ par sa largeur à mi-hauteur δT_{TFWHM} :

$$RCP = -\Delta S_M^{max} * \delta T_{TFWHM} \quad \text{I.28}$$

L'effet magnéto-calorique est maximal au voisinage de la température de transition magnétique et dépend fortement de la nature de transition. Il apparaît très important dans le cas des transitions du premier ordre où l'aimantation évolue très rapidement avec la température.

La caractéristique d'une transition de phase de second ordre est le changement continu de l'aimantation autour de la température de Curie (**Figure I.20.a**), tandis que dans la transition de premier ordre, l'aimantation en fonction de la température change de façon discontinue à une certaine température. Les changements d'entropie magnétique pour les deux transitions de phase augmentent avec champ croissant. Cependant, dans les matériaux de second ordre, le pic devient plus large que dans les matériaux de premier ordre donc, la transition du second ordre implique une variation d'entropie faible mais sur une plage de température importante, contrairement à la transition du premier, qui implique une variation d'entropie magnétique importante mais une faible plage de température sur laquelle l'effet est important. Plus précisément, une transition de premier ordre est abrupte alors qu'une transition de second

ordre est plus étalée. D'après la **Figure I.20.b** on peut remarquer la relation entre la nature de la transition et la variation d'entropie magnétique.

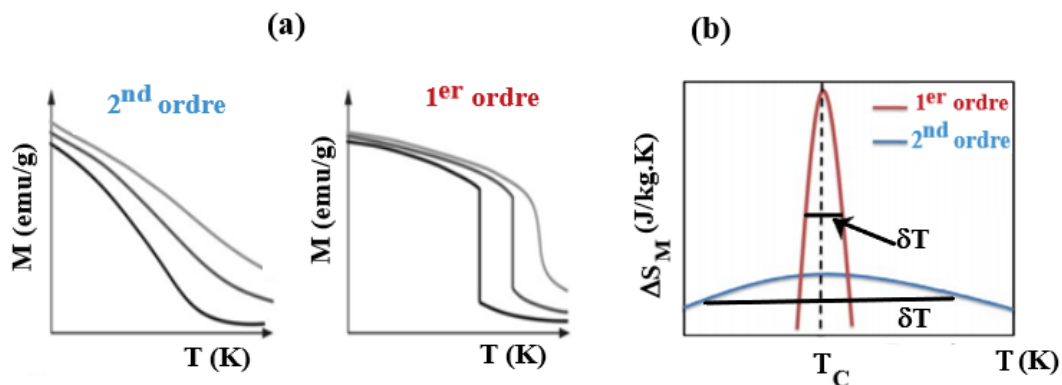


Figure I.20. Les types de transition magnétique.

Une autre distinction importante entre le second et le premier ordre est la chaleur latente. Dans les matériaux de second ordre, il n'y a pas de chaleur latente associée, tandis que dans la transition de premier ordre, les matériaux impliquent une chaleur latente (au cours de ces transitions le système absorbe ou émet une quantité d'énergie fixe). Comme l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, toutes les parties ne subissent pas la transition en même temps (le système est hétérogène). Les matériaux du second ordre sont plus adaptés au cycle de réfrigération magnétique et compensent leurs plus faibles valeurs de l'EMC par d'importantes largeurs de pics permettant de travailler sur de plus grands domaines de température.

d. Application de l'effet magnéto-calorique pour la production de froid : la réfrigération magnétique

La réponse d'un matériau magnéto-calorique à un champ magnétique (aimantation/désaimantation) est similaire à la compression ou à la détente d'un gaz frigorigère. L'aimantation adiabatique d'un matériau magnéto-calorique est donc équivalente à la compression isochore d'un gaz frigorigère et sa désaimantation à la détente. Une analogie entre la réfrigération à compression conventionnelle (cycle thermodynamique) et la réfrigération magnétique (cycle thermomagnétique) est décrite sur la **Figure I.21**. Dans la réfrigération à compression, le gaz frigorigère est comprimé et sa température augmente. La chaleur induite est alors évacuée vers la source chaude. Lors de sa détente le gaz frigorigère se refroidit permettant ainsi d'absorber la chaleur de la source froide ou de l'espace à refroidir. Ce cycle se reproduit n fois pendant la durée de fonctionnement. On peut reproduire ce cycle

en remplaçant le gaz par le matériau magnéto-calorique et les phases compression / détente par les phases aimantation / désaimantation.

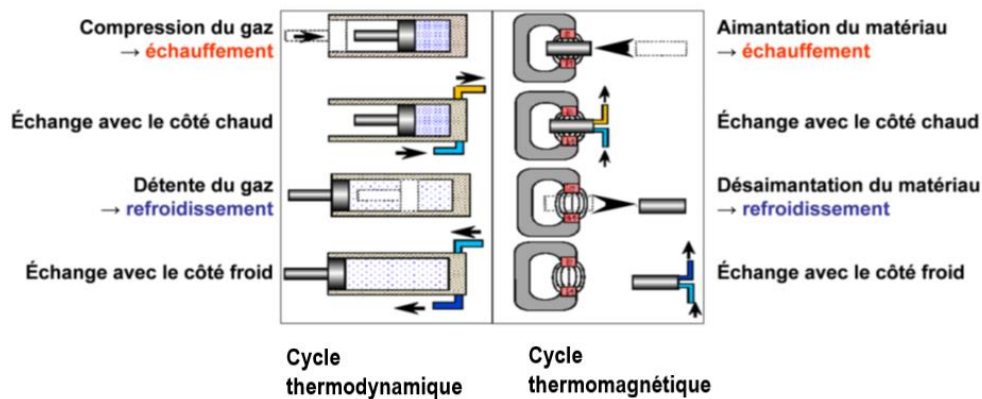


Figure I.21. Analogie entre le cycle thermomagnétique et le cycle thermodynamique classique.

En effet, Le matériau magnéto-calorique subit de manière cyclique un échauffement induit par aimantation suivi de l'évacuation de la chaleur vers la source chaude via un fluide caloporteur. Après le refroidissement généré par désaimantation, le fluide caloporteur est écoulé vers la source froide pour en absorber la chaleur. Ainsi, la réfrigération magnétique consiste à récupérer les calories et les frigories générées par le matériau magnéto-calorique lors de son interaction avec le champ magnétique, à l'aide d'un fluide caloporteur. En outre, la répétition du cycle d'aimantation et de désaimantation jointe aux échanges thermiques avec les sources chaudes et froides appropriées remplace le fonctionnement du compresseur rencontré dans les systèmes conventionnels.

e. Critères de performance d'un système de réfrigération magnétique

Pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante, le matériau doit présenter un EMC géant autour de cette température [40]. Par EMC géant, nous entendons des variations de températures élevées (quelques kelvins à quelques dizaines de kelvins) pour des valeurs de champ magnétiques accessibles par des aimants ou des électroaimants supraconducteurs (quelques teslas). Même si une large gamme de matériaux avec un EMC géant existe déjà, la recherche et le développement de nouveaux matériaux magnéto-caloriques est toujours active afin de les améliorer ou d'en créer d'autres.

Comme le matériau magnéto-calorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, il doit disposer de certaines caractéristiques pour être intéressant [41]. La prise en considération de certaines propriétés importantes est inéluctable lors de la sélection du matériau :

- ✓ Température de transition proche de la température ambiante ;
- ✓ Effet magnéto-calorique le plus large possible couvrant une large gamme de température (forte variation d'entropie magnétique ΔS_M afin d'avoir une forte puissance frigorifique, et une forte variation de la température adiabatique ΔT_{ad}) ;
- ✓ Capacité thermique $C_p(T, H)$ suffisamment grande pour réduire les oscillations en température lors de l'alternance des débits du fluide, et pas trop forte pour ne pas trop abaisser la valeur de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$;
- ✓ Grande résistance électrique afin de diminuer les pertes par courant de Foucault ;
- ✓ Résistivité électrique élevée pour éviter les échauffements dus aux courants induits par la variation du champ magnétique ;
- ✓ Grande conductivité thermique pour améliorer l'efficacité des échanges avec le fluide et faible dans le matériau pour limiter les pertes par diffusion ;
- ✓ Absence d'hystérèse magnétique pour l'efficacité du processus d'aimantation ;
- ✓ Absence d'hystérèse thermique pour la réversibilité du cycle thermodynamique ;
- ✓ Hystérésis magnétique et thermique minimales permettant d'avoir des fréquences de fonctionnement élevées et donc une puissance frigorifique assez importante ;
- ✓ Bonnes propriétés mécaniques afin de simplifier les processus de fabrication ;
- ✓ Matériaux résistants à la corrosion ;
- ✓ Faible rugosité du matériau et faible viscosité du fluide pour réduire les pertes de charge à l'écoulement ;
- ✓ Fort coefficient d'échange thermique entre le matériau et le fluide caloporteur ;
- ✓ Fluide caloporteur à très faible caractéristique d'oxydation ;
- ✓ Coût d'élaboration et de production faible, nécessaire pour les applications commerciales, et mise en forme simple du matériau avec surface contrôlée ;
- ✓ Disponibilité des matières premières ;
- ✓ Non toxicité des matériaux ;

I.7.3. Grandes familles de matériaux magnéto-caloriques à l'ambiante

a. Matériaux à base de terres rares (R)

Les terres rares les plus lourdes et leurs alliages ayant les plus hautes valeurs de la variation d'entropie magnétique ΔS_M sont objet de plusieurs études de recherche. A titre d'exemple, la **Figure I.22** expose les valeurs théoriques de ΔS_M et du moment effectif μ_{eff} des éléments 4f [42].

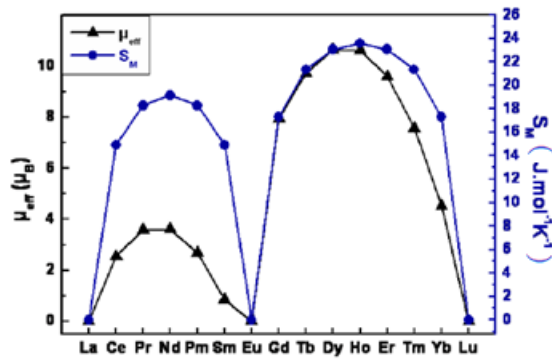


Figure I.22. Moment effectif μ_{eff} et variation d'entropie magnétique théorique maximale pour les lanthanides 4f.

🚩 Le gadolinium

Actuellement, le gadolinium (Gd) est le matériau de référence pour la réfrigération magnétique et le plus utilisé dans les démonstrateurs grâce à des propriétés magnétocaloriques significatives vers l'ambiante. Le gadolinium est le premier matériau qui a permis de valider le principe de la réfrigération magnétique à l'ambiante, et il est toujours utilisé pour tester les prototypes.

Avec une température de transition ferromagnétique - paramagnétique à 293 K et un effet magnétocalorique relativement élevé ($\sim 2 K.T^{-1}$), il est le seul composé magnétique facile à obtenir puisque c'est un élément utilisable à l'état pur, par opposition à un alliage, et facile à mettre en œuvre par sa grande ductilité et malléabilité. Cependant, pour des applications à grande échelle (réfrigération domestique et industrielle, climatisation des bâtiments et des véhicules...), le système doit alors embarquer des matériaux disponibles en grande quantité sur le marché. Nous citons par exemple, le démonstrateur réalisé aux USA par Gschneidner et Zim en 1998 où le cœur de l'appareil contient 3 kg de gadolinium (pur à 99.9 %) sous forme de sphères. Néanmoins et d'après le Bilan-Eco-2011, si ce type de réfrigérateur était introduit dans 99% des foyers français, cela demanderait environ 2 572 tonnes de Gd par an, soit plus que la production mondiale annuelle de Gd [43]. Cependant, son prix élevé (Gd 99 % ~ 120 \$/kg) et sa faible abondance (3.3 ppm), l'écartent des matériaux magnéto-réfrigérants possibles pour des applications à grande échelle.

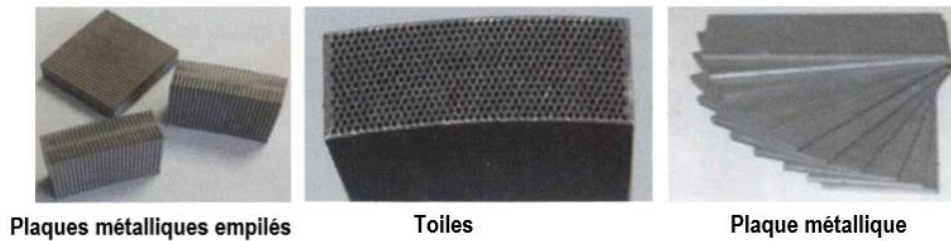


Figure I.23. Différentes géométries d'un élément de système magnéto-calorique.

De nombreuses familles de matériaux présentent des candidats potentiellement intéressants sous leur forme métallique, en alliages ou en oxydes. Les matériaux ayant un effet magnéto-calorique équivalent ou plus important que celui du gadolinium, en termes de ΔT ou de ΔS , sont dits à effet magnéto-calorique géant. Parmi les plus couramment cités actuellement, se trouvent les familles RCO_2 , $Gd_5Si_xGe_{4-x}$, $LaFe_{13-x}Si_x$, Ni_2MnGa , $MnFeP_{1-x}As_x$, $MnAs$...

✚ Les alliages RCO_2

Les composés de cette famille sont tous ferromagnétiques mais diffèrent par la nature de leur transition. Dans le cas où $R = Dy, Ho$ et Er , les composés présentent une transition ferromagnétique du premier ordre alors que pour les autres éléments, la transition est du second ordre. Par exemple, $DyCo_2$ a une variation d'entropie magnétique à 146 K de $128 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ (pour un $\Delta H = 5T$) [44].

✚ Les alliages $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$

Comme déjà mentionné précédemment, les propriétés physiques élevées du gadolinium opèrent également dans les alliages et les composés magnéto-caloriques de cet élément (**Figure I.24**). Plusieurs types de substitutions partielles ont été opérés à partir du métal pour optimiser des alliages binaires, ternaires et quaternaires, comme cités auparavant dans les références [33], [44]. Ainsi, les premières recherches se sont orientées aux États-Unis vers la substitution du gadolinium par les alliages $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [44], [45]. Cette découverte a réellement dynamisé la thématique de la réfrigération magnétique à la température ambiante. La particularité des alliages $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ réside dans leur diagramme de phases qui se distingue par des changements de structures et de nature des transitions magnétiques avec la substitution du germanium par du silicium. Au voisinage de 300 K, trois types de structures cristallographiques ont été observées :

1– orthorhombique (I), de type Sm_5Ge_4 pour $0 \leq x \leq 0.3$, et de groupe d'espace $Pnma$, avec deux transitions magnétiques : du second ordre avec une température de Néel autour de 130 K, et une transition du premier ordre avec une température de Curie en dessous de 120 K, température à laquelle on observe aussi un effet magnétocalorique géant.

2– monoclinique de type $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ pour $0.3 \leq x \leq 0.55$ et de groupe d'espace $P112_1/a$ avec une transition du premier ordre.

3 – orthorhombique (II), de type Gd_5Si_4 pour $x \geq 0.55$ et de groupe d'espace $Pnma$ mais avec une transition magnétique du second ordre et une température de Curie entre 300 et 330 K [46]. Pour $0.3 \leq x \leq 0.55$, la transition magnétique est accompagnée d'une transition structurale (orthorhombique / ferromagnétique et monoclinique / paramagnétique).

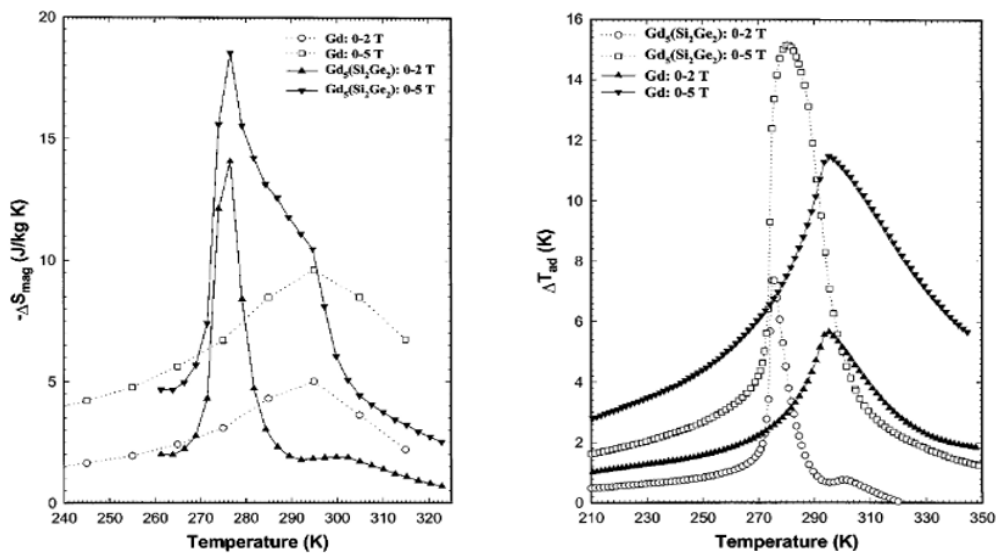


Figure 1.24. Comparaison des performances magnétocaloriques du composé $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ avec le Gd pur pour des variations de champ de 0-2 T et 0-5 T : à gauche, variation d'entropie magnétique de 240 à 325 K, à droite EMC de 210 à 350 K [46].

Ces alliages, mis à part un effet magnétocalorique géant, ont l'avantage d'avoir une température de transition ajustable avec la composition. Cependant, leur fabrication est délicate (haute pureté des éléments de départ) et nécessite des matériaux coûteux (germanium plus cher que le gadolinium). A cela s'ajoutent les inconvénients des matériaux avec des transitions de premier ordre : une cinétique lente, des hystérèses thermiques et magnétiques, et un possible vieillissement prématuré du matériau.

b. Matériaux à base de manganèse

Les métaux de transition 3d portent souvent des moments plus faibles que les terres rares. Généralement, dans les intermétalliques, le manganèse porte un moment plus important que les autres éléments 3d magnétogènes (Fe, Co voire Ni et Cr). De plus, les composés à base de manganèse (Mn) présentent des températures de transitions magnétiques souvent proches de la température ambiante. Pour ces raisons, les composés intermétalliques à base de manganèse sont particulièrement étudiés.

✚ **Les alliages MnAs et $Mn(As_{1-x}Sb_x)$**

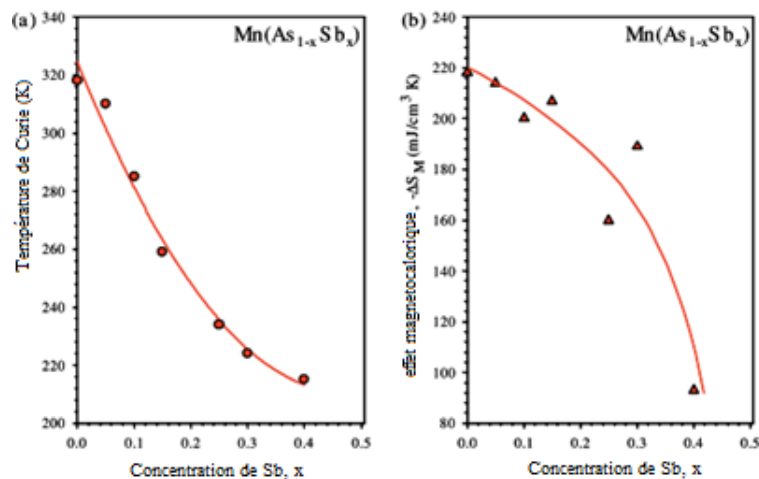


Figure I.25. (a) Variation de la température de Curie et (b) variation d'entropie magnétique ($\Delta H = 5T$) en fonction de l'insertion d'antimoine dans $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ [44].

MnAs présente une transition magnétostructurale du premier ordre à une température de Curie de 318 K [47]. A l'état paramagnétique le composé est orthorhombique isotype de MnP et adopte une maille de type NiAs hexagonale dans l'état ferromagnétique. Ce matériau a un effet magnéto calorique géant, avec une variation d'entropie magnétique de 218 mJ.cm⁻³.K⁻¹ ($\Delta H = 5$ T) mais présente une hystérèse thermique de 6.5 K. La substitution de l'arsenic par de l'antimoine ($x > 0.1$), illustrée par la **Figure I.25**, permet de stabiliser la structure NiAs de $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ et de moduler la température de Curie [47].

Du point de vue économique, MnAs et $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ sont constitués d'éléments peu chers mais sont délicats à fabriquer compte tenu de la haute toxicité de l'arsenic et de l'antimoine. Entre autres, l'utilisation de ces éléments hautement toxiques n'est pas favorable pour une utilisation auprès du grand public.

✚ **Les alliages $MnFeP_{1-x}As_x$ et $MnFeP_{1-x}Si_x$**

En 2002, Tegus *et al.* [48] ont découvert un effet magnétocalorique géant d'une valeur de $132 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) dans l'alliage $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ pour une température de transition de 307 K.

Les alliages de la famille $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ portent une transition du premier ordre et présentent une hystérèse thermique faible, inférieure à 1 K pour $0.25 < x < 0.65$, et leurs températures de Curie augmentent avec la concentration d'arsenic [49], [50].

L'effet magnétocalorique géant, la faible hystérèse thermique et le faible coût de ses éléments constitutifs font de $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ un matériau prometteur. Ainsi, c'est la toxicité de l'arsenic qui l'empêche d'être employé dans un système de réfrigération domestique.

Dans le but de s'affranchir de la présence de l'arsenic, les composés de la famille $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ ont été étudiés. Ces alliages présentent des valeurs de ΔS_M supérieures à celles des composés à l'arsenic. Par exemple, Le composé $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ a une T_C près de l'ambiante et sa variation isotherme d'entropie magnétique atteint près de $190 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 2 \text{ T}$) [51].

Les alliages d'Heusler Ni-Mn-Ga

La composition idéale des alliages d'Heusler est Ni_2MnGa . Cependant, la stœchiométrie réelle peut varier légèrement, et la température de transition peut être ajustée en influant sur les concentrations en nickel, manganèse et gallium.

L'effet magnétocalorique géant est observé autour de la température de Curie, par exemple, $\text{Ni}_{54.8}\text{Mn}_{20.2}\text{Ga}_{25.2}$ présente à 351 K une variation d'entropie magnétique de l'ordre de $121 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour un $\Delta H = 1.8 \text{ T}$ [52].

Les alliages Ni-Mn-Ga feraient de bons matériaux magnéto-refrigérants pour des systèmes fonctionnant entre 300 et 350 K [53]. Cependant les inconvénients liés aux transitions du premier ordre limitent l'utilisation de ces alliages : une hystérèse de l'ordre de 7 K, une largeur à mi-hauteur limitée, etc...

c. Les manganites

Durant les dernières vingt-cinq années passées, les matériaux de type pérovskite ont acquis une grande importance du fait de ses applications technologiques telles que : les piles à combustibles solides, électrolyte solide, appareils électromécaniques...etc. Cependant, Les manganites de type pérovskites à base de terres rares sont considérées comme une dernière famille de composés magnétocaloriques qu'il est intéressant de signaler. Ils sont connus depuis plus de cinquante ans mais dont les propriétés magnétocaloriques des manganites ne sont déterminées que depuis 1996. Dès lors, l'effet magnétocalorique de cette famille de

matériaux a été très largement étudié par de nombreux chercheurs à travers le monde. Les manganites ont pour formule générale $TR_{1-x}AT_xMnO_3$ avec TR (Terres Rares) = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y et AT (Alcalino-Terreux) = Sr, Ca, Ba, Pb, Na, K, Ag. La capacité de la structure pérovskite à se déformer explique cette très grande variété de composition et permet d'ajuster les facteurs intrinsèques du matériau tels que la température de Curie

I.7.4. Evaluation des matériaux magnétocaloriques

Comme déjà décrit dans la section des relations thermodynamiques, la variation maximale d'entropie magnétique ΔS_M et la variation de température adiabatique ΔT_{ad} sont deux critères importants pour juger les propriétés magnétocaloriques d'un matériau. Cependant, la comparaison indépendante de ΔS_M et ΔT_{ad} ne permet pas d'obtenir une estimation complète des performances magnétocaloriques des matériaux. Deux autres valeurs caractéristiques, prenant en compte à la fois ΔS_M et ΔT_{ad} , permettent d'évaluer plus précisément et de comparer les matériaux réfrigérants: la capacité de réfrigération (RC , Refrigerant Capacity) et le pouvoir de refroidissement relatif (RCP , Relative Cooling Power) [53, 54].

La **Figure I.25** représente une schématisation graphique de la capacité de réfrigération RC (a) et du pouvoir de refroidissement relatif RCP (b). La capacité de réfrigération RC est la quantité de chaleur qui peut être transmise pendant un cycle thermodynamique, prenant en compte la forme et la largeur du pic de $\Delta S_M(T)$. C'est un meilleur critère pour l'évaluation de l'intérêt technologique d'un matériau. En intégrant la courbe de variation d'entropie entre deux températures encadrant le maximum de la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ (généralement à des températures à ± 30 K de la température de transition), on obtient la capacité de réfrigération RC :

$$RC = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad I.29$$

Le pouvoir de refroidissement relatif (RCP) peut être évalué à partir de la variation d'entropie magnétique et la largeur à mi-hauteur de la variation d'entropie δT_{FWHM} . Il est donné par :

$$RCP = -\Delta S_M^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad I.30$$

La capacité de réfrigération RC et le pouvoir de refroidissement relatif RCP représentent la capacité de réfrigération au sens large, en général $RC = 3/4 RCP$ pour des réponses

magnétocaloriques classiques (**Figure I.25**). Plus les valeurs de RC et RCP sont élevées, plus le refroidissement magnétique est efficace et important.

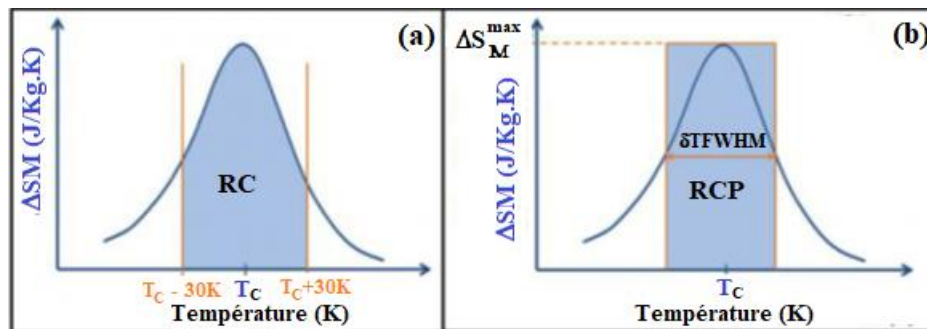


Figure I.26. Représentations graphiques de la capacité de réfrigération q et du pouvoir de refroidissement relatif RCP.

En résumé, le futur matériau magnétocalorique doit avoir un fort effet magnétocalorique, ce phénomène est proportionnel au moment magnétique, mais aussi à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température qui est plus grande pour une transition du premier ordre.

I.7 Conclusions

Les nombreuses recherches réalisées sur les manganites permettent de conclure que la plupart des composés étudiés de type pérovskite de formule $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ cristallisent dans des structures déformées orthorhombiques ou rhomboédriques. Ces distorsions cristallographiques peuvent être expliquées par la variation de rayon moyen des cations occupant le site A et par des phénomènes d'ordre électronique comme l'effet Jahn-Teller.

Les propriétés magnétiques de ces oxydes de manganites sont très sensibles à la déformation cristallographique et à la compétition entre deux types d'interactions entre les ions manganèses : l'interaction ferromagnétique du double échange et l'interaction antiferromagnétique de super-échange, selon les proportions d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans le matériau. Il existe aussi d'autres facteurs d'effets sur les propriétés des pérovskites telles que : la méthode de préparation, l'utilisation des différents types de précurseurs, la température, la durée de calcination et la différence de taille des éléments occupant les sites A et B...

D'après cette revue bibliographique, nous sommes intéressés à la famille des manganites dont la matrice de base est LaMnO_3 et qui présente des caractéristiques magnétique remarquables.

Dans le cadre de ce travail, nous allons procéder au dopage du Lanthane La par Sodium Na, Lithium Li, Potassium K et Plomb Pb dont l'objectif est d'ajuster la température de transition vers l'ambiante, et nous allons aussi travailler sur des composés de forme pastilles afin d'évaluer l'effet de la microstructure sur les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques.

Références

- [1] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze, *Solid State Commun.* 110 (1999) 611-614.
- [2] K. Lemański, P.J. Dereń, *J. Lumin.* 145 (2014) 661-664.
- [3] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, *physica.* 16 (1950) 337-349.
- [4] G.H. Jonker, *Physica.* 22 (1956) 707-722.
- [5] E.O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [6] D.T. Morelli, A.M. Mance, J.V. Mantese, A.L. Micheli, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 373-375.
- [7] J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar. *Adv. Phys.* 48 (1999) 167-293.
- [8] Y. Tokura, Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 1-23.
- [9] X. Yuan, Y. Liu, B. Huang, W. Chen, C. Wang, R. Zhang, L. Mei, *Mater. Sci. Eng. B.* 117 (2005) 93-97.
- [10] B.R. Judd, *Can. J. Phys.* 52 (1974) 999-1044.
- [11] H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 161 (1937) 220-235.
- [12] J.E. Gillott, *Eng. Geol.* 4 (1970) 133-153.
- [13] S. Ait Bouzid, A.C. Galca, M. Sajieddine, V. Kuncser, A.M. Rostas, N. Iacob, M. Enculescu, L. Amarande, A. Essoumhi, *J. Alloys Compd.* 839 (2020) 155546.
- [14] S.A. Bouzid, M. Sajieddine, O. Mounkachi, M. Mansori, A. Essoumhi, *J. Magn. Magn. Mater.* 537 (2021) 168194.
- [15] S. Ait Bouzid, M. Sajieddine, E.K. Hlil, O. Mounkachi, M. Mansori, A. Nassiri, A. Essoumhi, *Appl. Phys. A.* 128 (2022) 1-14.
- [16] S. Mahjoub, M. Baazaoui, R. M'nassri, H. Rahmouni, N.C. Boudjada, M. Oumezzine, *J. Alloys Compd.* 608 (2014) 191-196.
- [17] C. Zener, *Phys. Rev.* 81 (1951) 440.
- [18] H.A. Martinez-Rodriguez, K. Onyekachi, A. Concha-Balderrama, G. Herrera-Pérez, J.A. Matutes-Aquino, J.F. Jurado, M.H. Bocanegra-Bernal, V.H. Ramos-Sánchez, J.A. Duarte-Mollere, A. Reyes-Rojas, *J. Alloys Compd.* 816 (2020) 152668.

- [19] K.G. West, D.N.H. Nam, J.W. Lu, N.D. Bassim, Y.N. Picard, R.M. Stroud, S.A. Wolf, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 113915.
- [20] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 79 (1950) 350.
- [21] F. Keffer, T. Oguchi, *Phys. Rev.* 115 (1959) 1428.
- [22] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100 (1955) 564.
- [23] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, N.J.P.R. Menyuk, *Phys. Rev.* 124 (1961) 373.
- [24] H.A. Kramers, *Physica.* 1 (1934) 182-192.
- [25] N.S. Koc, S.P. Altintas, N. Mahamdioua, C. Terzioglu, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 471-476.
- [26] J. Fontcuberta, V. Laukhin, X. Obradors, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2607-2609.
- [27] E.O. Wollan, W.C. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [28] L. Sohncke, *Ann. Phys.* 249 (1881) 139-141.
- [29] A.J. Salkind, P. Israel, *J. Power Sources.* 136 (2004) 356-365.
- [30] P. Debye, *Ann. Phys.* 386 (1926) 1154-1160.
- [31] W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864-1870.
- [32] W.F. Giauque, D.P. MacDougall, *Phys. Rev.* 43 (1933) 768.
- [33] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, Z. Chen, *Int. J. Refrig.* 26 (2003) 622-636.
- [34] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673-3680.
- [35] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [36] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3299-3301.
- [37] K.J. Buschow, *Handbook of magnetic materials*, Elsevier. (2003).
- [38] C. Dupuis, *Doctoral dissertation, Université de Grenoble.* (2009).
- [39] N. Chowdhury, S. Bedanta, S. Sing, W. Kleemann, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 153907.
- [40] S.K.H. Khelifa, *Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes.* (2016).
- [41] R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T.V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal, C.N.R. Rao, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 3348.
- [42] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, V. I. Zverev, P.W. Egolf, *Int. J. Refrig.* 68 (2016) 177-186.
- [43] K. El Maalam, *université Mohammed V, Maroc*, (2016)
- [44] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479.
- [45] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *J. Magn. Magn. Mater.* 167 (1997) L179-L184.
- [46] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *J. Alloys Compd.* 260 (1997) 98-106.

- [47] N. T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K.H.J. Buschow, E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 172504.
- [48] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, *Nature*. 415 (2002) 150-152.
- [49] A.M. Tishin, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) 351-357.
- [50] E. Brück, O. Tegus, X. W. Li, F.R. De Boer, K.H.J. Buschow, *Phys. B: Condens. Matter.* 327 (2003) 431-437.
- [51] N.H. Dung, L. Zhang, Z.Q. Ou, E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 092511.
- [52] F. Albertini, A. Paoluzi, L. Pareti, M. Solzi, L. Righi, E. Villa, *J Appl. Phys.* 100 (2006) 023908.
- [53] K.A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, *Int. J. Refrig.* 31 (2008)945-961.
- [54] M. Balli, O. Sari, D. Fruchart, J. Forchelet, *EPJ Web Conf.* 29 (2012) 00005.

Chapitre II

Méthode de préparation et techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre présente dans une première partie la méthode de préparation des échantillons d'oxydes pérovskites. Tous nos composés ont été élaborés au sein de l'Equipe «Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués (EPCMA)» de la FP de Béni-Mellal. La synthèse des échantillons constitue l'une des étapes les plus intéressantes de notre travail de thèse. En effet, la formation de phases pures est la base de toute caractérisation chimique ou physique. La seconde partie est une description de l'ensemble des techniques de caractérisations des propriétés structurales, morphologiques, thermiques et magnétiques utilisées tout au long de ce travail, à savoir les magnétomètres, la diffraction des Rayons-X, la microscopie électronique à balayage/transmission, l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG-ATD, la résonance paramagnétique électronique, la spectrométrie photoélectronique X et la spectroscopie Mössbauer.

II.2. Synthèse des échantillons

II.2.1. Synthèse par flash combustion

Les échantillons pérovskite de composition nominale $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) ($y = 0; 0,1$) ont été synthétisés par la méthode de flash combustion selon la **Figure II. 1**, à partir des précurseurs sous forme de nitrates (comburant) de Sigma Aldrich de haute pureté. Ces matières premières en poudre ont été mélangées en proportion adéquate avec la glycine (la glycine joue le rôle du carburant dans la synthèse) et dissoutes dans 100 ml d'eau distillée. Chaque solution des précurseurs a été chauffée à une température de 100 °C avec une agitation magnétique continue sur une plaque chauffante, afin de diminuer et évaporer l'excès de molécules d'eau. Dans la deuxième étape de synthèse, chaque solution a été versée dans un creuset en alumine qui supporte des hautes températures. La combustion des poudres à différents rapports molaires a été effectuée à 250 °C, montrant ainsi une flamme avec dégagement de grandes quantités de gaz qui signifie le changement de phase et la formation de cendres constituées principalement de poudres d'oxydes plus fines selon une réaction exothermique très rapide. Ainsi, les produits obtenus ont été broyés dans un mortier en agate pour obtenir une répartition uniforme des précurseurs et afin de subir un traitement thermique de calcination à 1000°C pendant 2 h sous atmosphère d'air (**Figure II.2**). La calcination a

pour objectif de transformer un mélange de poudres en un produit de structure cristalline et de composition chimique bien définis à partir de la décomposition des nitrates résiduels et l'élimination des traces organiques. Pour cette raison, un traitement thermique des matériaux est utilisé pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du matériau et l'obtention d'un corps homogène assurant la formation de la phase pérovskite recherchée [1].

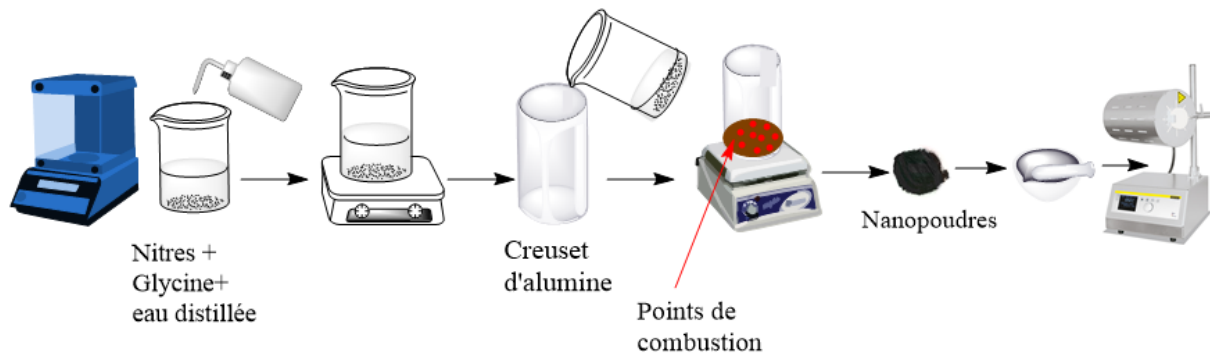


Figure II. 1: Les étapes de synthèse par flash combustion.

Généralement, la synthèse par flash combustion est parmi les principales techniques de génération de nanoparticules par voie chimique humide en utilisant différents types de carburants: la glycine, l'urée et l'acide citrique. Cependant, un changement du carburant utilisé dans la synthèse conduit à des changements significatifs dans la microstructure des poudres, et la porosité des poudres augmente lorsque la réaction de combustion produit un grand volume de gaz. Habituellement, la granulométrie est associée à la nature du carburant choisi dans la synthèse. Par rapport à l'urée et à l'acide citrique, l'utilisation de la glycine conduit à la formation de cristallites de taille moyenne très petite [2]. Cependant, le carburant joue aussi le rôle d'agent complexant ce qui a pour effet de favoriser l'homogénéité des cations en solution.

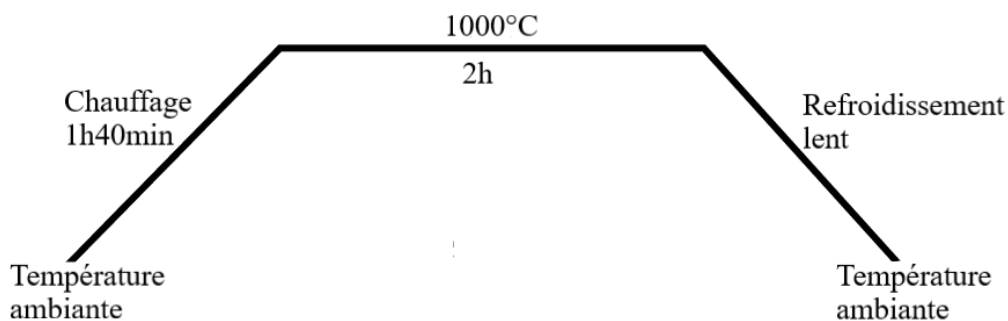


Figure. II. 2. Programme de température pour le traitement thermique (calcination).

Cette technique de synthèse est une méthode simple qui présente de nombreux avantages tels que: mélange homogène, bon contrôle de la stœchiométrie, grande pureté du produit et

une production de particules de petite taille et bien cristallisées dans un temps de traitement relativement court [2, 3]. Un autre avantage de cette technique est un gain de temps pour la production de poudre qui, de plus, nécessite peu d'énergie. Ainsi, la poudre obtenue est formée de fines nanoparticules.



Figure. II.3: Cinq échantillons élaborés de la famille pérovskite.

II.2.2. Préparation des pastilles pour les mesures électriques

Elaboration des pastilles

Les pastilles ont été préparées par voie classique en utilisant une pastilleuse de type MEGA KMG-30A (**Figure II. 4**). Après la calcination à 1000 °C du composé LaMnO_3 dopé au potassium $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0,1; 0,2$), les produits pérovskites obtenus sont préalablement pastillés sous forme de disques dans un moule en acier inoxydable de 9,9 mm de diamètre et 1,42 mm d'épaisseur, par pressage uniaxial sous 360 MPa durant 1 minute. Les pastilles ainsi formées sont soumises au traitement thermique de frittage à 1200 °C pendant 10 h avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°/min.

Les pastilles ont été ensuite caractérisées par PPMS, pour mesurer la résistivité et la magnéto-résistance de ce type des manganites. Cette partie de préparation de pastilles a été réalisée au laboratoire de magnétisme et de supraconductivité de l'institut national de physique des matériaux de Bucarest.



Figure II. 4. (a) Dispositif de pressage pour la formation des pastilles. (b) Photographie d'une pastille de la famille $La_{1-x}A_xMnO_3$.

II.3. Méthodes d'analyses

II.3.1. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG-ATD

Avant de réaliser toute mesure, les échantillons synthétisés ont subi un traitement thermique pour confirmer la formation de la phase pérovskite et déterminer la température de calcination optimale.

a. Analyse thermogravimétrique:

Cette analyse est une technique de mesure directe qui permet de suivre la variation de masse au cours du temps en fonction de la température d'un échantillon sous atmosphère contrôlée (argon, azote ou air). Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission des gazes ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple [4].

L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température et atmosphère contrôlées [5]. L'ATG est généralement associée à une analyse thermique différentielle effectuée simultanément. L'appareil utilisé dans notre étude est de type Labsys evo 1600 °C (**Figure II.5**) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10 °C/min.

b. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) est un système de mesure utilisé pour déterminer les températures correspondantes à des changements du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon donné et un matériau de référence inerte thermiquement en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée [4]. Cette différence est liée à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par le matériau étudié. On enregistre ainsi le flux de chaleur en fonction de la température. Ceci permet de révéler des pics de transformations endothermiques et exothermiques [5].

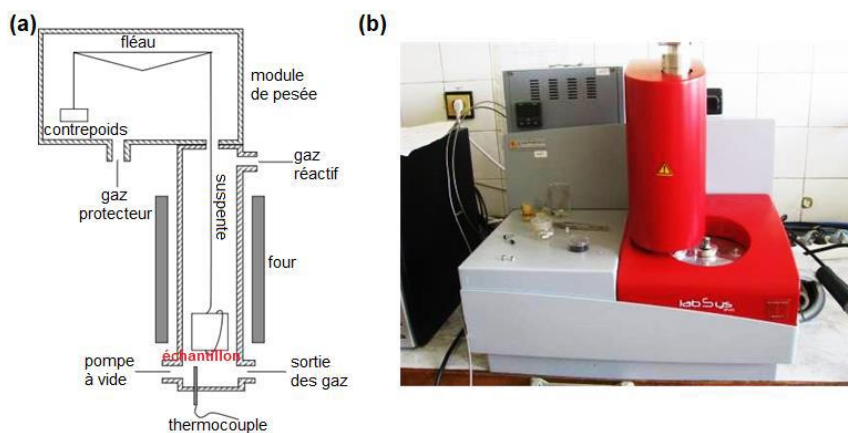


Figure II.5. (a) Représentation schématique d'un appareil ATD/ATG; (b) appareil LabSys eva 1600 °C.

II.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons x est une technique de caractérisation utilisée pour contrôler la pureté et identifier la nature et la structure cristalline des matériaux cristallisés à partir des ondes électromagnétiques qui interagissent avec les électrons contenus dans la matière lorsqu'ils la traversent, ou plus précisément avec le nuage électronique. De plus, cela provoque l'émission d'ondes électromagnétiques de même énergie par le nuage électronique [6]. L'appareil utilisé est un diffractomètre de type BRUKER-D8 Advance avec une géométrie en réflexion utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons. Cet appareil fonctionne à température ambiante. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur graphite arrière permet d'éliminer les radiations K_{β} du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Les longueurs d'ondes utilisées sont: $\lambda K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda K_{\alpha 2} = 1,5440 \text{ \AA}$.

Les échantillons sont généralement sous forme de poudre ou de pastille compactée. Chaque échantillon est placé sur un support plat (porte échantillon) présentant un creux en son centre. En outre, l'enregistrement des résultats est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$, ce qui signifie que l'échantillon est soumis à une rotation d'un angle θ par rapport au faisceau incident tandis que le détecteur tourne d'un angle 2θ (**Figure II. 6**).

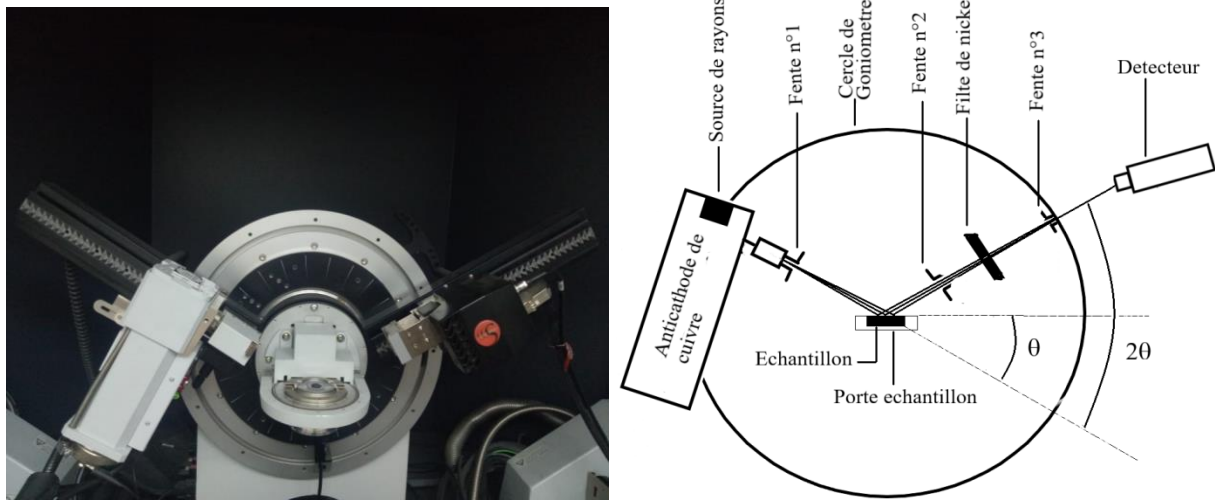


Figure II. 6. Schéma de principe d'un diffractomètre BRUCKER-D8 advance à configuration Bragg-Brentano.

L'irradiation d'un échantillon cristallin par un faisceau monochromatique de rayons X mène à une interaction rayonnement-matière dite de diffraction (**Figure II. 7**). La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg suivante:

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

Où λ est la longueur d'onde, n est l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance interatomique pour une famille de plan hkl et θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté par les plans cristallographiques (hkl) de l'échantillon.

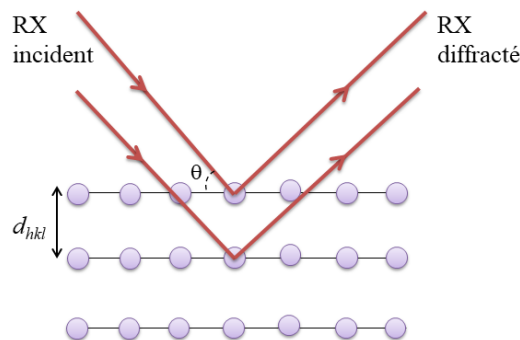


Figure II.7. Diffraction d'un faisceau de rayons X sur un matériau cristallin.

Irradier l'échantillon sur un intervalle θ suffisamment large mène à l'obtention d'un diffractogramme, comportant la série des pics de diffraction d'intensité relative à une position donnée, caractéristique d'une phase particulière. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en 2θ dans un domaine angulaire variant de 10° à 90° , avec un pas de 0.02° . Les diffractogrammes expérimentaux obtenus ont été comparés aux diagrammes de référence du fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pour son identification [7]. L'analyse des données obtenues est faite par le logiciel Expert HightScore. Ce logiciel nous a permis de déterminer la largeur à mi-hauteur et la position angulaire de chaque pic, et de calculer les paramètres cristallographiques des échantillons étudiés.

Détermination de la taille des cristallites

En effet, la taille des cristallites a été calculée en utilisant la relation de Debye-Scherrer et à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont parmi les caractéristiques des raies de diffraction, selon l'équation suivante:

$$D_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{II. 2}$$

Avec:

D_c : la taille moyenne des cristallites en (Å);

K : le facteur de forme sans dimension (ce facteur dépend de la forme du cristal $\approx 0,94$ pour les cristaux sphériques);

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident (1,5406 Å);

β : la largeur à mi-hauteur (en radians) du profil des pics corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction;

En outre, l'élargissement instrumental a été pris en compte lors du calcul de la largeur à mi-hauteur pour effectuer une analyse précise de la taille des cristallites selon l'équation

II. 3 pour un profile Gaussien [8]:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{expérimentale}}^2 - \beta_{\text{instrument}}^2} \quad \text{II. 3}$$

Où: $\beta_{\text{expérimentale}}$ désigne la largeur à mi-hauteur en radians du pic (hkl) à la position 2θ de l'échantillon et $\beta_{\text{instrument}}$ la largeur à mi-hauteur en radians du pic (hkl) à la position 2θ de la référence.

Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est la méthode d'analyse la plus utilisée en diffractométrie de rayons X sur poudre. En 1969, Rietveld [9] a introduit une procédure d'affinement à partir de données sur poudre lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. La procédure d'affinement minimise par la méthode des moindres carrés la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{II.4}$$

Où Y_i et Y_{ci} sont respectivement l'intensité observée et calculée, w_i est le poids associé à l'intensité Y_i . Lors de l'affinement par moindres carrés, w_i est pris égal à $\frac{1}{y_{ci}}$.

A partir d'un modèle structural, chaque contribution Y_{ci} est le nombre de coups calculé au pas i et défini par:

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} Lp_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T \quad \text{II.5}$$

Où l : indice de sommation sur les différentes phases en présence ;

k : indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ;

S_l : facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées ;

m_{lk} : facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion ;

Lp_{lk} : facteur de polarisation (et de Lorentz) ;

O_{lk} : facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle ;

F_{lk} : facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique) ;

T : facteur d'absorption ;

Ω_{ilk} : fonction de profil expérimental décrivant les pics ;

La minimisation de la fonction M permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, ainsi que les paramètres de déplacements associés. Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'accord, qui déterminent la qualité du traitement :

Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad \text{II. 6}$$

Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad \text{II. 7}$$

Le résidu de Bragg :

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |I_{obs\ i} - I_{calc\ i}|}{\sum_i I_{obs\ i}} \quad \text{II. 8}$$

Où $I_{obs\ i}$ est l'intensité intégrée observée de la $i^{\text{ème}}$ réflexion. Elle s'écrit:

$$I_{obs\ i} = \sum_k I_{calc\ i} \Omega_{ik} \frac{y_{obs\ k} - y_{b\ k}}{y_{calc\ k} - y_{b\ k}} \quad \text{II. 9}$$

On utilise parfois R -structure facteur défini par:

$$R_F = \frac{\sum_i |\sqrt{I_{obs\ i}} - \sqrt{I_{calc\ i}}|}{\sum_i \sqrt{I_{obs\ i}}} \quad \text{II. 10}$$

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques:

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs\ i})^2}} \quad \text{II. 11}$$

Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 ou g.o.f (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 = \frac{M}{N - P + C} \quad \text{II. 12}$$

Avec $N - P + C$ est le nombre de degré de liberté ;

N est le nombre d'observations indépendantes ;

P est le nombre de paramètres ajustés ;

C est le nombre de contraintes entre ces paramètres ;

M est la fonction à minimiser ;

Cette méthode permet d'affiner, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction de rayons X sur poudre, la structure cristallographique des composés, connaissant approximativement les paramètres de maille et le modèle structural du composé étudié.

Dans le cadre de ce travail, nous utiliserons le programme développé par J. Rodriguez-Carvajal [10] appelé FULLPROF. Ce programme utilise tous les concepts décrits plus haut.

II.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle très sélective, est couramment utilisée, pour l'investigation des niveaux d'énergie des vibrations moléculaires (une vibration moléculaire ou un mode de vibration correspond à un mouvement périodique, de fréquence ν , de chacun des atomes constitutifs de la molécule) [11]. Une étude par spectroscopie infrarouge consiste donc à déterminer les modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, pour vérifier la présence de composés organiques et identifier la nature de ces composés. Le principe de la spectrométrie infrarouge (IR) se base sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec le matériau analysé pour mesurer la quantité de lumière absorbée par ce matériau à différentes fréquences (longueur d'onde). Lorsqu'un faisceau de radiation monochromatique de fréquence ν traverse une substance, les molécules constituant cette substance peuvent absorber partiellement et sélectivement une quantité du rayonnement avec un nombre d'onde allant de 4000 jusqu'à 400 cm^{-1} . De ce fait, l'énergie du rayonnement IR incident se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence (les radiations transmises se transforment en un signal électrique au niveau du détecteur et génèrent un spectre d'absorption infrarouge) [12].

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer, Version 10.5.1.

II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique performante qui permet d'obtenir une description morphologique de la surface des matériaux présentée par des images numériques. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des électrons avec l'échantillon. Les électrons arrivent alors sur l'échantillon avec une certaine énergie, le choc avec les électrons du matériau conduit à la réémission de plusieurs types de rayonnement. Les atomes du matériau excité émettent des électrons secondaires [13] qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal pour la réalisation des images. L'appareil utilisé est un GeminiSEM 500 Carl Zeiss à haute résolution. Il est

associé à une technique EDX (spectroscopie X à dispersion d'énergie) de type Bruker QUANTAX 200 (équipé d'une résolution d'énergie du détecteur <129 eV), qui permet de déterminer l'homogénéité et la composition élémentaire quantitative du solide. Les observations sont réalisées sous une tension d'accélération des électrons arrachés de 25 KV. Les observations ont été faites sous azote pour avoir une haute résolution des images.

Les poudres ont été collées sur du scotch de carbone à double-faces. Dans le cas d'un échantillon isolant, une métallisation de la surface est nécessaire pour le rendre conducteur, généralement l'or et le carbone sont les plus utilisés [14], [15]. **Figure II. 8** présente un dispositif du MEB utilisé dans la caractérisation de nos échantillons.



Figure II. 8. Dispositif MEB de type GeminiSEM 500 Carl Zeiss à haute résolution.

II.3.5. Analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution

La Microscopie Électronique à Transmission (MET) est une technique qui permet l'analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon pour donner une représentation dans l'espace direct (mode image) ou dans l'espace réciproque (mode diffraction). Les échantillons étudiés doivent donc être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons. Ainsi, le microscope est constitué d'un système de lentilles électromagnétiques qui permettent de condenser et focaliser les électrons émis par la source qui est un canon à électrons. Un faisceau d'électrons de très haute énergie (60-300 keV) est focalisé par les lentilles électromagnétiques sur un échantillon d'épaisseur très faible. Il traverse l'échantillon pour

être ensuite refocalisé, magnifié et détecté par un écran fluorescent pour que l'information qu'il contient soit éventuellement transformée en image [16] [17]. Pour ce travail, les analyses MET ont été réalisées avec un appareil JEOL 2100. Par ailleurs, la préparation de l'expérience consiste à disperser la poudre dans l'éthanol, puis déposer une goutte de la solution contenant l'échantillon dispersé sur une grille de cuivre avec une fine couche de carbone de 5 nm d'épaisseur. La taille de la goutte suspendue à la grille est réduite par aspiration jusqu'à obtenir une très fine couche (**Figure II. 9**).

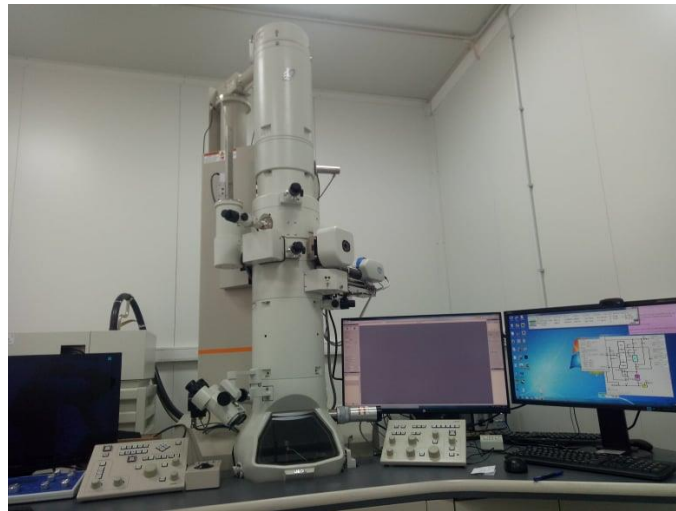


Figure II. 9. Microscope électronique en transmission utilisé dans nos travaux : JEOL 2100 F.

II.3.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique très utilisée dans la physique des surfaces, car elle est sensible aux éléments chimiques présents dans l'échantillon et elle permet d'avoir une analyse élémentaire de la structure électronique. La spectroscopie de photoélectrons est basée sur le principe de l'effet photoélectrique. En irradiant un matériau par une source à Rayons X, les électrons de cœur peuvent être éjectés de l'atome et traversés le matériau. La mesure de l'énergie cinétique (qui est la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron) des photoélectrons émis permet de déduire l'énergie de liaison de l'électron avant la photoémission. Cette énergie est caractéristique des niveaux d'énergie des couches électroniques des éléments. Une mesure de l'énergie cinétique du photoélectron peut renseigner sur son état électronique dans la matière. Lorsqu'on fait des mesures de XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 10 eV à 2000 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'électrons appartenant à des niveaux de cœur de l'atome. Dans notre étude, nous avons utilisé un spectromètre SPECS XPS, avec un analyseur PHOIBOS 150 (**Figure II.10**). La source

monochromatique utilisée est une anode Aluminium, émet un rayonnement $K\alpha$ de 1486.7 eV. Les acquisitions ont été faites avec une énergie de passage de 20 eV pour chaque domaine spectral d'intérêt et de 50 eV pour le spectre étendu.

L'énergie de liaison d'un électron émis peut être déterminée avec l'équation de la conservation de l'énergie :

$$E = E_{ph} - (E_{cin} + \emptyset) \quad \text{II.13}$$

Avec :

E : énergie de liaison ;

E_{ph} : énergie des photons ;

E_{cin} : énergie cinétique de l'électron ;

\emptyset : fonction de travail qui dépend à la fois du matériau et du spectromètre ;

(a)



(b)



Figure II.10. Dispositif XPS (a) et le porte échantillon (b) utilisés pour l'analyse des échantillons.

Les énergies de liaisons des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison, interprétées en termes de changements d'état électronique, de nature des liaisons chimiques, de variations de degrés d'oxydation. Afin de compter le nombre d'électrons pendant l'acquisition d'un spectre avec une erreur minimale, les détecteurs XPS doivent opérer sous ultravide.

II.3.7. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) indique la propriété de certains électrons à absorber, puis réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique externe. Cette propriété présente dans les espèces chimiques radicalaires paramagnétiques ainsi que dans les composés des métaux de transition qui sont caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs électrons célibataires (ou électrons non appariés).

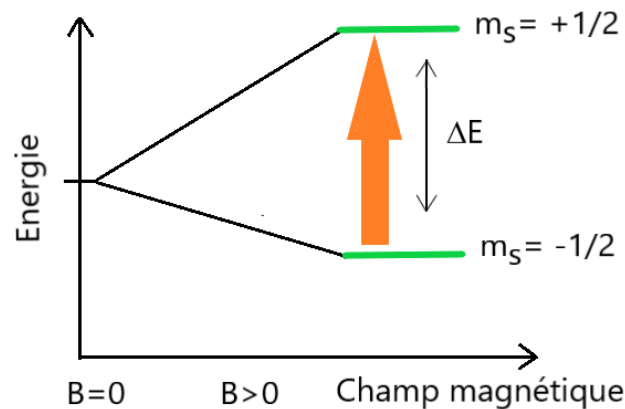


Figure. II. 11. Dégénérescence d'états de spin électronique en présence d'un champ magnétique externe.

Le principe de la RPE est présenté sur la **Figure. II.11**. Il est basé sur l'effet Zeeman, un ion paramagnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire pour lequel un spin $S = 1/2$, l'application d'un champ magnétique externe donne lieu à deux états, correspondant aux valeurs du spin $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$. Le principe consiste à induire une transition entre ces deux niveaux à l'aide d'une onde hyperfréquence (les hyperfréquences représentent des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre du centimètre). L'énergie de transition correspondant au passage $m_s = -1/2$ à $m_s = +1/2$ s'écrit sous la forme [18] :

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H \quad \text{II. 14}$$

Avec:

ΔE : la différence d'énergie entre les niveaux dégénérés ;

h : la constante de Planck ($h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$ J.S) ;

ν : la fréquence du champ micro-onde ;

g : le facteur de Landé ;

μ_B : le magnéton de Bohr ;

H : la valeur du champ magnétique ;

Les mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) à différentes températures des échantillons ont été effectuées avec un Bruker EMX premium X équipé d'un résonateur X-SHQ 4119HS-W1 en bande X avec une fréquence micro-ondes de 9.45 GHz. Pour le refroidissement, un cryostat à azote liquide ER 4131VT de Bruker a été utilisé. Les spectres ont été enregistrés entre 115 et 330 K. Le dispositif RPE utilisé est schématisé sur la **Figure. II. 12.**

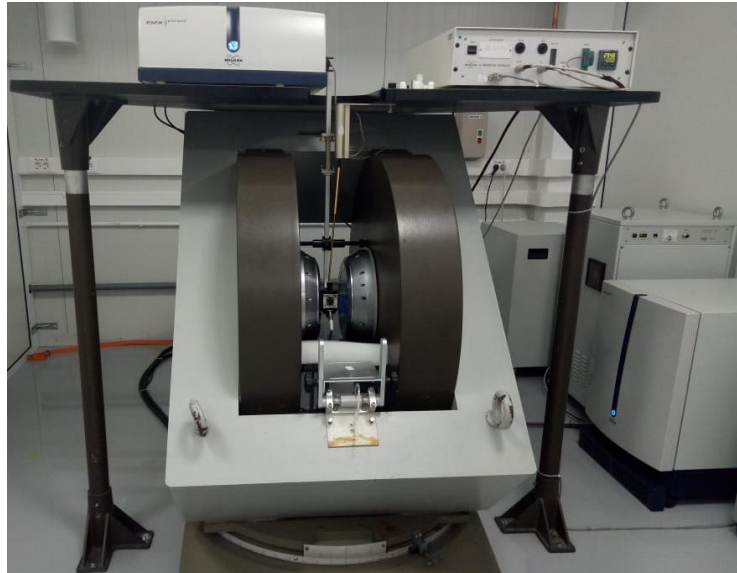


Figure. II. 12. Dispositif RPE de type Bruker EMX premium X.

II.3.8. Mesures électriques : résistivité et magnétorésistance

Les échantillons à analyser sont taillés en forme parallélépipédique pour les mesures de la résistivité et la résistance, en utilisant la technique de mesure en quatre points, décrite dans la **Figure. II. 13.** Nous avons envoyé un courant électrique fixe à l'échantillon (les contacts 3-4) et nous avons mesuré la tension entre deux contacts collés sur la surface de l'échantillon (contacts 1-2). La résistivité a été calculée selon la loi d'ohm :

$$\rho = \frac{S_{sec} * U_{1-2}}{d_{1-2} * I_{3-4}} \quad \text{II. 15}$$

Avec :

ρ : La résistivité ;

S_{sec} : La surface de la section de l'échantillon ;

U_{1-2} : La tension entre les contacts 1 et 2 ;

d_{1-2} : La distance entre les contacts 1 et 2 ;

I_{3-4} : L'intensité sur la voie de courant ;

Pour les mesures de la magnétorésistance, la variation de la résistance a été mesurée en fonction du champ magnétique (H) et de la température (T), en utilisant un système de mesure des propriétés physiques PPMS (Physical Properties Measurement System) de Quantum Design (**Figure II. 13**).

La magnétorésistance (MR) est généralement définie comme la variation de la résistance électrique d'un matériau à l'application d'un champ magnétique H . cette dernière est exprimée par l'équation suivante :

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_H}{R_0} \quad \text{II. 16}$$

Où R_0 et R_H représentent les résistances à une température donnée en champ nul et en présence d'un champ magnétique H respectivement.

De nos jours, MR est largement étudiée et mise en application dans le domaine des technologies liées à l'information qui a été découvert en 1857 par William Thomson [19]. Les recherches scientifiques récentes ont permis de découvrir différents types de magnétorésistance: la magnétorésistance géante de multicouches métalliques, la magnétorésistance à effet tunnel et **la magnétorésistance colossale essentiellement des oxydes de manganèse de type pérovskite**.

La résistivité et la résistance ont été mesurées en fonction du champ magnétique et de la température en utilisant un système de mesure PPMS. Il contient un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice (0-9T) et couplé à un système de mesures automatisées. Pour les mesures standards, il est possible d'atteindre 1.8 K par pompage sur le bain d'hélium. Le module de contrôle permet de stabiliser la température, de changer le champ magnétique et de faire les mesures requises dictées par l'ordinateur. Le gros avantage de ce système réside dans sa versatilité, qui permet à l'utilisateur d'effectuer alternativement des mesures de transport électrique, de transport thermique, de chaleur spécifique, de susceptibilité magnétique ou encore de constant diélectrique grâce à des porte-échantillons spécifiques.

Le porte-échantillon utilisé pour mesurer la résistivité est en laiton (**Figure. II.14 (a)**). Il comporte au centre une plateforme en alumine très fine d'environ 9 mm² de surface reliée par 8 fils (deux fils de chaque côté). Ce porte-échantillon possède trois éléments de thermométrie : un thermomètre, un chauffage sur la plateforme et un thermomètre sur le corps de porte-échantillon.



Figure II.13. Dispositif PPMS.

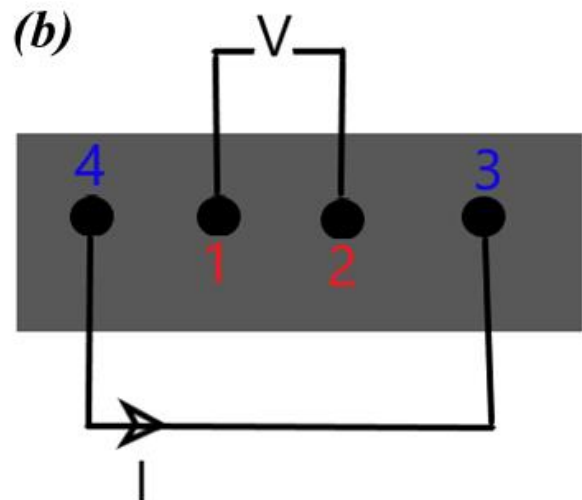
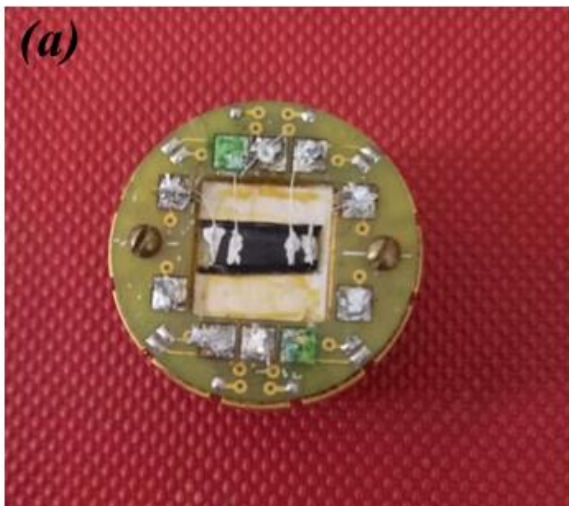


Figure. II.14. Echantillon parallélépipédique pour la mesure de la résistivité en quatre points.

II.3.9. Spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une spectroscopie de résonance gamma nucléaire, non destructive. Cette technique s'applique uniquement aux matériaux solides, et ne peut pas être applicable à des liquides et des gaz. Elle permet de caractériser l'état d'oxydation du fer dans des matériaux. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre Mössbauer est basé sur l'émission d'une énergie de photons gamma γ issues de la désintégration radioactive d'une source de ^{57}Co , en faisant vibrer la source de façon à couvrir une gamme d'énergie dans laquelle les échantillons de ^{57}Fe absorbent dans l'état fondamental, le noyau absorbant ^{57}Fe

est alors excité (**Figure II. 15**). Le spectre résultant sera caractéristique de l'environnement du noyau de fer.

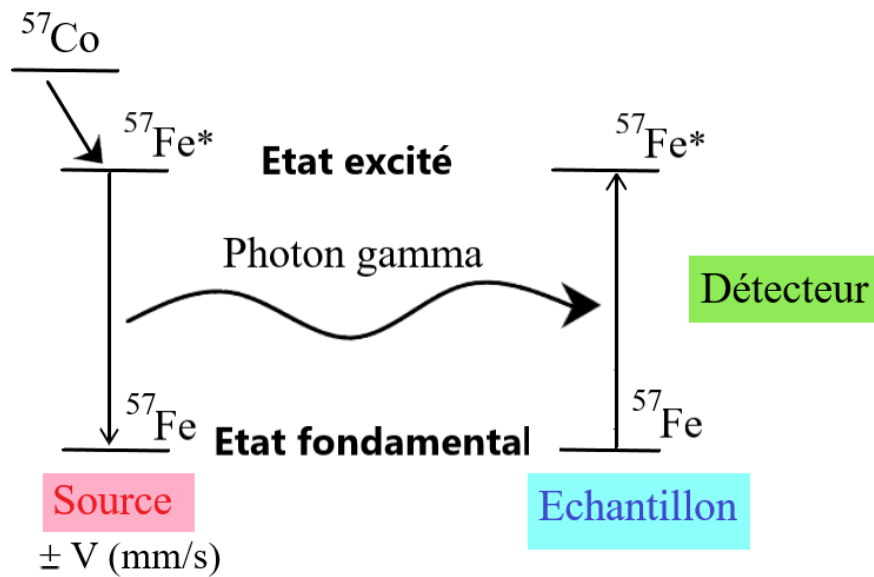


Figure II. 15. principe de la spectrométrie Mössbauer pour l'isotope ^{57}Fe .

Dans la matière, le noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, aboutissant à des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations appelées interactions hyperfines sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et peuvent être déterminées par spectrométrie Mössbauer. L'investigation des niveaux d'énergie du noyau Mössbauer adsorbant nécessite de modifier l'énergie E_γ des photons émis par l'émetteur (source radioactive contenant l'isotope Mössbauer dans un état excité). La variation d'énergie est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative v par rapport à l'absorbant. Par effet Doppler (il est le décalage de fréquence d'une onde mécanique, électromagnétique ou d'une autre nature observé entre les mesures à l'émission et à la réception, lorsque la distance entre l'émetteur et le récepteur varie au cours du temps) du premier ordre, le changement d'énergie du photon est $\Delta E = (v/c)E_\gamma$ [20].

Les facteurs les plus importants que l'on puisse obtenir sont : (1) le déplacement isométrique δ ou déplacement chimique (en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome, son état de spin nucléaire et la nature de liaison chimique. Pour le fer, les domaines correspondants aux différents états d'oxydation sont résumés dans la **Figure II.16**. (2) l'éclatement quadripolaire ΔE_Q (en mm/s) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes et (3) le champ hyperfin (en Tesla) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique [21].

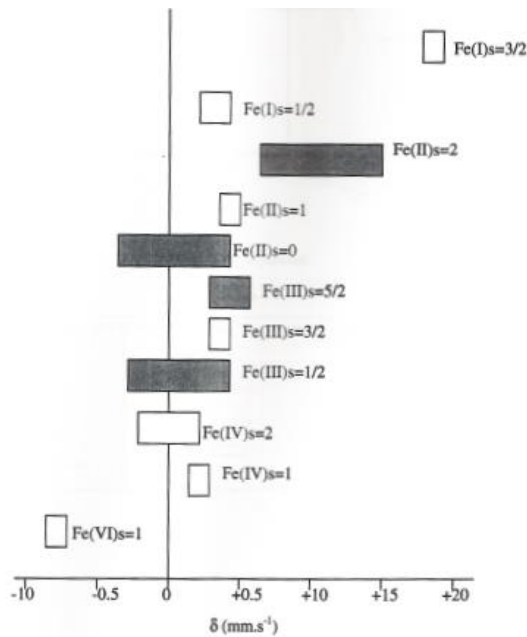


Figure II.16. Domaines de déplacements isomériques en fonction de l'état d'oxydation du Fer.

II.3.10. Mesure des propriétés magnétiques

Généralement, Chaque composé expose un caractère spécifique en présence d'un champ magnétique (H). Selon la valeur et l'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ appliqué, on peut différencier entre les comportements diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique. Pour caractériser une substance d'un point de vue magnétique, on mesure son aimantation (M) en fonction de la température sous un champ magnétique constant ou en fonction du champ appliqué à une température (T) constante. Pour effectuer ces mesures, un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de Quantum Design a été utilisé. Ce dernier est équipé d'un cryostat à bain d'hélium, permettant d'effectuer des mesures allant jusqu'à 2 K, et un four qui permet les mesures à des températures plus de 300 K. L'ensemble est piloté par un ordinateur.

Le principe de la mesure est basé sur la détection du flux magnétique déterminé par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les deux bobines supraconductrices de mesure à une température donnée (les bobines supraconductrices créent le champ magnétique). Ce magnétomètre fonctionne sur la base de la mesure par extraction. Lorsque l'échantillon est déplacé à travers les bobines, l'aimantation de l'échantillon induit un courant électrique dans les bobines de détection. Comme les bobines, les fils de connexion et la boucle SQUID forment un circuit supraconducteur fermé,

ce courant n'est pas atténué, et tout changement de flux magnétique produit un changement proportionnel du courant persistant dans le circuit de détection. Par conséquent, en déplaçant l'échantillon de part et d'autre des bobines de détection, on réalise une intégration du flux magnétique. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal au SQUID. Celui-ci est le système de détection de champ magnétique le plus sensible qui existe et est un convertisseur courant-tension extrêmement précis (**Figure II. 17**). L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon [22].

Les mesures magnétiques présentées dans le troisième et quatrième chapitres ont été effectuées entre 40 K et 310 K pour la série de $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ et entre 10 et 350 K pour la série de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ à l'Institut National de Physique des Matériaux de Bucarest, et entre 5 K et 330 K pour la série de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (A= Na, Li) à l'Institut de Néel, Grenoble-France.



Figure II.17. Dispositif SQUID pour les mesures magnétiques.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons expliqué le processus de préparation des poudres et des pastilles, ainsi que les principales techniques de caractérisation expérimentale utilisées tout au long de l'étude des matériaux synthésés. Ceci a pour but d'élaborer et caractériser des séries d'échantillons de structure pérovskite, tout en introduisant des substitutions dans le site A et/ou B dans les manganites à base de lanthane. Pour avoir une étude complète sur les

matériaux synthétisés, différents dispositifs expérimentaux ont été utilisés notamment, ATD-ATG, DRX, MEB, MET, IRTF, RPE, MR et SQUID.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons les résultats obtenus.

Références

- [1] R. M'Nassri, Doctoral dissertation, Université de Grenoble (2013).
- [2] E.A.C.Miranda, J.F.M. Carvajal, O.J.R. Baena, Mater. Res. 18 (2015) 1038-1043.
- [3] M. Bougueroua, Doctoral dissertation, Faculté de Chimie. (2017).
- [4] K. Ouzaouit, Université du Sud Toulon Var. (2007).
- [5] Y. Regaieg, M. Koubaa, W.C. Koubaa, A. Cheikhrouhou, L. Sicard, S. Ammar-Merah, F. Herbst, Mater. Chem. Phys.132 (2012) 839-845.
- [6] C. Dupuis, Doctoral dissertation, Université de Grenoble. (2009).
- [7] B. Bakiz, Doctoral dissertation, Université du Sud Toulon Var. (2010)
- [8] K.D. Rogers, P. Daniels, Biomaterials, 23 (2002) 2577-2585.
- [9] H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. 22 (1967) 151-152.
- [10] J.A. Alonso, J. Amador, J. L. Martinez, I. Rasines, J. Rodriguez-Carvajal, R. Saez-Puche,, Solid State Commun. 76 (1990) 467-474.
- [11] L. Servant, G. Le Bourdon, T. Buffeteau, Photoniques. 53 (2011) 68-73.
- [12] F. Issaoui, Doctoral dissertation, Grenoble. (2012)
- [13] M. El Amrani, Doctoral dissertation, Tours. (2014)
- [14] J. Philibert, Rev. Phys. Appl,3 (1968) 343-350.
- [15] R. C. H. Cik, C.T. Foo, A.F.O. Nor, Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) Facility in BTI. (2015).
- [16] D. Kharkhan, Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes (Doctoral dissertation, Université de Lorraine). (2019).
- [17] J.G. Mattei, Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier, Toulouse. (2012).
- [18] P. Thomet, A. Rassat, P. Servoz-Gavin, H. de Choudens, Centre d'Etudes Nucleaires. Grenoble,(France). (1967)
- [19] A. Biswas, S. Chandra, M.H. Phan, H. Srikanth, J. Alloys Compd. 545, (2012) 157-161.
- [20] B. Maunit, Etude de l'ablation-ionisation résonante des oxydes de fer: spéciation et analyse in situ: application à l'étude des interactions biologiques en présence ou non d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (Doctoral dissertation, Université Paul

Verlaine-Metz). (1996).

[21] J.P. Eymery, P. Moine, *J. physique, Lett.* 39 (1978) 23-28.

[22] C. Mayer, *Nouveaux matériaux magnéto-caloriques à base de terres rares pour la réfrigération magnétique* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I). (2011).

Chapitre III :

Effet de la substitution du lanthane par un élément monovalent (Li^+ , Na^+ , K^+) sur les propriétés structurale et magnétocaloriques de $\text{La}_{0.8-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$

III.1. Introduction

Les oxydes pérovskites de valence mixtes et de formule générale $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (La = élément des terres rares et A = métaux monovalents / métaux alcalino-terreux divalents) ont attiré une attention particulière grâce aux propriétés physiques intéressantes telles que la magnétorésistance colossale (MRC), une grande résistivité électrique, de fortes interactions spin-orbite et une bonne efficacité énergétique [1,2]. Ces caractéristiques physiques dépendent de la température, du champ magnétique, du rayon ionique moyen des sites La et A, du niveau de dopage ainsi que de la nature de l'élément dopant. En revanche, les études sur les manganites dopés aux ions alcalins monovalents sont restreintes. Cependant, parmi les différents manganites monovalents dopés aux ions de métaux alcalins, celui substitué par Li, Na ou K est significatif en raison de leur magnétorésistance (MR) plus élevée à la température de transition ferromagnétique-paramagnétique [3,4]. En effet, en raison de la différence évidente des états de valence entre La ($3+$) et l'élément monovalent (Li, Na et K) ($1+$), un faible niveau de dopage de Li^+ , Na^+ ou K^+ peut influencer le rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, qui est censé affecter le mécanisme de double échange et donc les propriétés de magnéto-transport d'une manière différente que celles des manganites dopés aux ions divalents [5,6]. Diverses études suggèrent qu'en substituant La par des ions divalents, la température de Curie et la magnétorésistance des matériaux obtenus peuvent être améliorés en convertissant 30 % de Mn^{3+} en Mn^{4+} [7]. Le mécanisme du ferromagnétisme et de la MRC dans ce type de pérovskites a été clarifié dans le cadre de l'interaction ferromagnétique à double échange (DE) basée sur le couplage magnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} résultant du mouvement d'électrons e_g entre deux orbitales d partiellement remplies en dopant les sites des ions Mn par d'autres éléments de transition [8]. Les propriétés structurales, magnétiques et MCE dépendent de la concentration en Mn^{3+} - Mn^{4+} , de la nature du dopant et de l'impact de la température de calcination [9–11].

En revanche, des recherches antérieures ont établi que la substitution par le Fer (Fe) dans des manganites tels que $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{Nd}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ détruit l'état métallique ferromagnétique et diminue la température de Curie en raison de la présence de la compétition entre les interactions antiferromagnétiques

(AFM) $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ avec l'interaction à double échange ferromagnétique (FM) $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ [12–15].

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la substitution de La par des cations monovalents (Li, Na, K) sur les propriétés magnétocaloriques des manganites obtenus par flash combustion, et de fournir une analyse comparative entre LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$), considérant que la substitution de La avec Li, Na ou K augmente la température de Curie, et modifie les propriétés électroniques de ces matériaux. Une forte relation entre la température de transition magnétique et la différence de rayon ionique a été clairement déterminée dans cette étude.

III.2. Elaboration des échantillons

Les composés LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Li, Na, K}$) ($x = 0,1, 0,2$) (ci-après dénommés comme indiqué dans le **Tableau III. 1**) ont été synthétisés en utilisant la méthode de flash combustion décrite au **chapitre II**. Les précurseurs utilisés pour la préparation de ces matériaux sont présentés dans le **Tableau III. 2**.

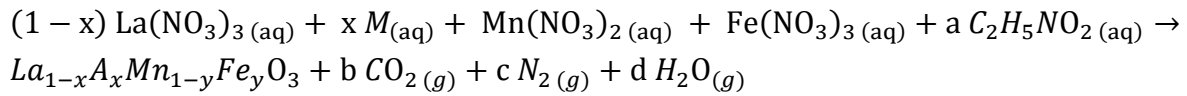
Tableau III.1. Les échantillons synthétisés et leurs dénominations.

Echantillons	Dénomination
LaMnO_3	LM
$\text{La}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{MnO}_3$	LL91M
$\text{La}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{MnO}_3$	LL82M
$\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$	LN91M
$\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$	LN82M
$\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$	LK91M
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$	LK82M

Tableau III. 2. Les différents précurseurs utilisés pour la synthèse des échantillons.

Produits	Pureté (%)	Producteur
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,99	Sigma Aldrich
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	≥ 97	
$\text{K}(\text{NO}_3)$	≥ 99	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	≥ 99	
NaNO_3	≥ 99	
LiNO_3	99,99	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,95$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	≥ 99	

La formation partielle de la phase désirée peut être obtenue selon la réaction suivante :



$\text{M}(\text{aq}) = \text{K}(\text{NO}_3) (\text{aq}); \text{Li}(\text{NO}_3) (\text{aq}); \text{Na}(\text{NO}_3) (\text{aq})$ and $\text{A} = \text{K}; \text{Li}; \text{Na}$

Avec : $x = 0; 0,1; 0,2$ et $y = 0; 0,1$

III.3. Caractérisation thermique, Structurale, Morphologique et magnétique

III.3.1. Traitement thermique par ATG-ATD

Le comportement thermique des produits bruts issu de la synthèse de $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ est présenté dans la **Figure III.1**. La courbe d'ATG-ATD montre une perte de masse totale d'environ 20,7 %. Selon la courbe de la dérivée de masse, la réaction de combustion semble être divisée en trois étapes. Ainsi, la première perte de masse de 3,5 % a été observée au-dessous de 100 °C qui peut être attribuée à l'évaporation des molécules d'eau. La seconde perte de masse de 11,3 % a été obtenue dans une plage de température comprise entre 100 °C et 500 °C, et correspond aux processus de décomposition des nitrates et d'évacuation des produits gazeux. La dernière perte de masse de 5,9 % a été observée dans la plage de température comprise entre 500 °C et 600 °C, ce qui est attribué à l'évaporation des derniers résidus de nitrate.

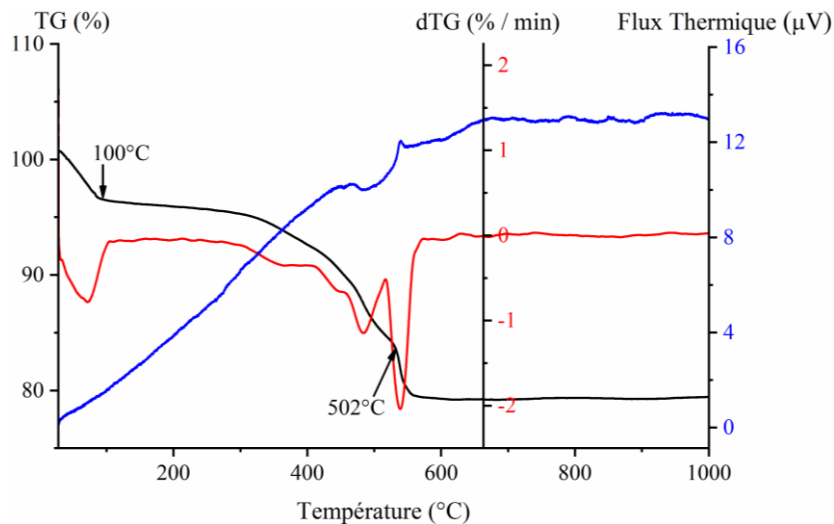


Figure III.1: La courbe d'ATG-ATD du composé $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ sous air, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

En raison de l'utilisation de la glycine comme carburant, un large pic de dTG s'est formé à 570 °C qui correspond à la libération de CO₂ et de N₂ comme indiqué dans la réaction de la synthèse, avec une combustion totale des précurseurs. Après 600 °C, la courbe de TG est stable, par conséquent, aucune perte de masse supplémentaire n'est détectée. Des comportements similaires dans l'analyse ATG-ATD ont été observés pour les produits synthétisés de LaMnO₃, La_{1-x}Li_xMnO₃, La_{1-x}Na_xMnO₃ et La_{0,8}K_{0,2}MnO₃ avec (x = 0,1 ; 0,2). En conséquence, tous les échantillons ont été calcinés à 1000 °C.

III.3.2. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

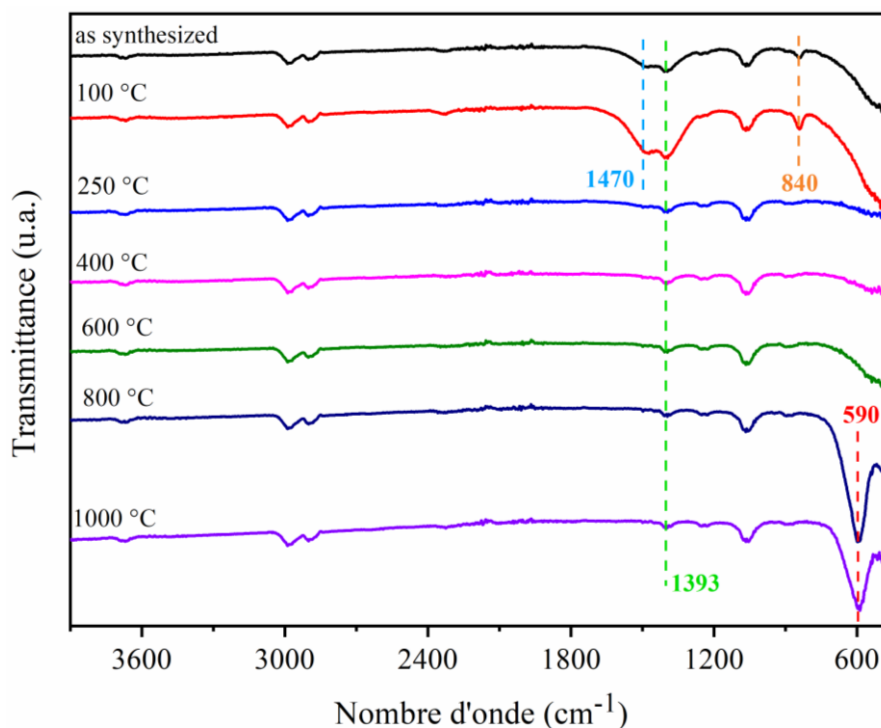


Figure III.2: Les spectres infrarouges de LaMnO₃ à différentes températures.

L'analyse FT-IR de l'échantillon non dopé LaMnO₃ calciné à différentes températures dans une plage de 100 à 1000 °C a été présentée sur la **Figure III. 2**. La présence de l'eau dans LaMnO₃ a été confirmée par une petite bande de O–H observée à 3673 cm⁻¹ pour les différentes températures [16]. En élevant la température de calcination, on constate la disparition des bandes d'absorption situées à 840 cm⁻¹ et 1470 cm⁻¹, qui correspondent aux liaisons vibratoires de C–O [17,18] qui sont associées au dégagement de CO₂ en raison de la réaction de combustion. Une chute brutale de la largeur du pic de la bande localisée à 1393 cm⁻¹ a été observée après 250 °C est dû à la présence de la liaison N–O des anions NO₃⁻ provenant des matières premières. Ce processus de la bande typique de N–O confirme

que les ions NO_3^- s'engagent dans la réaction de combustion [17,19]. A partir de 800 °C, une bande importante attribuée aux vibrations d'étirement de Mn–O–Mn apparaît à 590 cm^{-1} qui est caractéristique de la formation de la phase pérovskite $LaMnO_3$ [19–21]. Ce résultat de FT-IR est complémentaire et concorde avec celui obtenu par l'analyse ATD-ATG.

III.3.3. Etude Structurale des composés $La_{1-x}A_xMnO_3$

Pour confirmer la phase cristalline des nanomatériaux, une analyse de Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre a été effectuée sur les échantillons de $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A= Li, Na, K) à l'aide du diffractomètre D8 Advance de type Bruker équipé d'une anticathode (source de rayonnement) de Cu ($K_{a1}=1,5406$, $K_{a2}=1,5444\text{Å}$) et d'un monochromateur arrière en graphite. L'enregistrement des diagrammes des RX a été réalisé à la température ambiante dans un domaine angulaire variant de 10 ° à 80 ° en 2θ avec un pas de 0,02 °. La **Figure III.3** présente les diffractogrammes enregistrés des poudres de $La_{0,8-x}A_xMnO_3$ préparées à 1000 °C et dopés avec différentes concentrations de Lithium, Sodium et Potassium. Ces diffractogrammes obtenus montrent des raies fines et intenses des manganites.

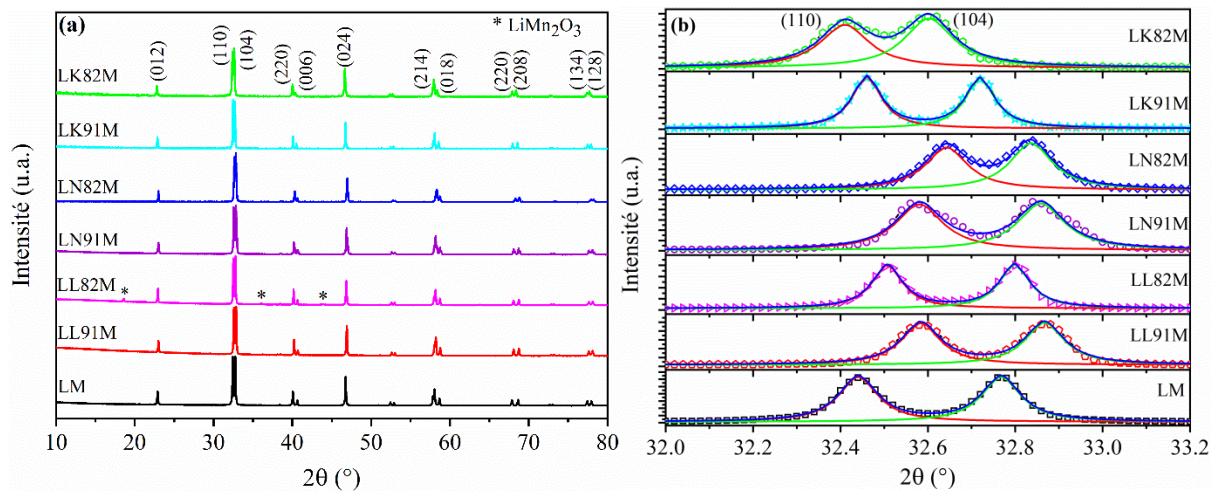


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A= Li, Na, K) relatif à $LaMnO_3$. (a) : 2θ entre 10 et 80° et (b) : 2θ entre 32 et 33.2°. Les données expérimentales (symboles) sont ajustées à l'aide de plusieurs fonctions Lorentziennes (lignes).

Le matériau non dopé ainsi que les échantillons dopés LL91M, LN91M, LK91M et LK82M montrent un caractère monophasé. Les pics de diffraction ont été indexés dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ et de n° 167 (PDF-ICDD 89-0679). Ce résultat est en bon accord avec celui de la littérature [22,23]. En revanche, R. Ran *et al* [24] ont montré des résultats différents. Cependant, l'augmentation de la teneur en Li à 20 % pour LL82M ($La_{0,8}Li_{0,2}MnO_2$) conduit à la formation d'une petite quantité de la phase spinelle

LiMn₂O₄ comme phase secondaire située à des valeurs de $2\theta \approx 18,61; 36,02$ et $43,94^\circ$. Dans des positions similaires de 2θ , les réflexions supplémentaires d'oxyde de lithium et de manganèse à structure spinelle ont été également clarifiées dans des travaux antérieurs lorsque Li a atteint 11 % [25]. L'affinement par la méthode de Rietveld des données brutes de la diffraction des RX a été effectué à l'aide du logiciel FullProf. Nous donnons à titre d'exemple sur la **Figure III.4** le diagramme de DRX obtenu suite à cet affinement pour les composés La_{0,9}Li_{0,1}MnO₃, La_{0,8}Li_{0,2}MnO₃, La_{0,9}Na_{0,1}MnO₃ et La_{0,8}Na_{0,2}MnO₃. Une différence négligeable a été observée sur les spectres d'affinement (indiquée en bleu en bas des spectres) entre les intensités observées et calculées, preuve d'un bon affinement. Les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le **Tableau III. 3**. Les facteurs de réalisabilité R_{wp} , R_p , R_F et la qualité du fit χ^2 sont indiqués aussi dans le **Tableau III. 3**.

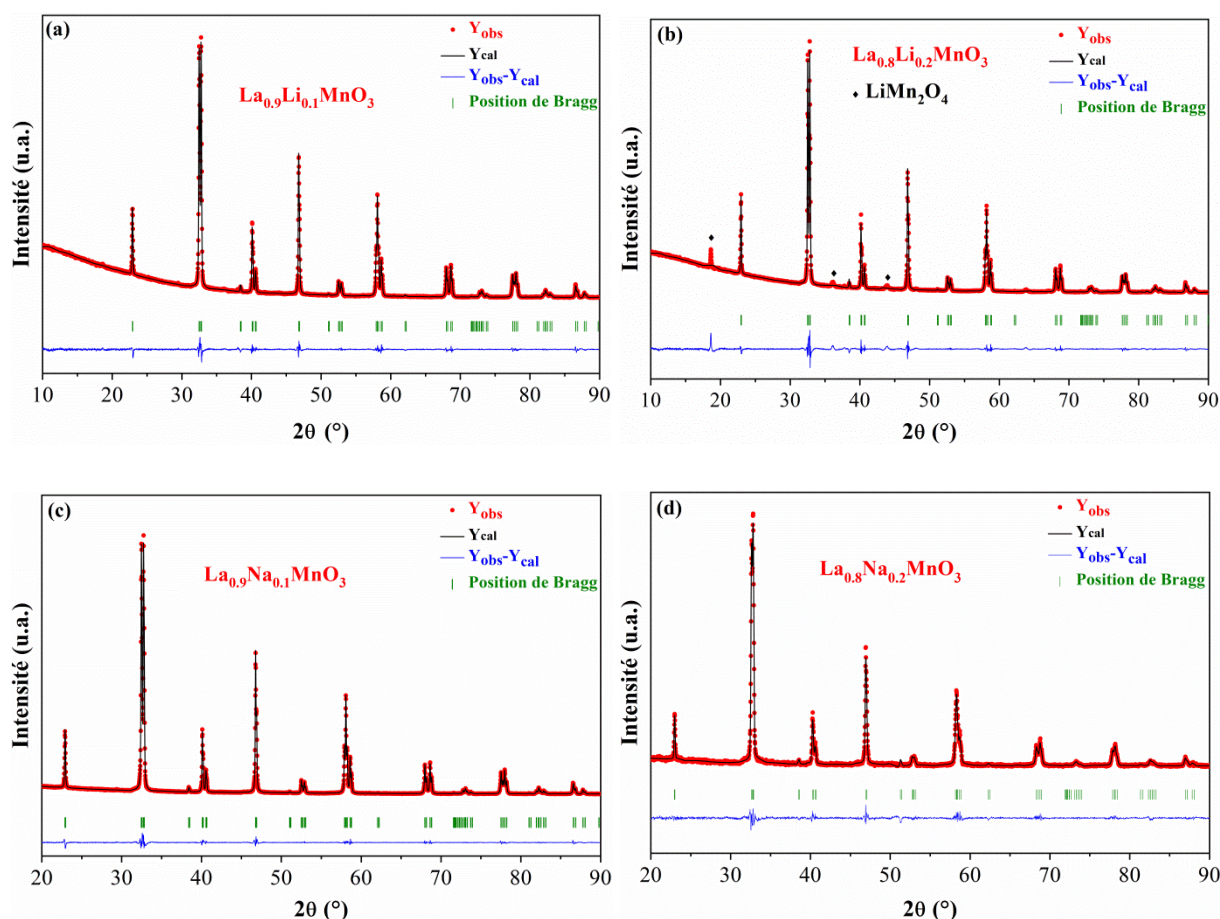


Figure III.4: Les tracés de l'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons La_{1-x}Li_xMnO₃ et La_{1-x}Na_xMnO₃ ($x = 0,1; 0,2$). Les cercles rouges indiquent le profil des intensités observées, les lignes noires indiquent les données de diffraction calculées avec la méthode de Rietveld et la courbe bleue est la différence entre les données observées et calculées. Les positions des réflexions de Bragg sont marquées par des traits verticaux en vert.

Sur la **Figure III.3(b)**, un léger décalage des pics (110) et (104) est observé pour les échantillons par rapport au matériau non dopé, ce qui peut être associé à la différence de

rayon atomique au cours du dopage et le changement des paramètres de maille détaillés dans le **Tableau III. 3**. La diminution du volume et des paramètres de réseau par l'augmentation de la teneur en Li^+ ($r_i=0,92 \text{ \AA}$) ou Na^+ ($r_i = 1,02 \text{ \AA}$) est évidente à partir de la **Figure III.3(b)** où les pics (110) et (104) se déplacent vers des grands angles. Cependant, la substitution partielle de La^{3+} de rayon ionique $r_i = 1,36 \text{ \AA}$ par K^+ de rayon ionique plus gros ($r_i = 1.46 \text{ \AA}$) induit une augmentation du volume et des paramètres de la maille qui favorise un décalage des pics vers des petits angles.

Tableau III. 3. Les paramètres structuraux des composés synthétisés de structure rhomboédrique.

Paramètres structuraux	LM	LL91M	LL82M	LN91M	LN82M	LK91M	LK82M
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
2θ	32,76774	32,86696	32,79845	32,85878	32,83614	32,71951	32,6025
d_{110}	2,7578	2,7460	2,7523	2,7463	2,7412	2,7562	2,7604
d_{104}	2,7310	2,7230	2,7286	2,7237	2,7255	2,7349	2,7445
$a=b$ (Å)	5,5153	5,5114	5,5043	5,5115	5,4901	5,5121	5,5204
c (Å)	13,3143	13,3307	13,3096	13,3328	13,3278	13,3465	13,4061
v (Å) ³	350,695	350,676	349,218	347,097	346,485	351,156	353,759
β_{inst} (rd)	0,001365	0,06812	0,06812	0,06812	0,06812	0,001365	0,001365
$\beta_{mesurée}$ (104) (rd)	0,13241	0,10619	0,1046	0,13086	0,16228	0,1387	0,17626
D_{sc} (nm)	170	121	200	146	98	152	96
D_{W-H} (nm)	187	95	165	120	84	144	140

Les paramètres de réseau de la structure rhomboédrique pour tous les échantillons ont été calculés mathématiquement à partir des diffractogrammes de DRX et les valeurs de la distance inter réticulaire (d_{hkl}) pour différentes positions de 2θ en utilisant l'équation. III. 1 [26] de la maille élémentaire hexagonale qui contient le réseau cristallin rhomboédrique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{III. 1}$$

En outre, le volume de la maille unitaire est calculé et évalué à partir de l'équation suivante:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c \quad \text{III. 2}$$

La variation des paramètres de réseau a et c en fonction de l'angle 2θ pour tous les échantillons est présentée sur la **Figure III.5**. Les deux paramètres a et c augmentent de façon monotone de 2θ plus petites à des valeurs de 2θ plus grandes. En augmentant le niveau de dopage de Li et Na de $x = 0,1$ à $x = 0,2$, les paramètres de réseau a et c diminuent, tandis que l'élévation de niveau de dopage jusqu'à 20 % de K favorise l'augmentation de a et c en raison de la différence de rayons ioniques des éléments La^{3+} , Li^+ , Na^+ et K^+ .

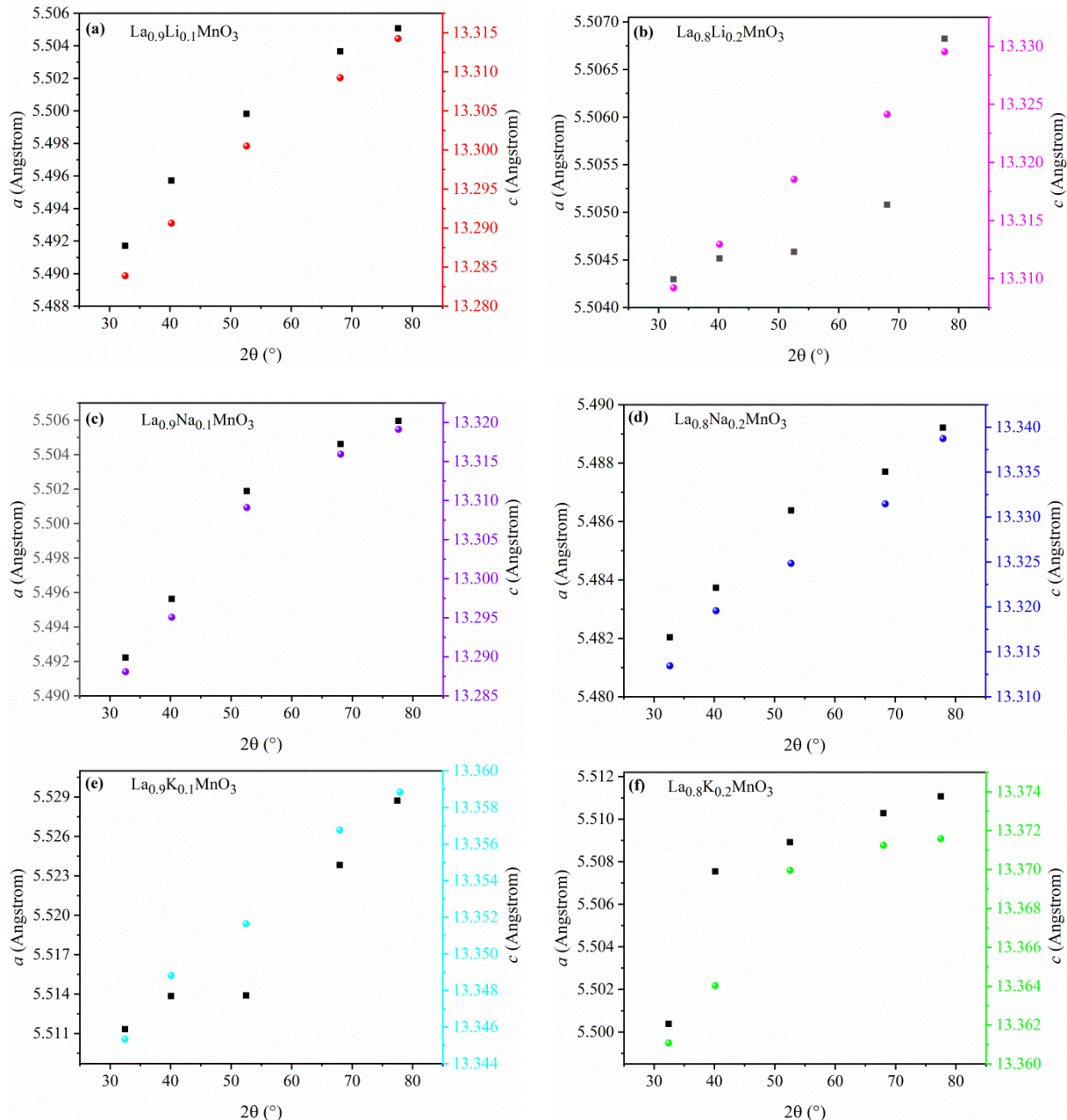


Figure III. 5: La variation des paramètres de maille (a et c) en fonction de 2θ des pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Li, Na et K).

✚ Calcul du facteur de tolérance

Le facteur de tolérance de Goldschmidt t_f [27], déjà rapporté dans le premier chapitre, nous permet de confirmer l'existence de la structure pérovskite et le degré de distorsion de la structure des nanomatériaux $\text{La}_{0,8-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Li, Na et K) par rapport à la structure cubique idéale de facteur de tolérance $t_f = 1$. Ce facteur de tolérance est calculé à partir de la relation suivante :

$$t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{III.3}$$

Avec r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques liés respectivement aux ions A, B et à l'oxygène de la structure pérovskite. Les valeurs de rayons ioniques présentées dans le **Tableau III. 4** occupant respectivement les sites A, B et O sont calculés à partir des résultats rapportés par Shannon en 1976 [28] comme suit :

- ❖ $r_O = r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$.
- ❖ $r_B = (1-2x) r(\text{Mn}^{3+}) + (2x) r(\text{Mn}^{4+})$
- ❖ $r_A = (1-x) \times r(\text{La}^{3+}) + x \times r(\text{M})$; avec (M = Li, Na, K)

Tableau III. 4. Rayon ionique des éléments constituant la structure pérovskite.

Ions	Rayon en coordination XII (Å)	Ions	Rayon en coordination VI (Å)
La^{3+}	1,36	Mn^{3+}	0,65
Li^+	0,92	Mn^{4+}	0,53
Na^+	1,02	Fe^{3+}	0,63
K^+	1,46	O^{2-}	1,40
Ca^{2+}	1,34		
Ba^{2+}	1,38		

La structure n'est stable que pour $0,8 \leq t_f \leq 1,08$. Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1 [29]. Selon la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer différents types de distorsions :

- Pour $t_f = 1$: structure cubique idéal ;
- Pour $0,93 < t_f < 1$: structure rhomboédrique ;
- Pour $t_f < 0,93$: structure orthorhombique ;

Pour nos composés $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ les valeurs de t_f sont supérieures à 0,93 montrent ainsi la concordance rhomboédrique de nos échantillons comme l'indique le **Tableau III. 5**.

Tableau III. 5. Le rayon ionique d'ions occupant respectivement les sites A, B et le facteur de tolérance t_f .

Les composés	$\langle r_A \rangle$ (Å)	$\langle r_B \rangle$ (Å)	t_f
LaMnO_3	1,360	0,650	0,9520
$\text{La}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{MnO}_3$	1,316	0,626	0,9479
$\text{La}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{MnO}_3$	1,272	0,602	0,9437
$\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$	1,326	0,626	0,9514
$\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$	1,292	0,602	0,9508
$\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$	1,370	0,626	0,9667
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$	1,380	0,602	0,9818

✚ Détermination de la taille des grains par la méthode de Debye-Scherrer

La taille moyenne des cristallites a été calculée selon la formule de Debye-Scherrer (**équation. III. 4**) [30] en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale (104) à partir des données de diffraction des rayons X.

$$D_{sc} = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} \quad \text{III. 4}$$

Avec :

D_{sc} : La taille moyenne des cristallites ;

K : Une constante égale à 0,94 ;

λ : Longueur d'onde du rayonnement X utilisé (Å) ;

θ : L'angle de diffraction du pic le plus intense en degrés ;

β_{hkl} : Largeur à mi-hauteur exprimée en radians de la **Figure III.6** ;

L'évaluation de la largeur pure de diffraction (β) représente la principale caractéristique liée à l'analyse de granulométrie/déformation [31]. Par conséquent, la largeur instrumentale à mi-hauteur ($\beta_{instrumentale}$) appartenant à chaque pic de diffraction des matériaux pérovskites a été considérée en utilisant l'**équation. III. 5**.

$$\beta_{hkl} = \beta_{mesurée} - \beta_{instr} \quad \text{III. 5}$$

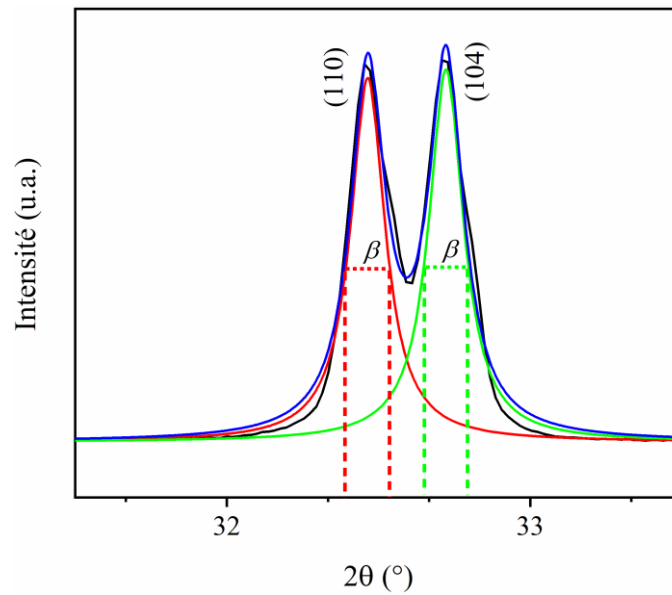


Figure III. 6 : Largeur à mi-hauteur (β) des pics les plus intenses.

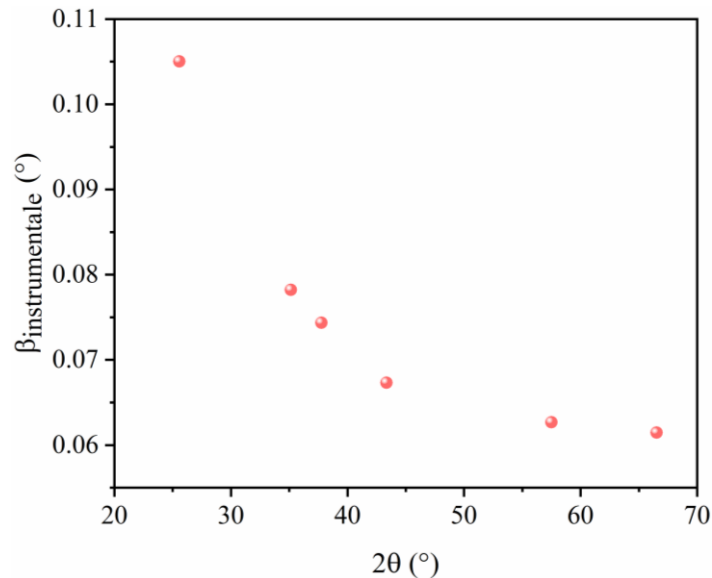


Figure III. 7 : La variation de la largeur instrumentale à mi-hauteur en fonction de l'angle de Bragg.

Les résultats de calcul de la taille moyenne des cristallites obtenus par la méthode de Scherrer pour les différents échantillons sont donnés dans le **Tableau III.3**. On constate, d'après le **tableau III.3**, que la taille des grains varie avec les différents éléments dopants et la concentration de dopage. D'autre part, la taille des cristallites des nanopoudres $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ calcinées à 800°C est d'environ 30 nm. Par conséquent, l'augmentation de la température de calcination possède un effet intéressant sur la taille des cristallites [32].

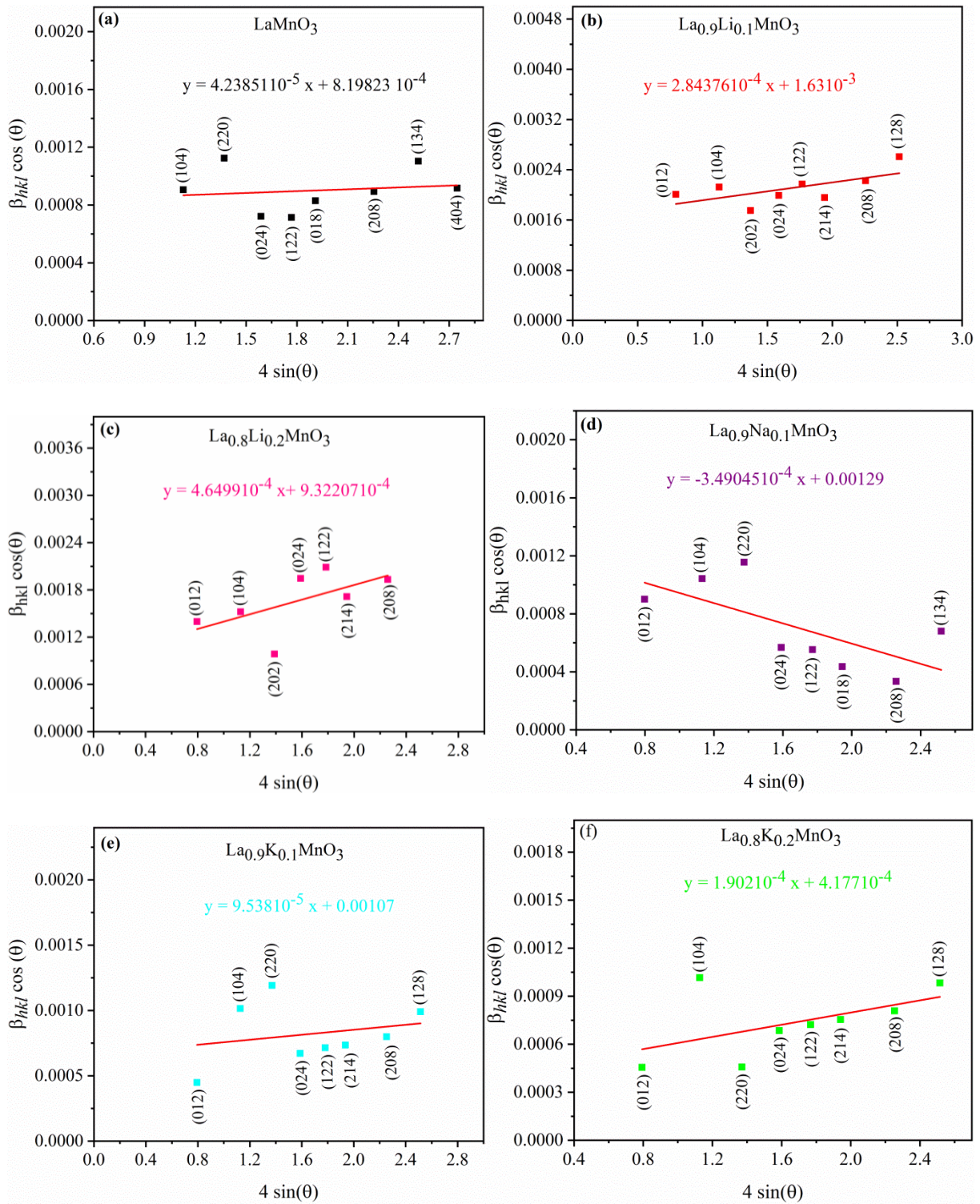


Figure III. 8 : Représentation graphique de la méthode de Williamson-Hall pour les échantillons $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Li, Na$ et K).

Le calcul de la taille moyenne des cristallites par l'équation de Debye - Scherrer ne sera pas exacte, parce que la substitution des ions monovalents introduit une distorsion de réseau dans $La_{1-x}A_xMnO_3$, en raison de la non-concordance de rayon ionique entre La^{3+} ($\sim 1,64 \text{ \AA}$) et les éléments dopants. Pour cette raison, la taille moyenne effective des cristallites et le facteur

de déformation de l'analyse de DRX ont été calculés à l'aide de la méthode de Williamson-Hall (équation. III. 6) [33]. L'importance de l'élargissement des pics met en évidence l'effet de déformation et de taille lié aux poudres. Les profils des pics 110, 202, 122, 220, 134, 404, 232 et 244 sont ajustés à l'aide des fonctions lorentziennes pour calculer la FWHM.

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \frac{k \cdot \lambda}{D_{W-H}} + 4 \varepsilon \sin(\theta) \quad \text{III. 6}$$

D_{W-H} est la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall et ε est la microdéformation. La Figure III. 8 montre le graphique $\beta_{hkl} \cos(\theta)$ par rapport à $4 \sin(\theta)$ des échantillons synthétisés. L'ajustement linéaire des courbes présentées donne les valeurs de la taille et de la déformation des cristallites.

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir des ordonnées à l'origine de l'ajustement linéaire, tandis que la déformation est déterminée à partir de la pente. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3. La plus petite taille des particules pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ peut révéler la plus grande valeur du facteur de contrainte. Pour $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$, la présence d'une pente négative suggère que la microdéformation est négligeable.

III.3.4. Etude de la morphologie par MEB et analyse semi quantitative par EDS

L'analyse morphologique et la taille des grains des composés LaMnO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ ont été déterminées par le microscope électronique à balayage (MEB) de type Gemini 500 Carl Zeiss couplé avec un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS) de type Bruker QUANTAX 200 et équipé d'un canon à électrons, avec une tension d'accélération de 20 kV (Figure III.9). Les images enregistrées pour chaque échantillon indiquent que toutes les poudres calcinées à 1000 °C sont homogènes et bien cristallisées (facettes de traits tronquées) sans aucune trace de phases secondaires (absence d'autres géométries et dimensions des grains). Tous les échantillons sont constitués d'un mélange de petites et de grandes particules qui vont de la forme sphérique aux hexagones tronqués interconnectés. Les histogrammes de la distribution granulométrique des nanoparticules ont été déterminés à l'aide des données obtenues à partir du logiciel ImageJ et les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.10. En utilisant une distribution log-normale, la taille moyenne de LaMnO_3 est de 176 nm. La substitution des ions La par Na ou K réduit la taille des nanoparticules à une valeur de 122 nm pour $\text{La}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$, 152 nm pour $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ et 77 nm pour $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$. Les valeurs des dimensions des grains obtenues par le MEB sont plus grandes

que celles calculées par la formule de Scherrer, indiquant que chaque grain observé par le MEB est constitué de plusieurs cristallites.

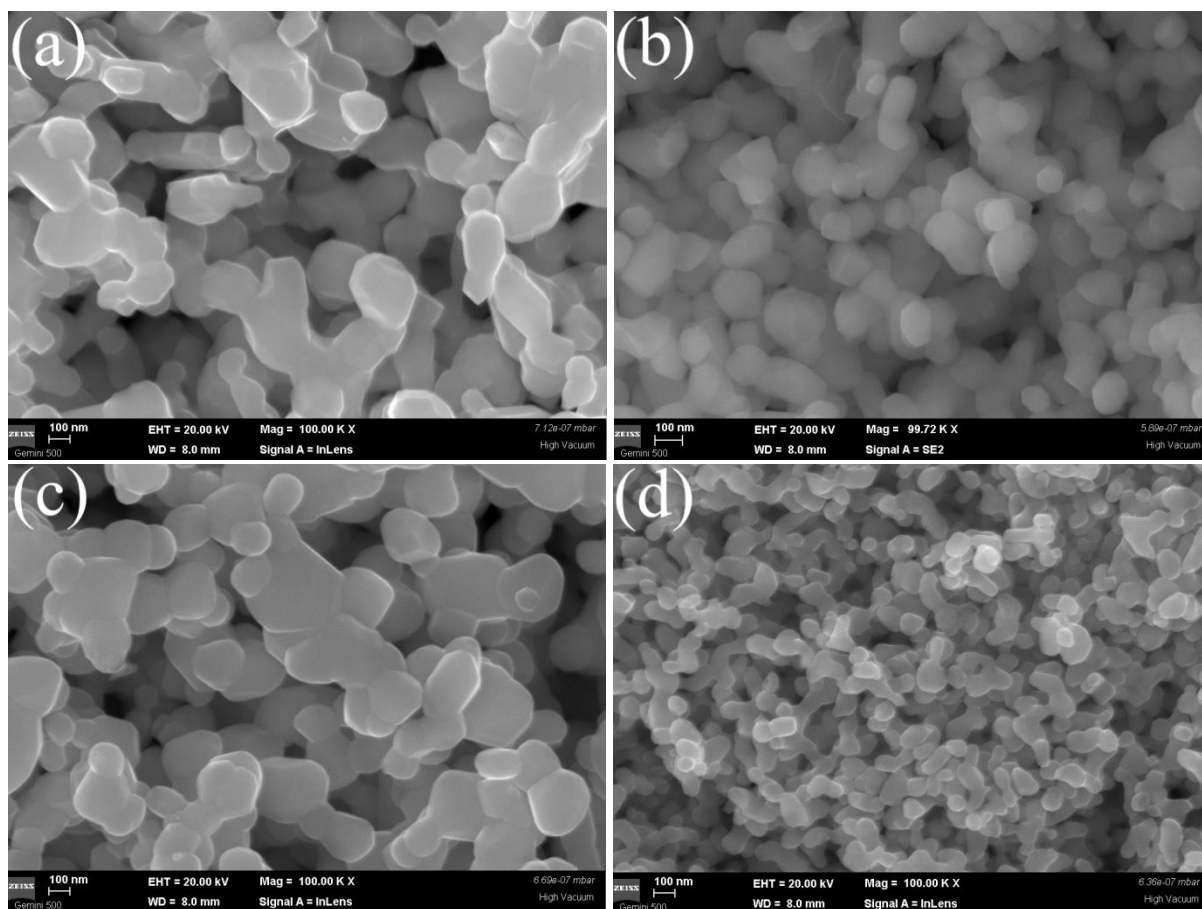


Figure III. 9 : Images obtenues par MEB pour les composés (a) $LaMnO_3$; (b) $La_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$; (c) $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$ et (d) $La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$ avec grandissement de 100 nm.

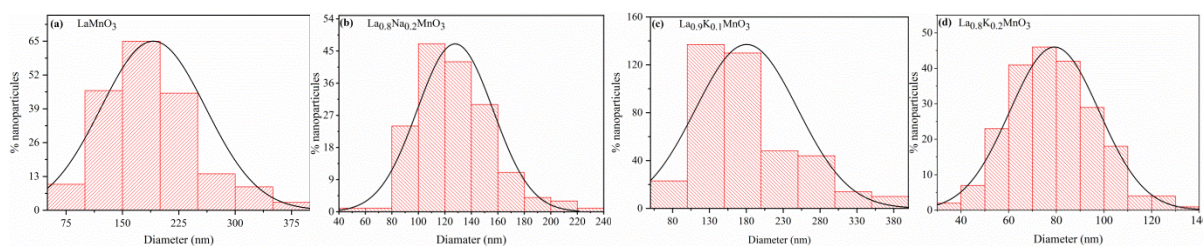


Figure III.10 : Distribution statistique du diamètre des nanoparticules d'après l'analyse d'images MEB.

L'analyse quantitative de la composition chimique par la technique EDS montre que le substituant est bien rentré dans la structure et indique la présence de tous les éléments chimiques (La, Na, K, Mn) constituant nos composés manganites (**Figure III. 11**). On constate que la composition de tous les éléments est généralement proche de celle nominale utilisée lors de l'élaboration des matériaux.

Tableau III. 6. Résultats d'analyse chimique par EDS.

% atomique	La	Na	K	Mn	O
LaMnO ₃	20,69	-	-	17,92	61,39
La _{0,8} Na _{0,2} MnO ₃	17,11	4,18	-	21,49	57,23
La _{0,9} K _{0,1} MnO ₃	17,22	-	1,57	17,59	63,61
La _{0,8} K _{0,2} MnO ₃	13,88	-	4,06	16,93	65,13

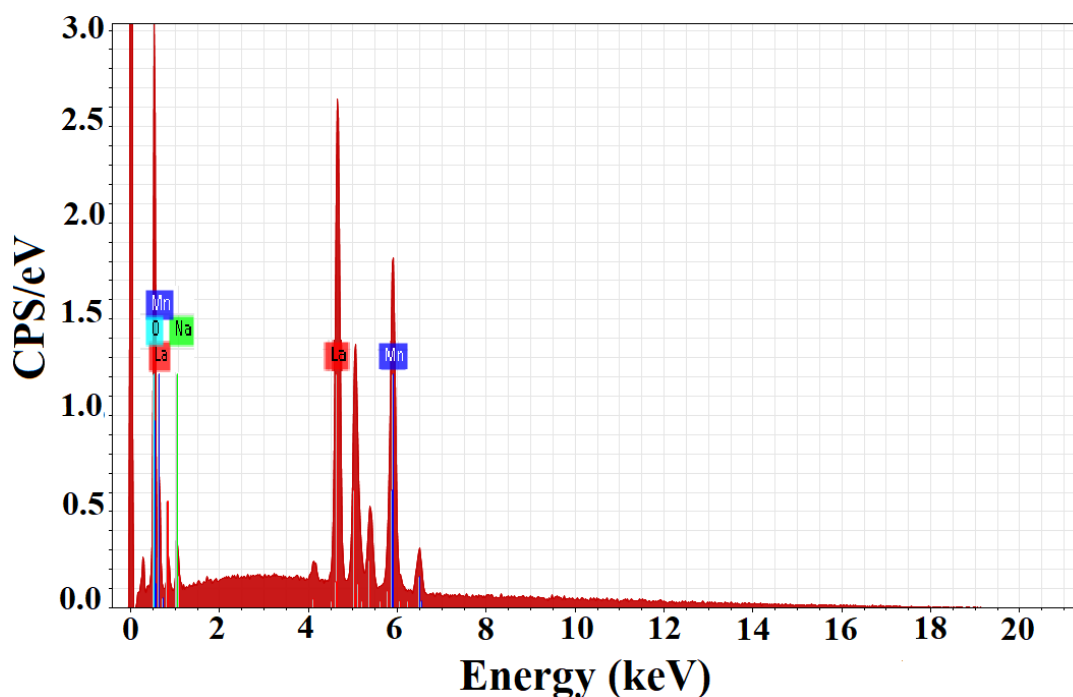


Figure III.11 : Spectre obtenu par l'analyse EDS pour La_{0,8}Na_{0,2}MnO₃.

III.3.5. Propriétés magnétiques

a. Etude de l'aimantation en fonction de la température

Les mesures magnétiques de l'aimantation (M) en fonction de la température (T) des composés LaMnO₃, La_{1-x}Li_xMnO₃ et La_{1-x}Na_xMnO₃ ont été effectuées à l'institut Néel (Grenoble, France) sous un champ magnétique de 0,05 T à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). D'autre part, les mesures magnétiques des composés La_{1-x}K_xMnO₃ ont été effectuées au laboratoire de Magnétisme et de Supraconductivité à L'Institut National de Physique des Matériaux (Bucarest, Roumanie) sous un champ magnétique de 0,1 T dans les gammes de température de 50-310 K et 10-350 K respectivement pour les composés La_{0,9}K_{0,1}MnO₃ et La_{0,8}K_{0,2}MnO₃. La variation de l'aimantation en fonction de la température est illustrée sur la **Figure III. 12** et la

Figure III. 13. Lorsque la température augmente, l'aimantation des échantillons diminue en raison du changement de l'ordre de spin dans le matériau, ce qui correspond au passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. La différence observée de l'aimantation entre les différentes concentrations des éléments dopants est significative. D'autre part, il faut noter que les composés $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ont une aimantation élevée par rapport aux échantillons dopés au Li et Na, avec une température de transition ferromagnétique-paramagnétique respectivement à 271 K et 308 K pour $x = 0,1$ et $x = 0,2$. La température de Curie a été définie comme la valeur négative maximale des courbes de la dérivée de l'aimantation dM/dT (l'encart de la **Figure III. 12** et la **Figure III. 13. b**). La température de transition magnétique peut être déterminée aussi par la méthode des tangentes ou par la variation de l'inverse de la susceptibilité (**Figure III. 14**).

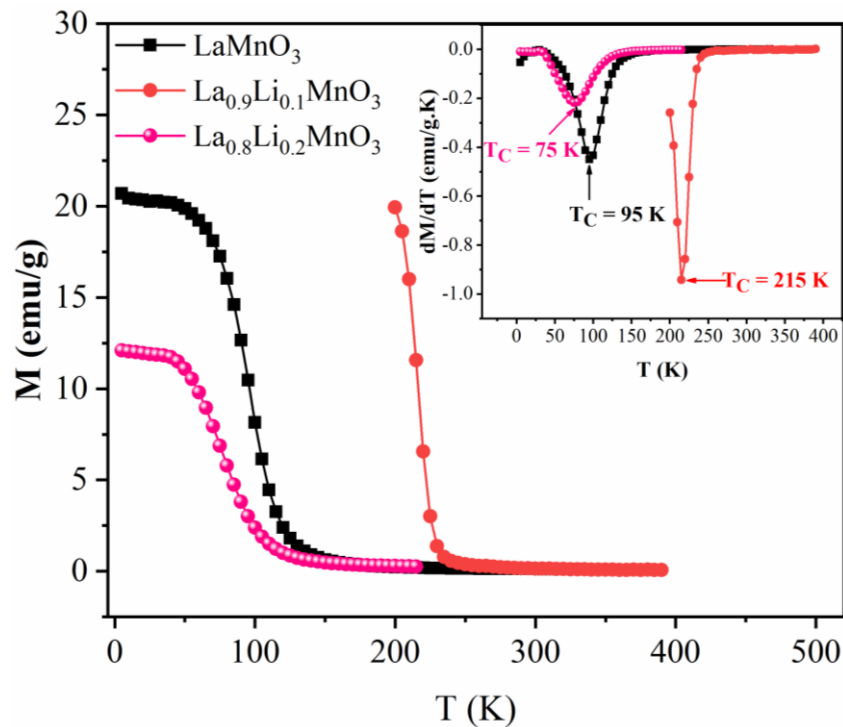
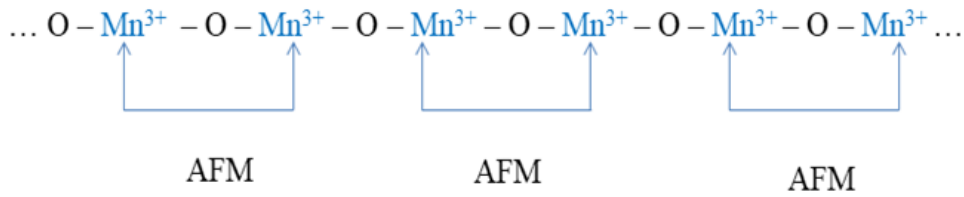


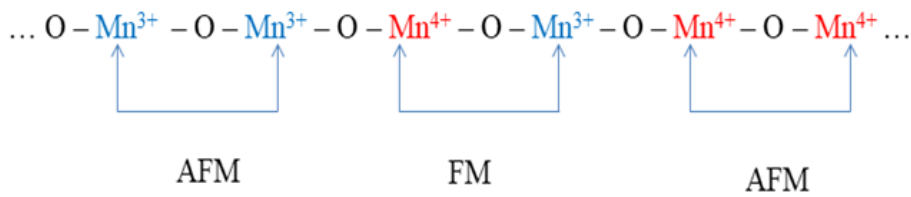
Figure III. 12 : Courbes $M(T)$ des manganites LaMnO_3 et $\text{La}_{0.8-x}\text{Li}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.2$) à $\mu_0H = 0.05$ T. L'encart de la figure représente dM/dT .

En effet, l'échantillon non dopé LaMnO_3 contient uniquement des ions Mn^{3+} et seules les interactions antiferromagnétiques AFM à travers $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ peuvent exister. Le dopage de LaMnO_3 conduit à l'oxydation de Mn aux états de valence mixte de Mn^{3+} et Mn^{4+} [34].

Avant le dopage



Après le dopage



La substitution du Lanthane (trivalent) par le Lithium, Sodium ou Potassium dans les composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ entraîne la réduction des ions Mn^{3+} en Mn^{4+} ce qui favorise l'apparition des interactions de double échange et assure un comportement ferromagnétique à des basses températures. L'augmentation du taux de substitution de Li, Na et K fait augmenter le nombre d'ions Mn^{4+} . Ceci a pour conséquence d'accroître le mécanisme ferromagnétique de double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} et d'affaiblir le mécanisme antiferromagnétique de super échange entre les ions Mn^{3+} . L'échantillon LaMnO_3 (avec 0% de Mn^{4+}) montre une transition ferromagnétique-paramagnétique à 95 K. Une substitution partielle de La^{3+} par Li^+ conduit à une transition magnétique à 215 K pour 10 % Li et à 75 K pour 20 % Li. D'autre part, en augmentant la substitution de La^{3+} par Na^+ , la température de transition T_C augmente respectivement à 265 K et 330 K pour $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$, en raison de l'incorporation importante de Na^+ et l'amélioration progressive du couplage d'échange magnétique entre Na^+ et La^{3+} qui provient d'une augmentation des angles de liaison Mn–O–Mn et d'une diminution de la longueur de liaison Mn–O des octaèdres MnO_6 . Ces valeurs de T_C diffèrent légèrement de celles présentées par Roy *et al.* [5] utilisant la synthèse à l'état solide ($T_C = 278$ K pour $x = 0.1$ et 310 K pour $x = 0.2$).

D'après le **Tableau III. 7**, on peut observer que les valeurs de la température de Curie sont plus proches de la température ambiante pour les composés $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$, alors qu'elles deviennent plus faibles pour les composés de lithium.

b. Etude de la susceptibilité magnétique des matériaux

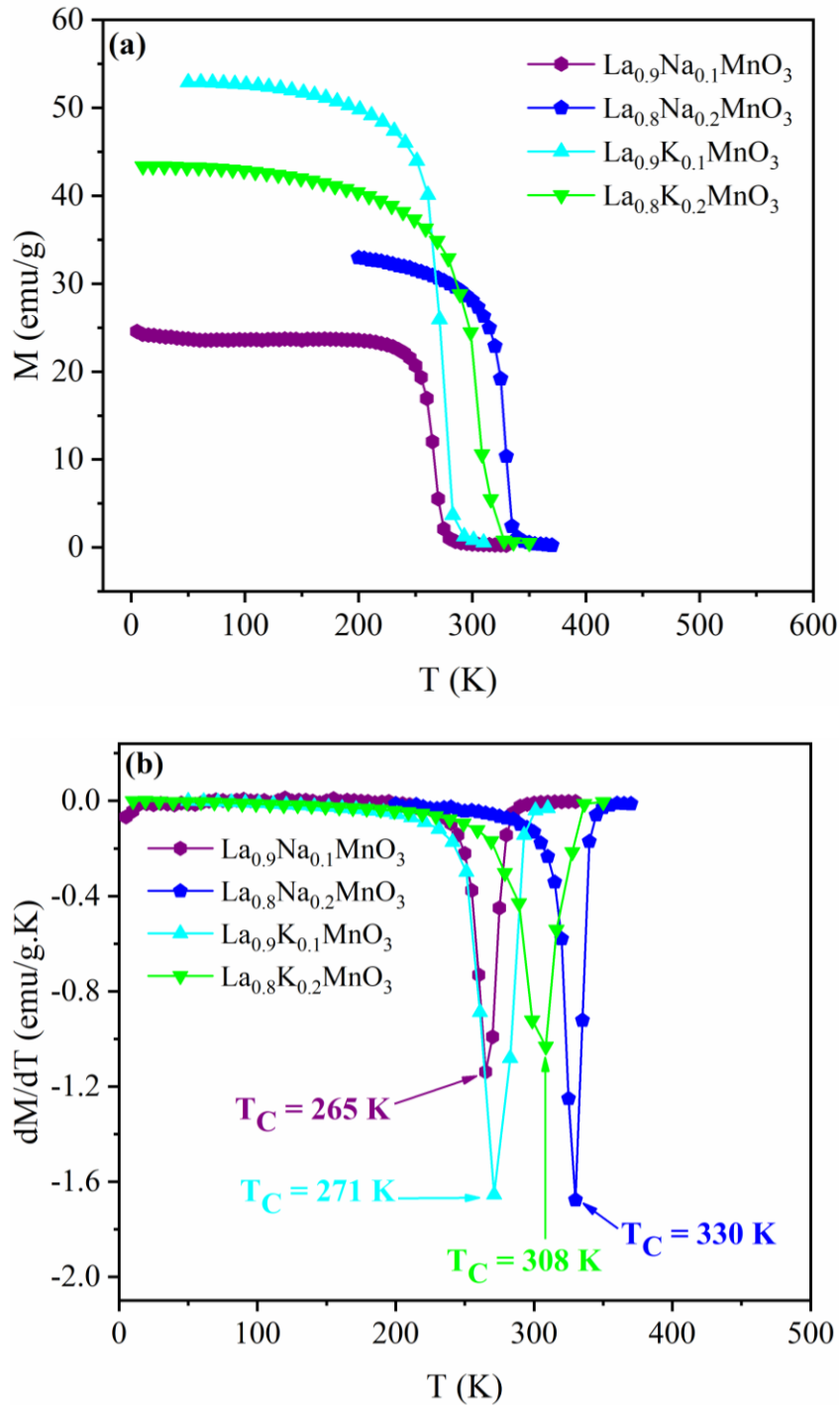


Figure III. 13: La figure (a) correspond aux courbes $M(T)$ des manganites $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) à $\mu_0H = 0.05$ T et $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ à $\mu_0H = 0.1$ T en régimes FC. La figure (b) représente les courbes de dM/dT en fonction de la température.

Dans la région paramagnétique, l'inverse de la susceptibilité magnétique a été calculé pour les différents échantillons à partir des données de l'aimantation en fonction de la température. L'inverse de la susceptibilité tracé sur la **Figure III. 15** est ajusté par la loi de Curie-Weiss définie comme :

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta_{CW}}{C}$$

III. 7

Avec :

θ_{CW} : Température de Curie-Weiss ;

C : Constante de Curie-Weiss ;

Tableau III. 7. Paramètres magnétiques des pérovskites.

Echantillons	T_C (K)	θ_P (K)	C (emu.K/mol.Oe)	μ_{eff}^{exp} (μ_B)
LaMnO ₃	95	92	9,96711	8,92955
La _{0,9} Li _{0,1} MnO ₃	215	200	4,92029	6,27394
La _{0,8} Li _{0,2} MnO ₃	75	70	12,74697	10,09831
La _{0,9} Na _{0,1} MnO ₃	265	259	6,349	7,12685
La _{0,8} Na _{0,2} MnO ₃	330	325	4,10071	5,72763
La _{0,9} K _{0,1} MnO ₃	271	269	5,2737	6,49536
La _{0,8} K _{0,2} MnO ₃	308	305	4,45077	5,96709

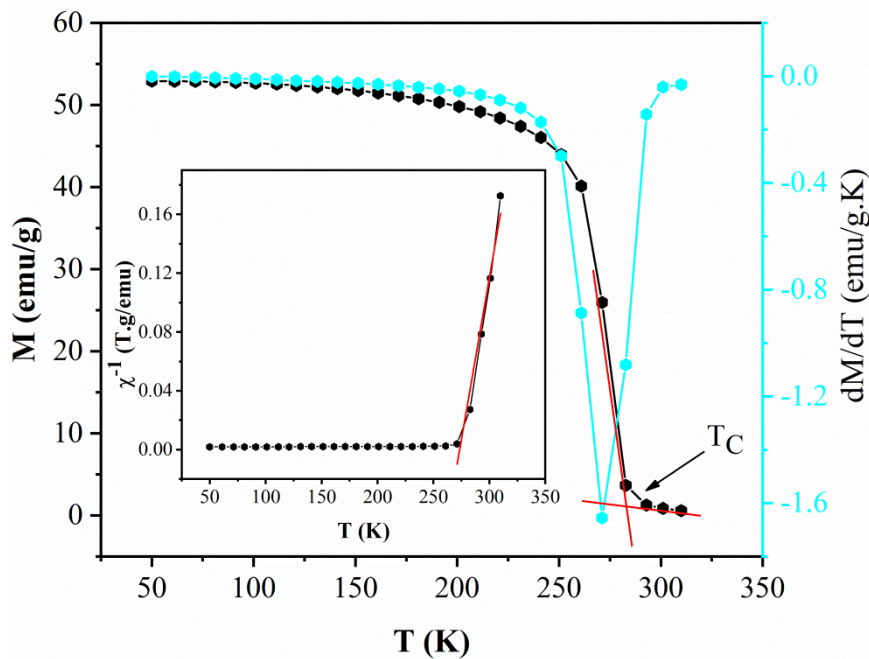


Figure III. 14: Variation de dM/dT et de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température du composé $La_{0,9}K_{0,1}MnO_3$.

Le moment magnétique effectif μ_{eff} calculé à partir de la valeur de la constante de Curie (C) est donné par l'équation III. 8 :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3K_B C}{N}} \mu_B$$

III.8

K_B : Constante de Boltzmann ($1,38016 \times 10^{-16}$ erg K^{-1});

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ atoms mol^{-1});

Le moment magnétique porté par un ion de Mn peut être calculé en utilisant la formule suivante :

$$\mu_{eff} = g\sqrt{s(s+1)}$$

III.9

Où g est le facteur de Landé ($g = 2$).

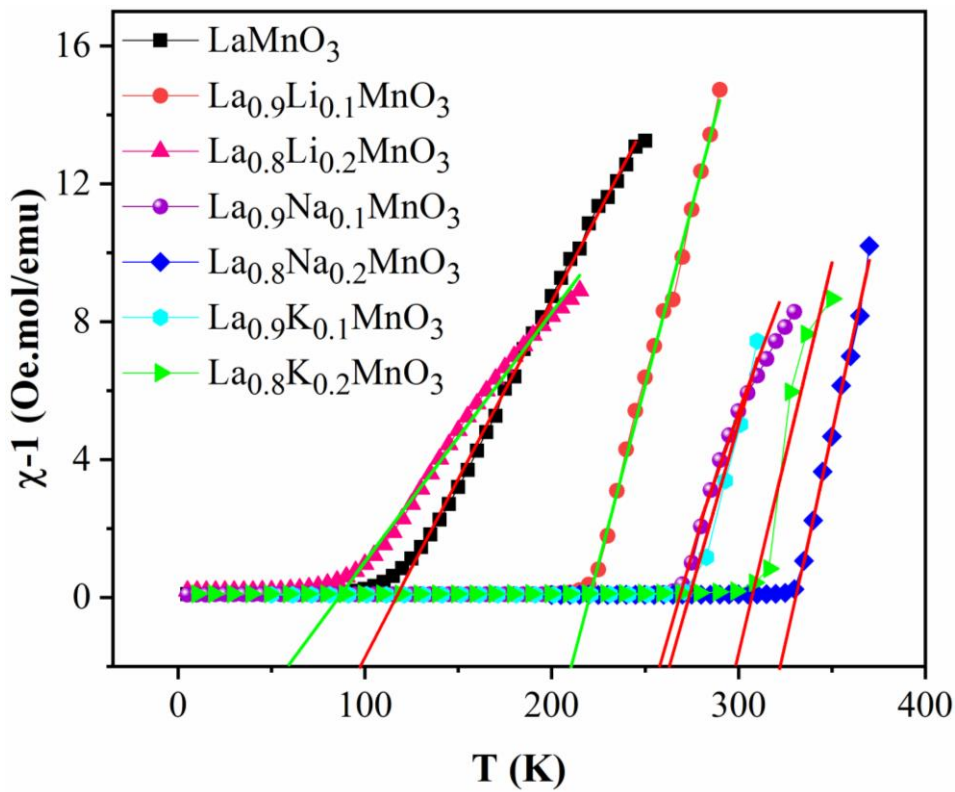


Figure III. 15. Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les composés $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Li, Na$ et K).

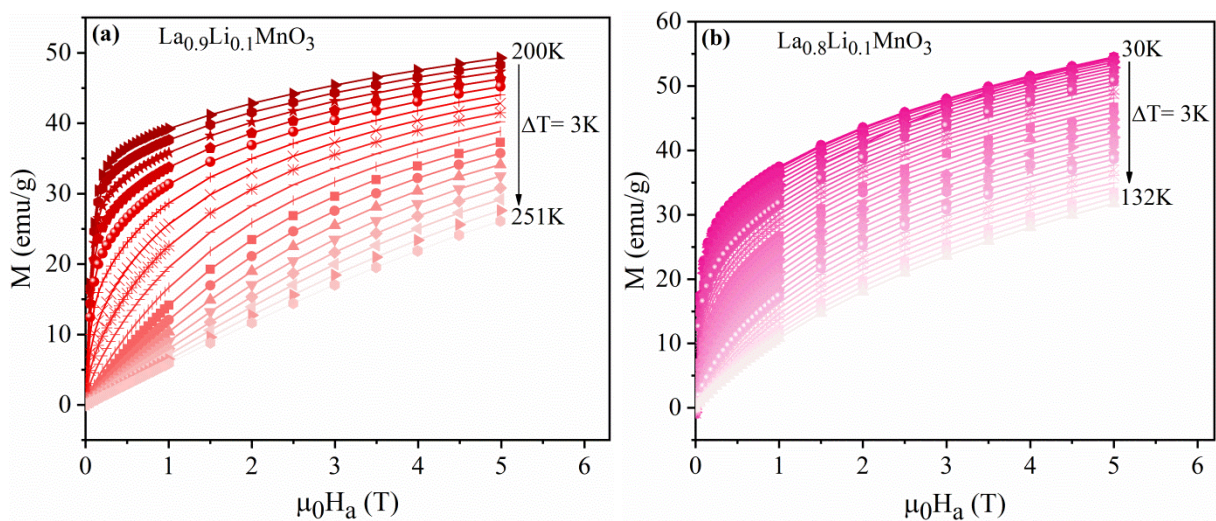
Pour tous les échantillons, les tracés de l'inverse de la susceptibilité indiquent une évolution linéaire avec la température dans l'état paramagnétique (au-dessus de T_C), qui suit la loi de Curie-Weiss. La prolongation de la droite obtenue à haute température et son intersection avec l'axe des températures permet de déduire la valeur de la température de Curie-Weiss. Les valeurs de θ_{CW} déduites de la **Figure III. 15** sont indiquées dans le **Tableau III. 7**. En effet, le signe de θ_{CW} permet de définir le type des interactions dominantes. Une température de Curie-Weiss positive est l'indication des interactions ferromagnétiques

dominantes à un système, alors qu'une température négative est liée à un système pour lequel les corrélations antiferromagnétiques sont dominantes.

Le signe positif de θ_{CW} pour toutes les valeurs obtenues indique que les interactions magnétiques entre les ions Mn sont ferromagnétiques dans les matériaux étudiés. Les valeurs de θ_{CW} sont légèrement différentes de T_C en raison de l'existence d'interactions FM ordonnées à courte portée et de l'inhomogénéité magnétique autour de la température de Curie.

c. Etude de l'aimantation en fonction du champ magnétique des matériaux

Nous avons effectué les mesures de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique externe à diverses températures dans le but d'étudier la nature du comportement magnétique à basses températures. La **Figure. III.16** montre les isothermes représentant l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique (μH_a) à différentes températures, dans une plage de champ magnétique de 0 à 4 T pour $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ et dans une plage de champ magnétique de 0 à 5 T pour $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$. En dessous de la température de Curie, l'aimantation évolue rapidement à faible champ externe et sature à des valeurs de champ plus élevées en quelque sorte différent du comportement au-dessus de la température de transition, mieux mis en évidence pour les échantillons dopés au K (la saturation n'est pas atteinte pour $\text{La}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{MnO}_3$ en raison de la présence des clusters antiferromagnétiques qui empêchent la saturation). Ces caractéristiques suggèrent des changements d'entropie magnétique intéressants autour de leurs transitions ferromagnétiques-paramagnétiques [5]. Au-dessus de T_C , nous remarquons que les isothermes deviennent de plus en plus linéaires et les substances sont paramagnétiques en raison de l'agitation thermique qui détruit l'ordre des moments magnétiques [35].



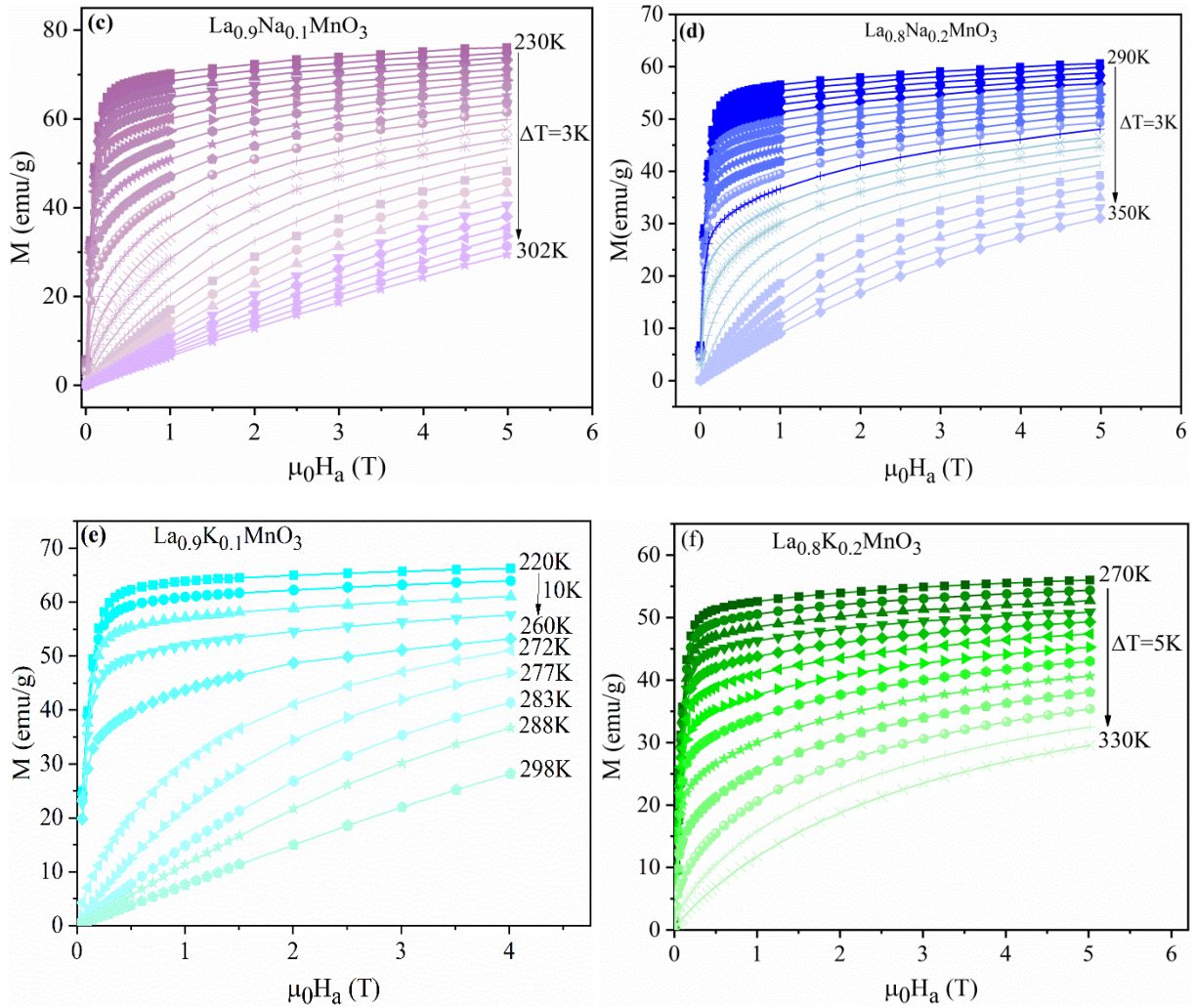


Figure III. 16. Isothermes $M(T, H)$ des composés $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Li, Na, K$) ($x = 0.1; 0.2$) mesurées à différentes températures aux alentours de de la température de transition, en fonction du champ magnétique appliqué.

Le type d'ordre de transition est l'une des caractéristiques les plus importantes de l'effet magnétocalorique. Il a été étudié dans ce travail par la corrélation entre les courbes de M^2 en fonction de μ_0H_a/M présentées sur la **Figure III. 17** et la forme des courbes d'aimantation de la **Figure III. 12** et la **Figure III. 13**. Sur la base des critères de Banerjee [36], les pentes positives des tracés d'Arrott au voisinage de T_C dans les échantillons $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Li; Na; K$) suggèrent une transition de second ordre qui est également confirmée par le changement continu de l'aimantation isotherme. Une transition de second ordre dans $La_{1-x}K_xMnO_3$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$) obtenue par la méthode pyrophorique a été rapportée dans la littérature [37]. Des études antérieures ont rapporté l'importance de cet ordre de transition, car il est accompagné d'une petite hystérésis magnétique et thermique qui présente un avantage par rapport à la transition du premier ordre pour le cycle de réfrigération magnétique [38]. Comme décrit dans des travaux antérieurs, la transition de second ordre

résulte de la réduction de la taille des nanoparticules, qui affecte et modifie la nature de la transition ferromagnétique-paramagnétique du premier ordre au second ordre [39].

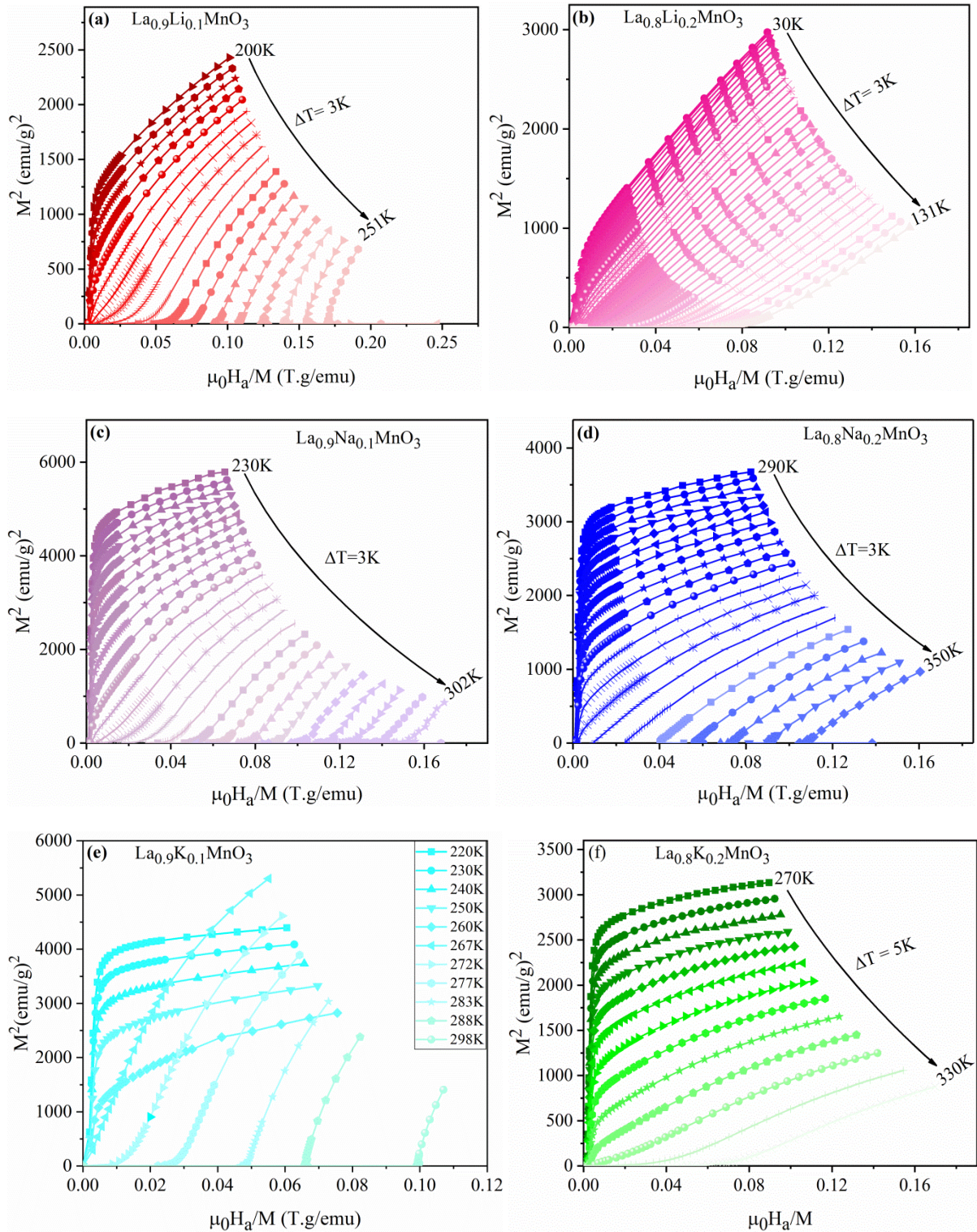


Figure III. 17: Variation des Arrotts M^2 en fonction de $\mu_0 H_a / M$.

d. Détermination de la variation d'entropie magnétique

La variation d'entropie magnétique ΔS_M autour de T_C a été calculée en utilisant les données de magnétisation en fonction du champ magnétique de la **Figure III. 16** et la relation de Maxwell [40]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad \text{III. 10}$$

La variation d'entropie associée à l'effet magnétocalorique à une température constante peut être déterminée par la relation suivante :

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = S_M(T, H_2) - S_M(T, H_1) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad \text{III. 11}$$

En se basant sur les équations **III. 10**, **III. 11** et les mesures magnétiques présentées dans la **Figure III. 16**, nous pouvons calculer la variation d'entropie en utilisant la formule suivante :

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad \text{III. 12}$$

Où $M_{i+1}(T_{i+1}, H)$ et $M_i(T_i, H)$ représentent les valeurs d'aimantation dans un champ H obtenues respectivement aux températures T_{i+1} et T_i .

La variation de l'entropie magnétique en fonction de la température à différents champs magnétiques est présentée sur la **Figure III. 18**. Tous les échantillons présentent une variation d'entropie maximale proche de leur température de Curie. Pour les différents champs magnétiques, la valeur de $(-\Delta S_M)$ est positive dans toutes les plages de température, car la configuration magnétique est plus ordonnée lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué [30]. Une large variation d'entropie magnétique $/-\Delta S_M^{\max}/$ est observée pour l'échantillon dopé par 10 % de potassium. Il atteint $6,85 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 4 T, alors que le changement d'entropie pour le Gadolinium (Gd) est $\sim 7,1 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour un champ magnétique de 3 T [41]. Il est encourageant de comparer ce résultat d'entropie avec celui trouvé par Gamzatov *et al.* (2010) qui ont établi $/-\Delta S_M^{\max}/ = 1,42 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans 1,1 T [42]. Ces résultats indiquent que la technique de synthèse par flash combustion permet de donner de meilleures propriétés magnétocaloriques que les autres techniques de préparation rapportées dans la littérature [43]. Comme mentionné dans les travaux précédents [44], les valeurs élevées de l' EMC sont liées à la transition de phase de premier ordre près de T_C et par conséquent, les valeurs élevées obtenues dans le cas d'une transition de phase de second ordre sont remarquables. L'augmentation de la concentration du potassium à 20 % diminue la variation d'entropie magnétique à $3,34 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

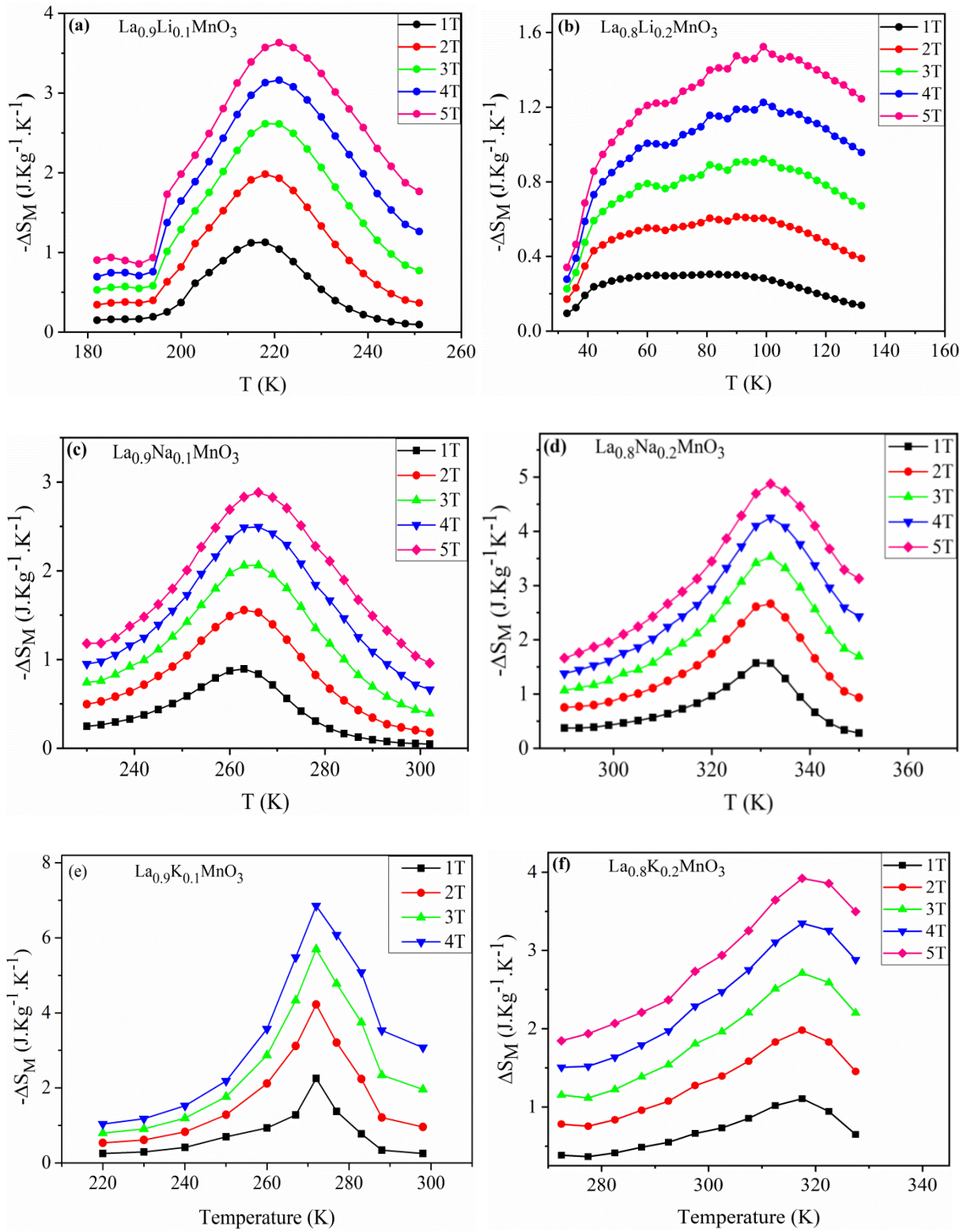


Figure III. 18. La variation d'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique.

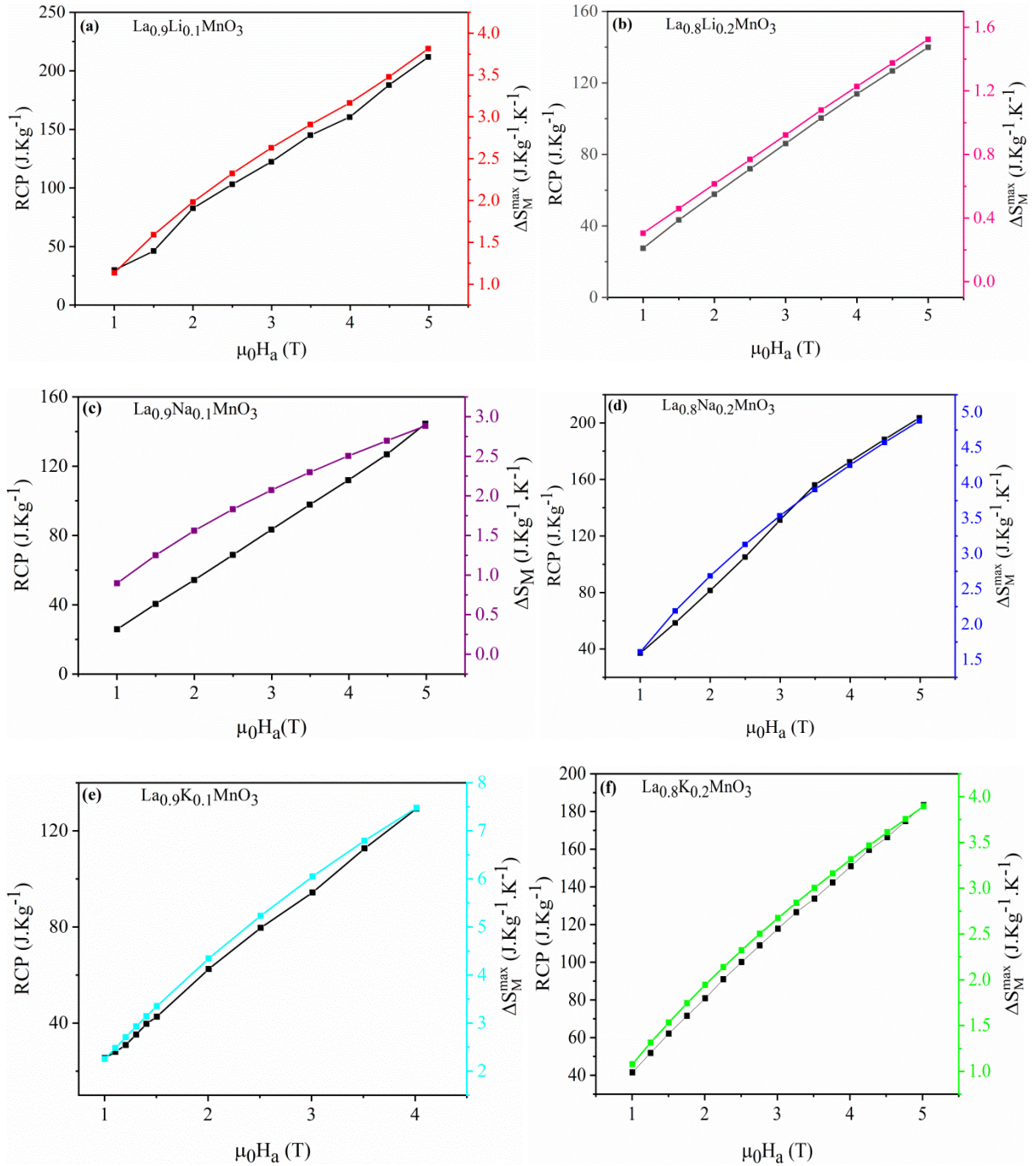


Figure III. 19. Puissance de refroidissement relative (RCP) et la variation d'entropie magnétique maximale $|\Delta S_M^{\max}|$ en fonction de $\mu_0 H_a$.

Au voisinage de la transition ferromagnétique-paramagnétique du second ordre, la variation d'entropie magnétique maximale à 5 T de $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ s'est avérée être de 2,88 et 4,88 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ respectivement pour $x = 0,1$ et 0,2. Cependant, suite à l'ajout de Li dans LaMnO_3 , $|\Delta S_M^{\max}|$ passe de 3,63 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour $x = 0,1$ à 1,52 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour $x = 0,2$. En outre, il convient de mentionner que ces valeurs de $|\Delta S_M^{\max}|$ exprimées dans cette étude sont en bon accord avec les études antérieures [12,45,46] sur les oxydes de pérovskite de

LaMnO₃ dopé au Li et Na. Des valeurs plus importantes de changement d'entropie magnétique près de la température ambiante de certains manganites ont également été rapportées dans des travaux antérieurs, tels que 3,4 J Kg⁻¹K⁻¹ à 1 T pour La_{0,8}Ag_{0,2}MnO₃ [47], et 8 JKg⁻¹K⁻¹ à 5 T pour La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃ [48].

Tableau III. 8. Variation de ΔS_M^{max} / et RCP en fonction du champ magnétique pour nos composés étudiés [*], et d'autres matériaux rapportés dans la littérature.

Composés	ΔH (T)	ΔS_M (J/Kg.K)	RCP (J/Kg)
Gd [50]	5	9,50	410
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ [50]	5	18,50	535
La _{0,9} Li _{0,1} MnO ₃ [*]	5	3,82	211,83
La _{0,8} Li _{0,2} MnO ₃ [*]	5	1,52	139,91
La _{0,958} Li _{0,025} Ti _{0,1} Mn _{0,9} O ₃ [51]	3	2,00	-
La _{0,83} Li _{0,1} Ti _{0,4} Mn _{0,6} O ₃ [51]	3	0,90	-
La _{0,9} Na _{0,1} MnO ₃ [*]	5	2,88	144,45
La _{0,8} Na _{0,2} MnO ₃ [*]	5	4,88	203,58
La _{0,8} Na _{0,2} MnO ₃ [52]	5	4,5 ± 0,2	279
La _{0,8} Na _{0,2} Mn _{0,97} Ni _{0,03} O ₃ [52]	5	3,7 ± 0,2	251
La _{0,8} Na _{0,2} Mn _{0,93} Ni _{0,06} O ₃ [52]	5	3,7 ± 0,1	258
La _{0,8} Na _{0,2} Mn _{0,97} Bi _{0,03} O ₃ [53]	5	4,77	218
La _{0,9} K _{0,1} MnO ₃ [*]	4	6,85	159,79
La _{0,8} K _{0,2} MnO ₃ [*]	5	3,89	183,40
La _{0,67} Ca _{0,33} Mn _{0,9} Co _{0,1} O ₃ [54]	5	3,97	114
La _{0,8} K _{0,1} Na _{0,1} MnO ₃ [55]	5	4,39	238
La _{0,8} K _{0,1} Ag _{0,1} MnO ₃ [55]	5	4,92	236

En raison de la différence du rayon ionique lors de la substitution de La (1,36Å) par l'ion K de rayon plus grand (1,46 Å), le changement structural du réseau, qui est dû au changement de la longueur de liaison <Mn–O> et l'angle de liaison <Mn– O–Mn>, occupe un espace considérable pour améliorer l'ordre des spins. Ainsi, une réduction brutale de l'aimantation autour de T_C se présente et se traduit par une forte variation de l'entropie magnétique. De cette façon, un changement d'entropie magnétique supplémentaire près de T_C pourrait être présenté tout au long d'un fort couplage spin-réseau dans le processus de transition magnétique, et par conséquent, il améliore l'effet magnétocalorique [49].

La capacité/efficacité de réfrigération des matériaux magnéto-caloriques peut être estimée à travers différents paramètres. La plus courante est la puissance de refroidissement relative (RCP) de l'échantillon. La valeur de la RCP est donnée par le produit entre la variation maximale d'entropie magnétique $-\Delta S_M^{\max}$ et la largeur maximale à mi-hauteur δT_{FWHM} des courbes de $(-\Delta S_M)$ en fonction de la température (**Figure III. 18**), selon la formule suivante :

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \cdot \delta T_{FWHM} \quad \text{III. 13}$$

La puissance de refroidissement relative RCP, représente la quantité de chaleur transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur. Étant donné que l'efficacité de réfrigération d'un matériau magnéto-calorique dépend du grand changement d'entropie et de la puissance de refroidissement relative, nous avons présenté sur la **Figure III. 19**, les résultats obtenus de la RCP et les valeurs de $|\Delta S_M^{\max}|$ pour un champ appliqué allant de 1 à 5 T. Il est clairement observé que la RCP et $|\Delta S_M^{\max}|$ augmentent linéairement avec le champ magnétique, ce qui indique que le plus grand changement d'entropie magnétique auquel on peut s'attendre est obtenu à un champ magnétique plus élevé.

Dans le **Tableau III.8**, nous avons comparé l'effet magnéto-calorique (MCE) de nos matériaux à ceux de quelques manganites ainsi qu'à ceux de quelques échantillons à base de Gd. Notre $|\Delta S_M^{\max}| = 6,85 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 4T, de l'échantillon $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ est de l'ordre de 72 % de celle du Gd et ≈ 37 % de celle de l'alliage $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [50]. Concernant l'échantillon $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$, il est évident qu'une certaine différence existe avec les résultats rapportés dans la littérature. En effet les valeurs de l'entropie magnétique $|\Delta S_M^{\max}| = 4,88 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ que nous avons obtenues sont plus élevées que celles de $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,03; 0,06$) étudiés dans la référence [52], mais sont inférieures à celles du composé $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$.

Cependant, si on évalue la RCP on constate que nos échantillons présentent une capacité de refroidissement relative suffisamment élevée. Par exemple, $RCP = 159,79; 183,40; 144,45$ et $203,58 \text{ J.Kg}^{-1}$ à 5 T avec $T_C = 271, 308, 265$ et 330 K proche de l'ambiante, respectivement pour $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$, ce qui est requis pour la réfrigération magnétique. Concernant les échantillons de $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, bien que la température de Curie soit plus faible que l'ambiante ($T_C = 95 \text{ K}$ pour $x = 0,1$ et 215 K pour $x = 0,2$), les valeurs de RCP sont plus grandes que les valeurs des composés $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$. Nos valeurs obtenues de la RCP sont de l'ordre de 33% à 50% de celles du gadolinium Gd [50]. Par conséquent, nos matériaux peuvent être utilisés comme réfrigérants

magnétiques actifs dans une large gamme de température et avec une variation d'entropie magnétique relativement importante.

III.3.6. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

En plus des mesures magnétiques, la spectroscopie RPE a été utilisée pour évaluer la température de transition des manganites [56–58]. Les spectres RPE enregistrés à différentes températures de l'échantillon non dopé LaMnO_3 et dopé au K sont présentés sur la **Figure III. 20**. Les signaux enregistrés à basse température montrent de fortes propriétés ferromagnétiques des matériaux, en raison de la grande largeur de raie des spectres RPE mesurés.

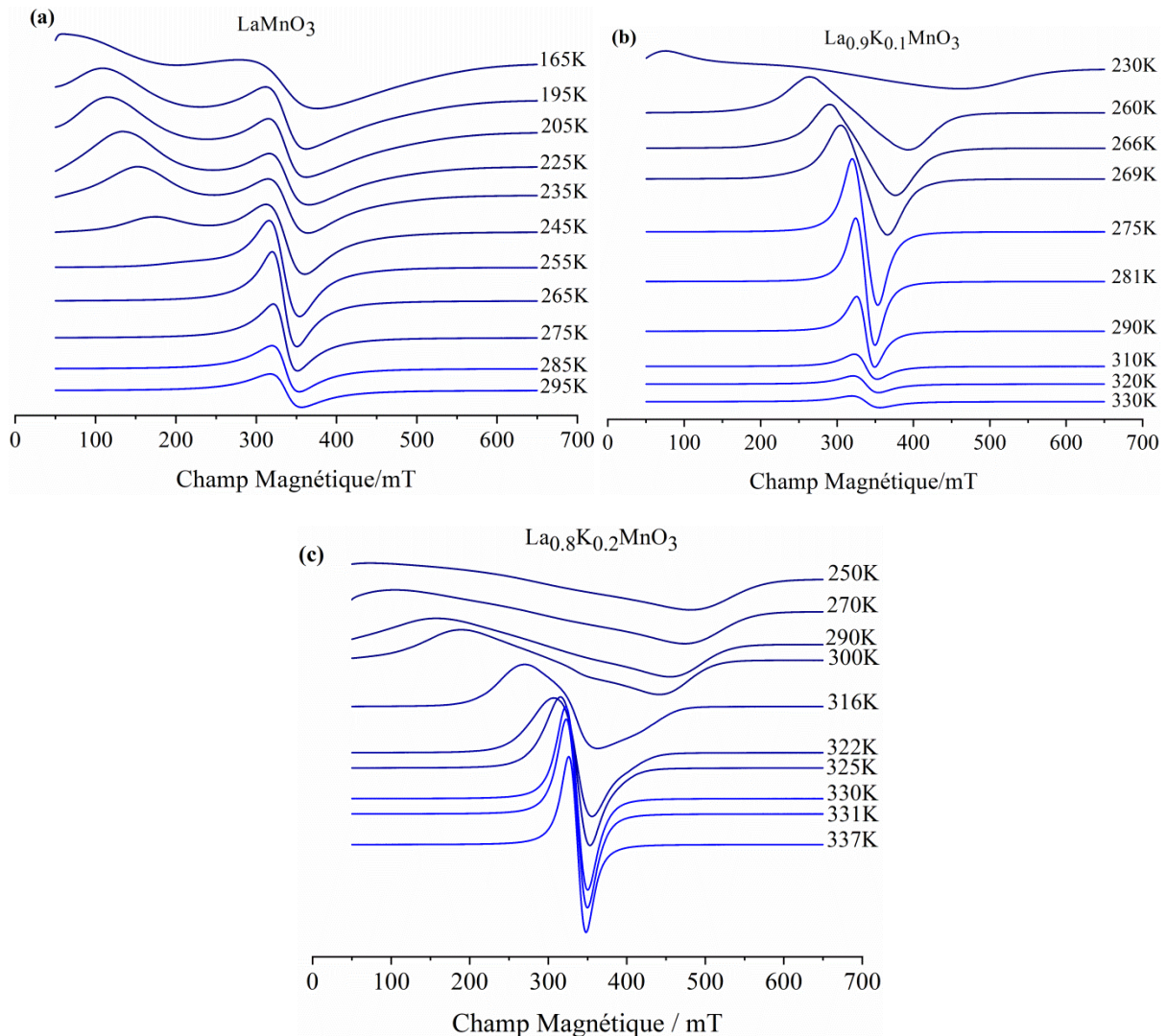


Figure III. 20. Variation des spectres RPE en fonction de la température pour LaMnO_3 de 165 K à 295 K (a), $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ de 230 K à 330 K (b), et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ de 250 K à 337 K (c).

En augmentant la température, les propriétés ferromagnétiques disparaissent, le matériau devient paramagnétique comme le montre la **Figure III. 21(a)**, où la largeur de raie est tracée en fonction de la température. La température à laquelle la largeur de raie ne présente plus des changements, représente la température de Curie qu'est résumée dans le **Tableau III. 7**. Le fort couplage de réseau-spin est mis en évidence, comme mentionné précédemment, par les changements dans les valeurs de g isotropes (**Figure III. 21 (b)**), qui restent constantes après avoir atteint la température de Curie.

Tableau III. 9. Valeurs de T_C déterminées par les mesures de la RPE.

Echantillons	T_C (K)
LaMnO_3	195 ± 20
$\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$	275 ± 5
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$	325 ± 5

On peut observer que les températures de Curie dérivées par RPE sont régulièrement plus élevées que celles dérivées par magnétométrie, comme prévu en raison de la période plus courte de l'ancienne technique de mesure.

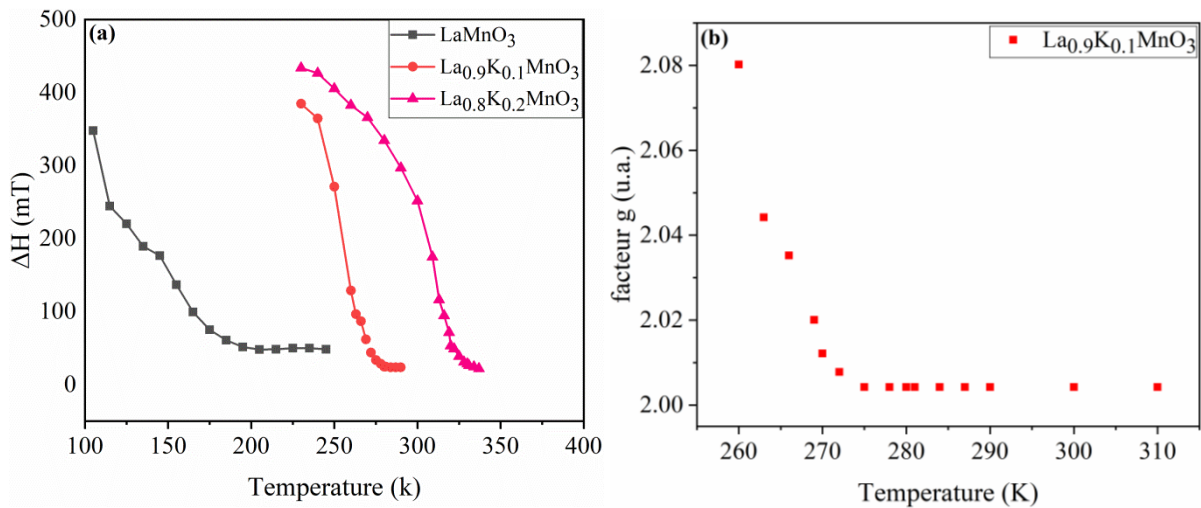


Figure III. 21. Dépendance en température de la largeur de raie ΔH pour LaMnO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$ (a). Dépendance en température du facteur g de $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ (b).

III.3.7. Mesures électriques

La variation de la résistivité en fonction de la température de l'échantillon $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ mesurée sous 2 T et en absence de champ magnétique, est représentée sur la **Figure III. 22**. L'application d'un champ magnétique de 2 T diminue la résistivité, la décrémentation

devenant plus élevée à des températures plus basses. L'échantillon $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ montre une transition isolant-métal (I-M) autour de 245 K (T_{I-M}), et 2 maxima de transitions métal-isolant (M-I) à T_{M-I}^1 et T_{M-I}^2 , avec un pic plus net bien défini à T_{M-I}^2 qui confirme un effet magnéto-calorique plus important lié à la variation d'entropie magnétique à la température de Curie.

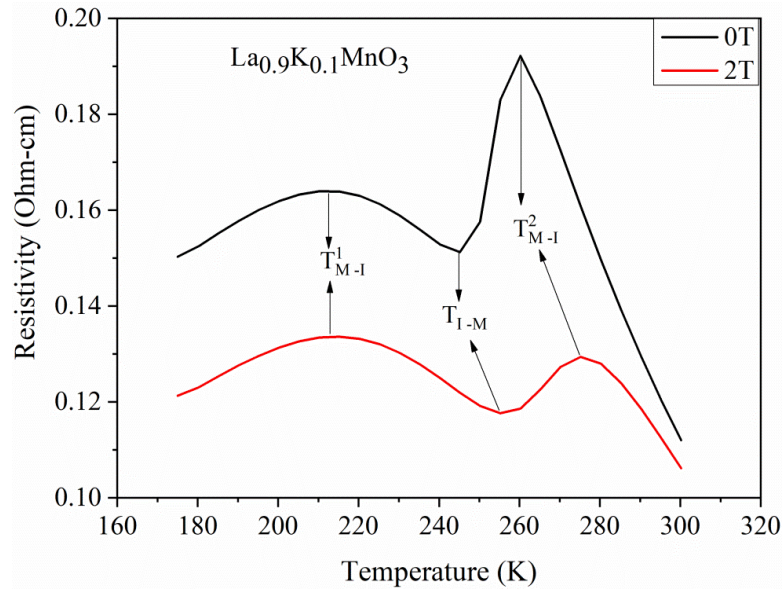


Figure III. 22. Dépendance en température de la résistivité à 2 T et à champ magnétique nul pour l'échantillon $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$.

En appliquant un champ magnétique de 2 T, la résistivité maximale diminue de 0,192 Ohm-cm à 0,129 Ohm-cm. De plus, la transition T_{M-I}^2 est décalée de 260 K en 0 T vers une température proche de T_C , du fait de la présence de la transition ferromagnétique-paramagnétique. Un comportement similaire a été décrit précédemment dans $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_y$ et $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Na}, \text{Rb}$) [23,59]. En revanche, ce résultat n'a pas été observé auparavant dans les composés de LaMnO_3 dopés au K [60–62]. La présence de deux pics maximums peut être due à la distinction de l'ordre magnétique entre l'intérieur et la surface du matériau, alors que la différence substantielle des états de valence entre La et K conduit à la présence d'inhomogénéité électronique et magnétique avec processus de séparation de phase [23]. Cela signifie que le champ magnétique externe permet de faciliter le saut des électrons e_g entre les ions Mn voisins des états d'énergie les plus bas occupés vers les états d'énergie les plus bas inoccupés, tandis que la température augmente le nombre relatif d'états d'énergie les plus bas des électrons occupés [63].

Les électrons sont mobiles dans l'état ferromagnétique homogène, de ce fait; l'état ferromagnétique et métallique doivent s'accompagner et se faciliter l'un et l'autre selon le modèle ferromagnétique à double échange (DE) [64,65]. En raison des effets de la taille des grains, du désordre du site A ou du site B et de la déformation intergranulaire dans les pérovskites ABO_3 , la compétition entre les phases ferromagnétique et antiferromagnétique est très critique pour un type particulier de désordre dans le matériau [64]. Les propriétés de transport de $La_{0,9}K_{0,1}MnO_3$ ne révèlent pas un état métallique complet en dessous de T_C , par conséquent, la résistivité semble être influencée par la rivalité entre les phases antiferromagnétiques isolantes (AFI), les phases ferromagnétiques isolantes (FMI) et les phases ferromagnétiques métalliques (FMM) [64]. Ces résultats reflètent ceux de John *et al.* (1997) qui ont également constaté que la conductivité métallique se produit en dessous de T_C dans la phase ferromagnétique et une conductivité semblable à un semi-conducteur dans la phase paramagnétique [66].

Les résultats de la magnétorésistance sont calculés à partir de la formule suivante:

$$MR = \frac{R_0 - R_H}{R_0} \quad \text{III. 14}$$

Où R_0 et R_H sont la résistance sans champ magnétique appliqué et sous un champ magnétique H . L'évolution de la magnétorésistance entre 170 K et 300 K est représentée sur la **Figure III.23**. Nous remarquons d'après cette figure que $La_{0,9}K_{0,1}MnO_3$ a une magnétorésistance élevée et atteint une valeur de pourcentage maximal de 45 % à 270 K (proche de T_C). La MR dans $La_{0,9}K_{0,1}MnO_3$ augmente à mesure que la température augmente. Dans notre échantillon, une magnétorésistance plus importante a été trouvée au voisinage de la transition ferromagnétique-paramagnétique en raison du transport électrique intergranulaire d'électrons e_g sous champ magnétique.

Des valeurs plus faibles de MR (à température ambiante) ont également été rapportées dans des travaux antérieurs tels que 5 % dans $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ sous un champ magnétique de 0,9 T [67], et 17,4 % dans $La_{0,625}Ca_{0,315}Sr_{0,06}MnO_3$ sous 1 T [68,69].

La transition métal-isolant est intimement liée à l'ordre ferromagnétique dans les matériaux. La forte relation entre les propriétés magnétiques et électroniques reflète une contribution importante de la diffusion de spin des électrons de conduction sur les centres magnétiques locaux.

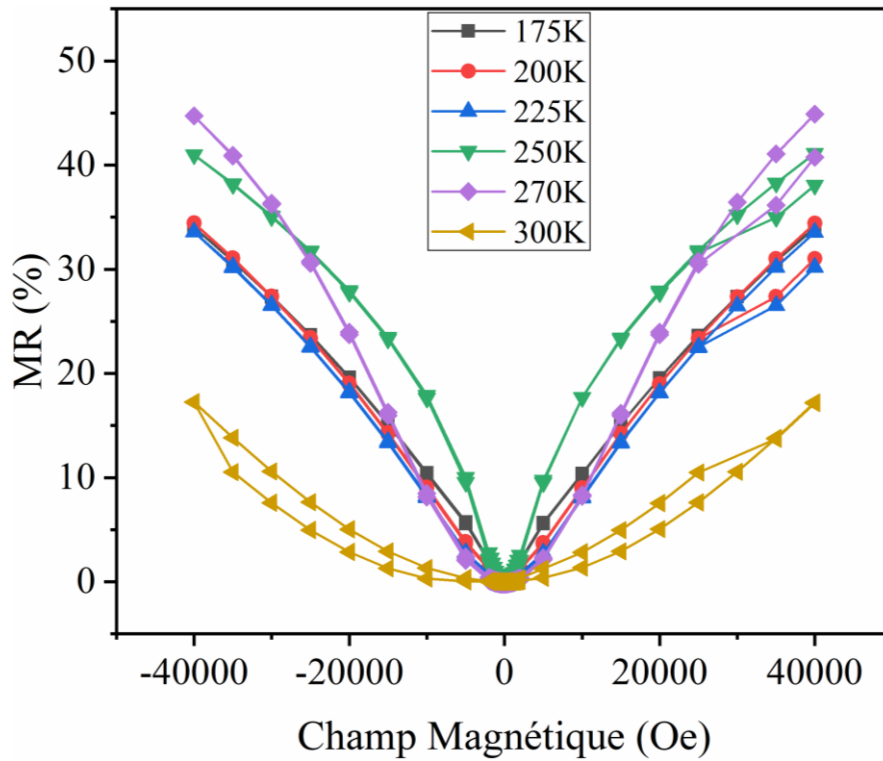


Figure III. 23. Magnétorésistance en fonction du champ magnétique à différentes températures pour $La_{0,9}K_{0,1}MnO_3$.

III.4. Influence de la substitution du Mn par Fe sur les propriétés structurales et magnétocaloriques dans $La_{1-x}A_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ (A= Na, Li) ($x = 0,1; 0,2$)

III.4.1. Etude structurale des composés de type $La_{1-x}A_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$

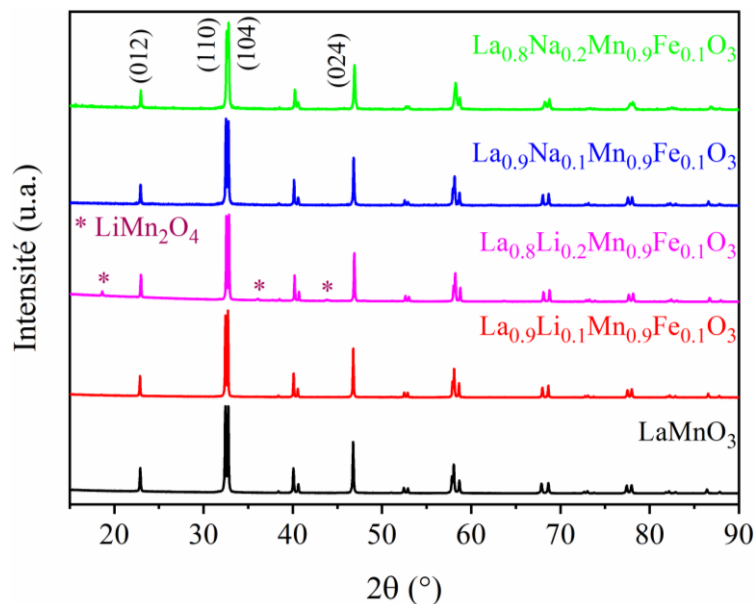


Figure III. 24. Diagrammes de DRX pour $La_{1-x}Li_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ et $La_{1-x}Na_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ ($x = 0,1; 0,2$) par rapport à l'échantillon non dopé $LaMnO_3$.

Les diffractogrammes de DRX à température ambiante de $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ avec $x = 0,1$ et $0,2$ sont représentés sur la **Figure III.24**. Tous les échantillons dopés au Fer et calcinés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se cristallisent dans la structure rhomboédrique et correspondent au groupe d'espace $R\bar{3}c$ (PDF-ICDD 89-0679). L'affinement de Rietveld a été effectué à l'aide du programme FullProf et les résultats sont illustrés sur la **Figure III.25**. Les paramètres cristallographiques obtenus des échantillons dopés sont fournis dans le **Tableau III. 10**.

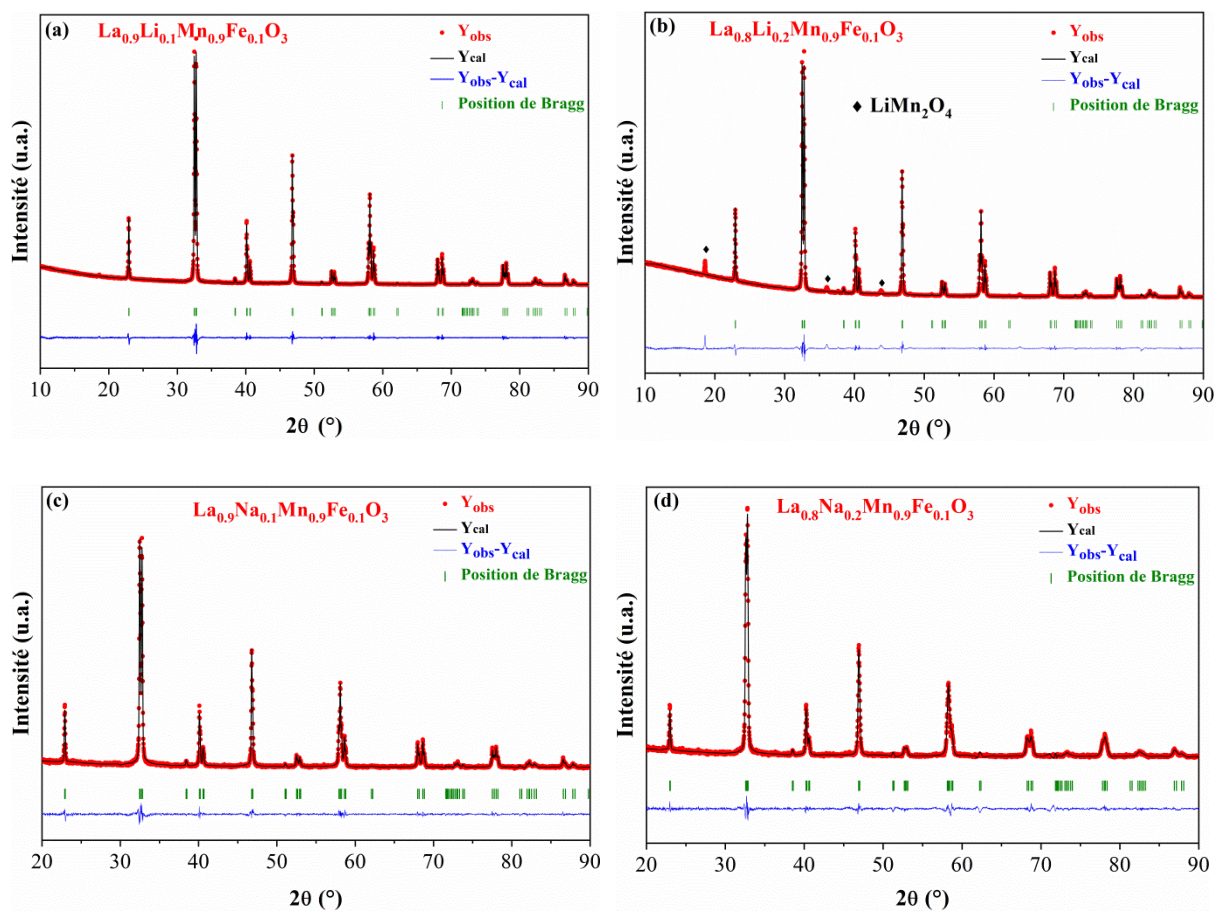


Figure III. 25. Profil des intensités observées (en rouge) et calculées (en noir) des raies de diffraction des rayons X obtenues par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ pour les échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=0,1; 0,2$) calcinés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Les positions de Bragg sont marquées par des traits verticaux en vert. La différence entre les intensités mesurées et calculées est présentée en bleu en bas du diagramme.

Tableau III. 10. Les paramètres structuraux des composés $La_{1-x}Li_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ et $La_{1-x}Na_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$.

Composés	$La_{1-x}Li_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$		$La_{1-x}Na_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$	
	$x=0,1$	$x=0,2$	$x=0,1$	$x=0,2$
Structure	rhomboédrique	rhomboédrique	rhomboédrique	rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
$\langle r_A \rangle$ (Å)	1,316	1,272	1,326	1,292
t_f	0,9318	0,9167	0,9829	0,9508
a, b (Å)	5,5096	5,5071	5,5118	5,4935
c (Å)	13,3269	13,3153	13,3349	13,3309
V (Å ³)	350,351	349,722	350,835	348,4670
D_{SC} (nm)	92	88	59	43
R_p	7,31	8,35	12,30	14,10
R_{wp}	8,50	9,17	15,10	17,60
R_{exp}	3,46	3,42	12,66	12,89

Les échantillons $La_{0,9}Li_{0,1}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$, $La_{0,9}Na_{0,1}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ et $La_{0,8}Na_{0,2}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ cristallisent dans une seule phase rhomboédrique pure sans apparition d'aucune phase secondaire. Lorsque 20 % de Lithium a été ajouté avec 10 % de Fer, le matériau présente une faible quantité de $LiMn_2O_4$ comme ce qui a été observé dans la première partie de la DRX de $La_{0,8}Li_{0,2}MnO_3$. On peut remarquer sur la **Figure III.24**, qu'aucun changement de structure n'a été trouvé par l'ajout de Li et Fe dans $LaMnO_3$ en raison du petit rayon ionique de Li (0,92 Å) et les valeurs des rayons ioniques entre Mn et Fe qui sont proches (Mn^{3+} (0,65 Å) et Fe^{3+} (0,64 Å)). Par conséquent, les ions Fe et Li peuvent être incorporés facilement dans la structure de $LaMnO_3$ sans aucune distorsion de réseau. Puisque la quantité sélectionnée de Li était importante, la phase spinelle $LiMn_2O_4$ s'est formée.

III.4.2. Etude morphologique des composés de type $La_{1-x}A_xMn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$

La morphologie et la taille des particules cristallines de $La_{0,8}Na_{0,2}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ ont été examinées par microscopie électronique à balayage de haute résolution (**Figure III.26**). L'image MEB illustre un contraste homogène d'une seule phase avec une couleur uniforme de notre phase manganite, sans présence d'impuretés. D'après l'utilisation d'une distribution log-normale de la **Figure III.27**, la taille moyenne des grains est de l'ordre de 122 nm.

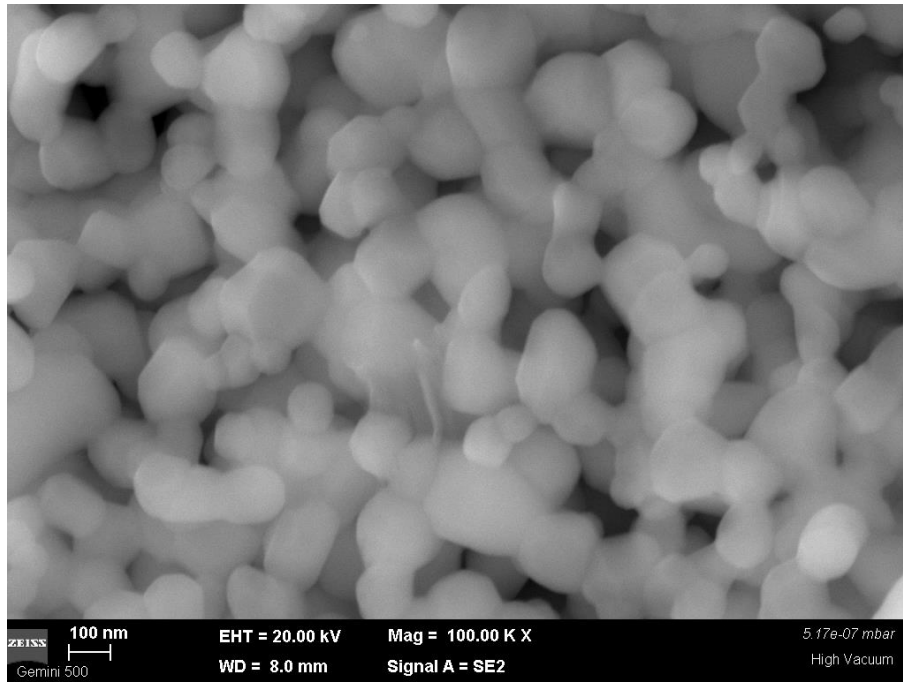


Figure III. 26. Photographie MEB enregistrée à 20 kV sur l'échantillon de $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

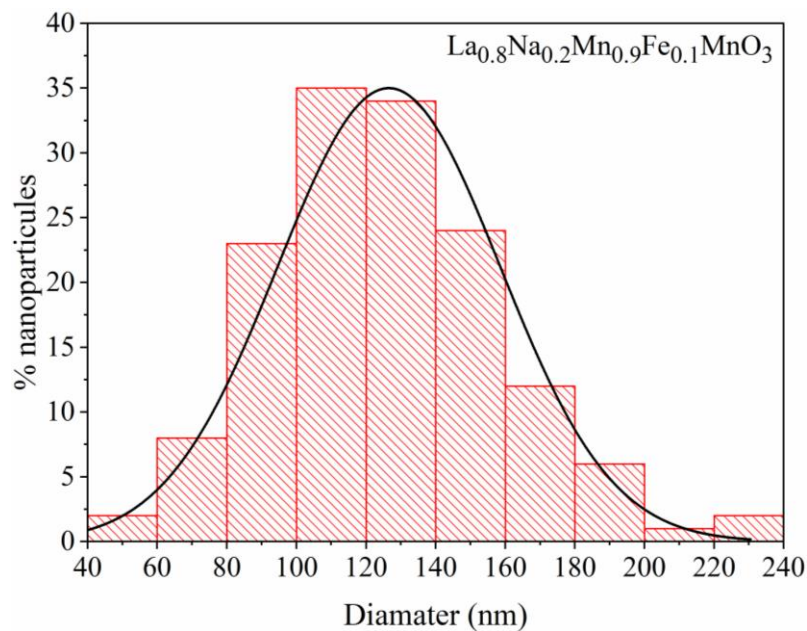


Figure III. 27. Distribution statistique du diamètre des nanoparticules d'après l'analyse d'image MEB.

La distribution élémentaire dans la pérovskite a été vérifiée en utilisant la cartographie élémentaire EDS comme dans la **Figure. III.28**. Selon les images cartographiques, on peut observer que les éléments chimiques La, Mn et Fe sont uniformément distribués (distribution de façon homogène), alors que la distribution du sodium et l'oxygène est fortement

hétérogène, indiquant que Na et Fe ont été incorporés avec succès dans toute la structure LaMnO_3 .

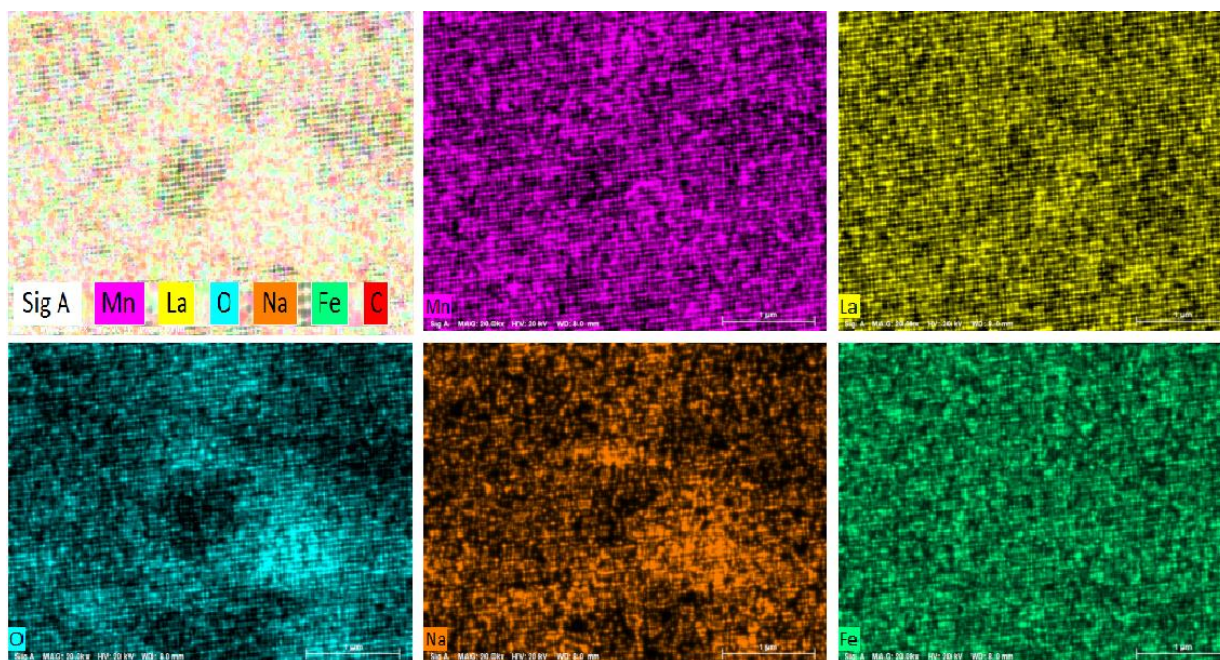


Figure III. 28. Distribution des éléments La, Mn, Na, Fe, O effectué par EDS pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

III.4.3. Mesures par spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à la température ambiante afin de déterminer l'état de valence des atomes de fer dans les échantillons dopés au Fer. Comme on peut le voir sur la **Figure III.29**, les spectres sont des doublets qui indiquent le caractère paramagnétique des manganites à la température ambiante. Un tel résultat est en bon accord avec les mesures magnétiques obtenues à partir de l'analyse SQUID. Ainsi, la transition ferromagnétique-paramagnétique a été trouvée avant la température ambiante, à 150 K, pour $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et 185 K pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (T_C a été obtenue à partir des données magnétiques). Les valeurs de déplacement isomérique (IS) sont de l'ordre de $0,355 \text{ mm.s}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et de $0,368 \text{ mm.s}^{-1}$ pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. Les résultats des déplacements isomériques obtenus à partir des paramètres Mössbauer confirment que les ions Mn substitués par Fe correspondent à Fe^{3+} dans les échantillons avec l'état de spin $S = 5/2$, dans un système octaédrique composé de 6 anions d'oxygène [70, 71]. Pour cette raison, 10 % des ions ^{57}Fe étaient absolument dopés dans $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0,1, 0,2$), et forment un octaèdre FeO_6 en combinaison avec MnO_6 [72]. La séparation quadripolaire (quadrupole splitting QS) diminue de $0,347$ à $0,305 \text{ mm.s}^{-1}$ au fur et à mesure que la teneur en Na augmente et par conséquent, la température de transition magnétique change. Les

paramètres des spectres Mössbauer obtenus par ajustement des données expérimentales sont présentés dans le **Tableau III. 11**.

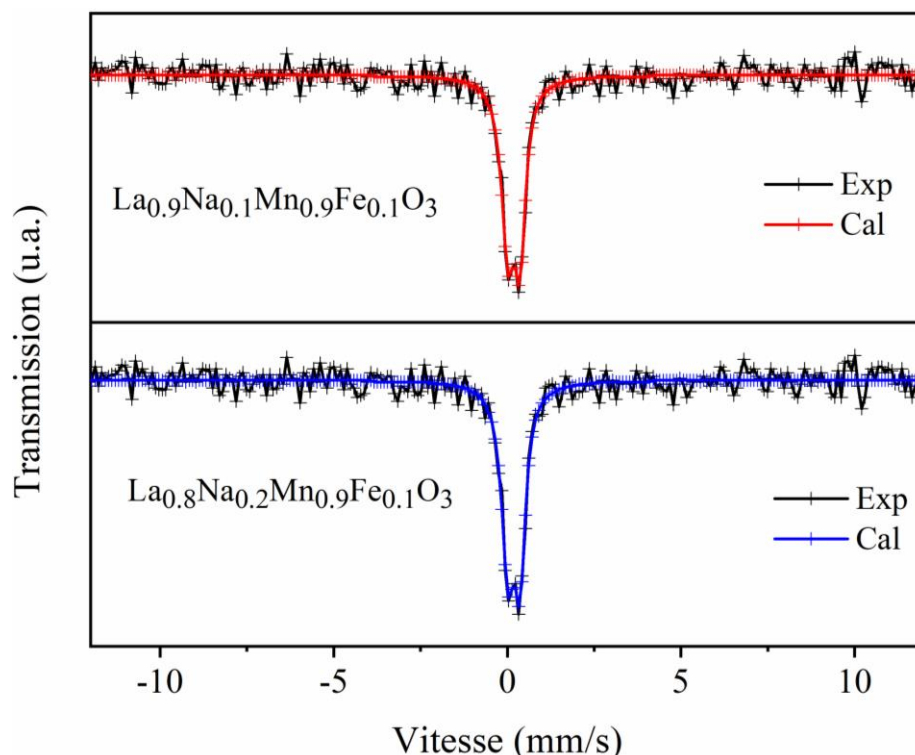


Figure III. 29. Spectres Mössbauer obtenus à 300 K des composés $La_{1-x}Na_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ ($x = 0,1; 0,2$).

Tableau III. 11. Les paramètres Mössbauer des échantillons $La_{1-x}Na_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ ($x = 0,1; 0,2$).

Composés	Comportement	IS ($mm.s^{-1}$)	QS ($mm.s^{-1}$)
$La_{0.9}Na_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	Doublet	0,355	0,347
$La_{0.8}Na_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	Doublet	0,368	0,305

III.4.4. Etude des propriétés magnétocaloriques des composés $La_{1-x}A_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$

La **Figure III. 30** montre l'aimantation M (T) en fonction de la température, mesurée sous un champ magnétique appliqué de 0.05 T pour les échantillons $La_{1-x}A_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ ($A = Na; Li$) ($x = 0,1; 0,2$). Lorsque la température augmente, l'aimantation diminue en raison du changement d'ordre de spin dans le matériau, ce qui correspond au passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. En raison de l'affaiblissement du comportement ferromagnétique [28], une forte diminution de T_C (**Figure III. 31**) a été observée en ajoutant le Fer (Fe) dans $La_{1-x}Na_xMnO_3$ et $La_{1-x}Li_xMnO_3$ à des valeurs de 145 K, 185 K, 80 K et 55 K pour $La_{0.9}Na_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, $La_{0.8}Na_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, $La_{0.9}Li_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ et $La_{0.8}Li_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, respectivement. Par conséquent, la substitution du métal de transition

Mn ($3d^5$) par Fe ($3d^6$) entraîne une modification significative de la structure magnétique [38]. En raison de la faible diminution des paramètres de maille (**Tableau III. 8**), les angles de liaison Mn–O–Mn sont modifiés [73] par rapport à la phase rhomboédrique des composés $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, ce qui réduit indirectement T_C et l'aimantation pour les échantillons dopés au Fe. Des résultats similaires de la diminution de T_C avec l'ajout de Fe accompagnée d'une diminution de la conduction métallique sont également observés dans des travaux antérieurs des manganites $\text{LaMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ [74], $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [75], $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [76], et $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ [77].

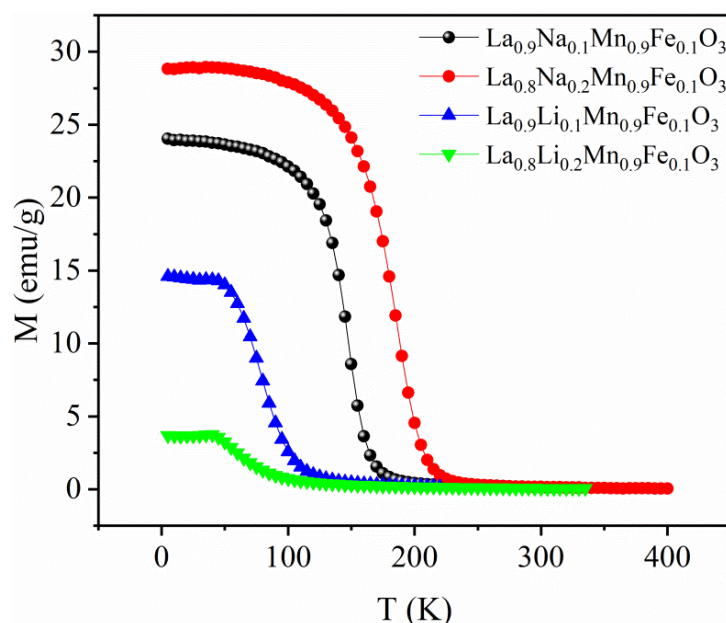


Figure III. 30. Les courbes de l'aimantation en fonction de la température des manganites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) à $\mu_0H = 0,05$ T.

La diminution évidente de la température de Curie, et de l'aimantation avec l'ajout de Fe reflètent un affaiblissement de l'ordre ferromagnétique à longue distance dans l'interaction à double échange, en raison de la diminution de l'angle de liaison Mn-O-Mn et de l'augmentation de la longueur de la liaison Mn-O [8,78,79]. Ainsi le dopage par Fe entraîne une redistribution des états de valence Mn^{3+} qui réduit l'interaction de double échange ferromagnétique (FMDE) $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{4+}$ (qui est l'origine de la ferromagnétisme dans ces manganites) [8,79], avec génération des interactions de super échange antiferromagnétiques (AFMSE) $\text{Mn}^{4+}\text{--O--Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{4+}\text{--O--Fe}^{3+}$, et des interactions de double échange ferromagnétiques (FMDE) $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Fe}^{3+}$. Par conséquent, un ordre ferromagnétique à courte portée peut être construit dans $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. Donc une variation considérable entre les courbes M-T accompagnée d'une diminution cruciale de l'aimantation a été observée.

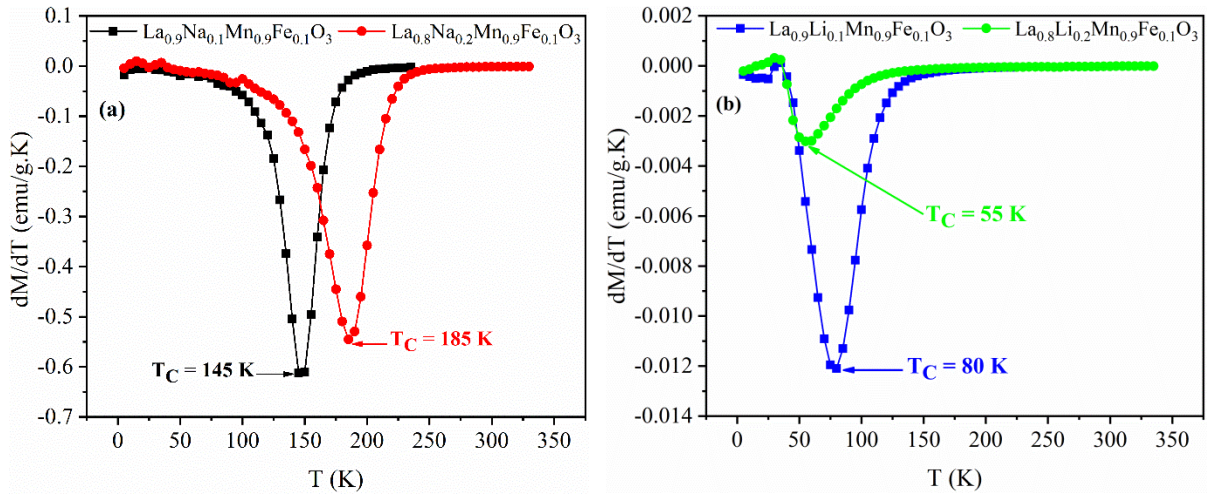


Figure III. 31. Les courbes de $dM/dT = f(T)$.

La **Figure III.32** montre les résultats de mesure des isothermes de l'aimantation M ($\mu_0 H_a$) pour $La_{1-x}Li_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ et $La_{1-x}Na_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ autour de la température de transition dans une plage de champ magnétique de 0 à 5 T. En dessous de T_C , l'aimantation augmente considérablement pour $\mu_0 H_a < 0,4$ T, et continue d'augmenter avec l'induction magnétique et a tendance à saturer pour des valeurs de $\mu_0 H_a$ plus élevées, indiquant la présence d'un comportement ferromagnétique en dessous de T_C des matériaux dopés. On peut voir que dans une plage de champ magnétique de 0 à 5 T, tous les échantillons présentent un changement linéaire des isothermes au-dessus de leur T_C en raison de la présence d'un comportement paramagnétique causée par l'agitation thermique qui affecte l'arrangement des moments magnétiques [80].

L'ordre de transition de phase lié à l'effet magnéto-calorique a été déterminé à partir des tracés d'Arrott de la **Figure III. 33**. Pour chaque échantillon, la pente des lignes détermine la nature de l'ordre de transition magnétique. Selon le critère de Banerjee [36], la pente positive indique une transition de second ordre et la pente négative correspond à la transition de premier ordre. Comme on peut le voir sur la **Figure III.33**, toutes les courbes des échantillons présentent une pente positive reflétant la transition magnétique de second ordre autour de T_C (les résultats ont été obtenus à partir des données des isothermes de l'aimantation de la **Figure III. 32**).

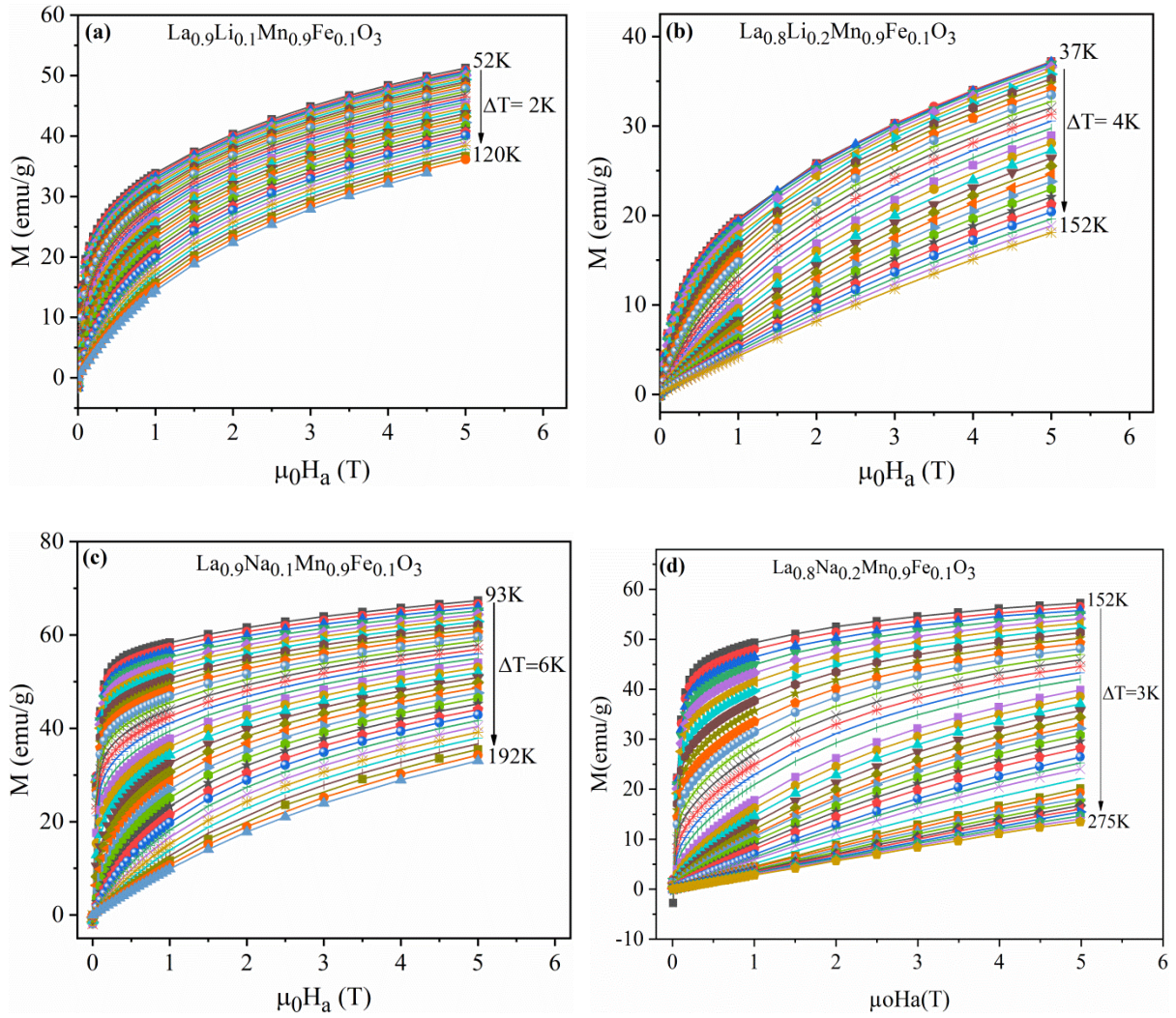


Figure III.32. Isothermes $M(T, H)$ des échantillons $La_{1-x}Li_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ et $La_{1-x}Na_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$.

La variation d'entropie magnétique ΔS_M autour de T_C a été calculée en utilisant l'équation III.12 présentée dans la première partie de ce chapitre. D'après la Figure III.34, la valeur de $|\Delta S_M|$ s'améliore en augmentant le champ magnétique appliqué et montre un maximum proche de T_C . La transition magnétique des matériaux peut être définie à partir du signe de $(-\Delta S_M)$. Ainsi, la transition antiferromagnétique (AFM) présente un signe négatif de $(-\Delta S_M)$ en raison du désordre d'orientation des sous-réseaux magnétiques. D'un autre côté, en raison de la création d'une configuration magnétiquement ordonnée par le champ magnétique appliqué $\mu_0 H_a$, l'ordre ferromagnétique (FM) indique un signe positif de $(-\Delta S_M)$ [38].

Les valeurs de la variation d'entropie magnétique sont 1,54; 0,96; 2,52 et 2,85 J Kg⁻¹K⁻¹ respectivement pour $La_{0.9}Li_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, $La_{0.8}Li_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, $La_{0.9}Na_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ et $La_{0.8}Na_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$. En Comparaison avec les résultats des propriétés magnétocaloriques de la première partie, il est clair que T_C et $|\Delta S_M^{\max}|$ chutent avec la substitution des ions

Mn^{3+} par des ions Fe^{3+} en raison de la diminution de l'aimantation à saturation et l'abaissement de l'interaction DE $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ et de l'important couplage spin-réseau [81]. La réduction de la variation d'entropie dans les matériaux à basse température de Curie a également été décrite dans $La_{0.5+x+y}Li_{0.5-3x}Ti_{1-3y}Mn_{3y}O_3$ [82].

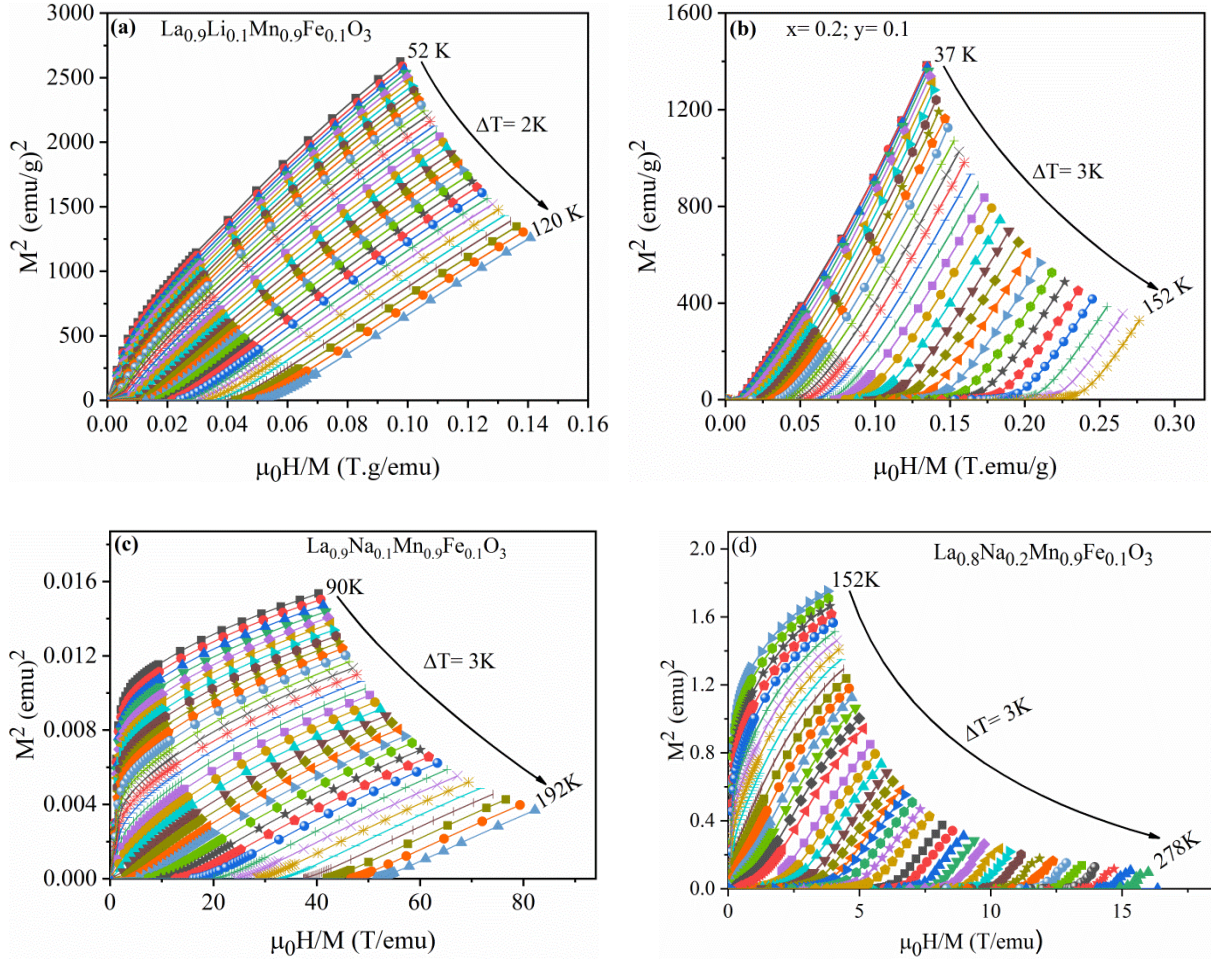


Figure III. 33. Les courbes d'Arrott pour $La_{1-x}Li_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ et $La_{1-x}Na_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ autour de T_C .

La **Figure III.35** représente la progression des valeurs RCP en fonction du champ magnétique pour $La_{1-x}Li_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ et $La_{1-x}Na_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ ($x = 0,1; 0,2$). L'augmentation évidente de la largeur des pics δT_{FWHM} des courbes de $(-\Delta S_M)$ par l'ajout de 10 % de Fe dans $La_{1-x}Na_xMnO_3$ entraîne une augmentation de la RCP à 198,13 JKg^{-1} pour $La_{0.9}Na_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ et 210,17 JKg^{-1} pour $La_{0.8}Na_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$. Ces valeurs sont supérieures aux résultats de la RCP rapportés pour d'autres manganites [12,46]. D'autre part, les valeurs de la RCP pour $La_{1-x}Li_xMnO_3$ diminuent avec le dopage par Fe à 92 et 64 JKg^{-1} . Par conséquent, l'effet de la substitution par Fe sur la température de Curie et les propriétés magnéto-caloriques de $La_{1-x}A_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ dopé au Na et Li ont été étudiés.

Ces résultats de $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ dopés au Fer n'ont pas été rapportés auparavant pour les manganites.

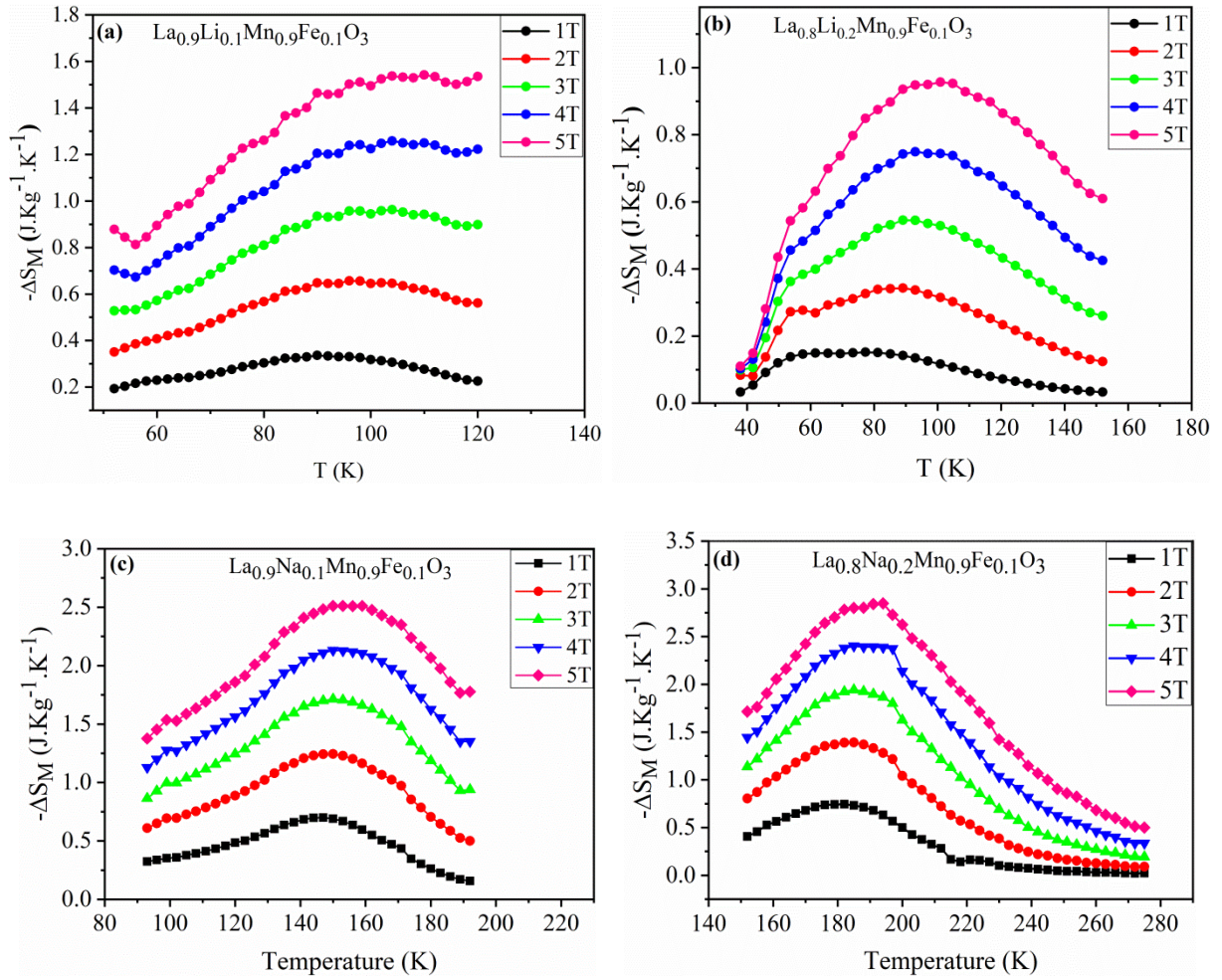


Figure III. 34. Variation de l'entropie magnétique de $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$) en fonction de la température.

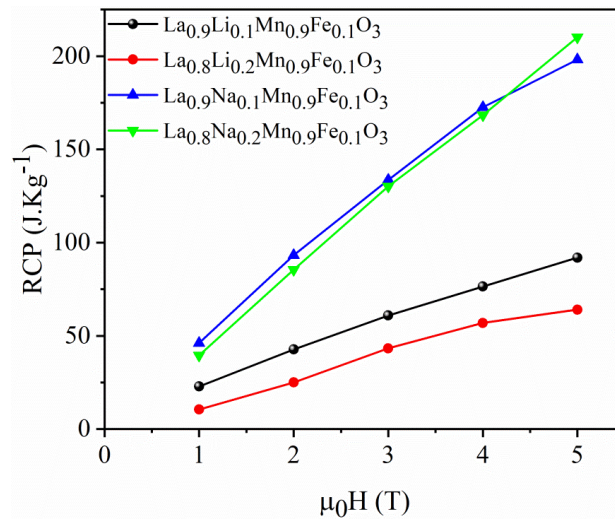


Figure III. 35. Puissance de refroidissement relative (RCP) en fonction du champ magnétique pour $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

III.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé avec succès la série des oxydes de manganèse $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ($x = 0,1; 0,2$) par la méthode de flash combustion. Les échantillons élaborés ont été calcinés à 1000 °C. Cette méthode s'est révélée être particulièrement intéressante puisqu'elle permet l'obtention des poudres quasi-pures en une seule étape et en un temps très court. Tous les échantillons synthétisés présentent une structure rhomboédrique avec un groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{c}$ et une petite quantité de phases secondaires LiMn_2O_4 a été observée avec l'augmentation de la concentration en Li à 20 %. Les images enregistrées par MEB montrent la cristallinité des échantillons avec une taille moyenne des grains de l'ordre de 176 nm pour LaMnO_3 . La substitution des ions La par Na ou K réduit la taille moyenne des nanoparticules à une valeur de 122 nm pour $\text{La}_{0,2}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$, 152 nm pour $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ et 77 nm pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$. Une forte relation entre la température de transition magnétique et la différence de rayon ionique de Li, Na et K a été clairement déterminée dans cette étude. Comme discuté ci-dessus, les composés manganites présentent une transition de second ordre et une augmentation de la température de Curie T_C respectivement de 265 K à 330 K pour $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$, et de 271 K à 308 K pour $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en Li diminue T_C de 215 K pour $\text{La}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{MnO}_3$ à 75 K pour $\text{La}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{MnO}_3$ à cause de la présence de faible quantité de la phase secondaire. Des propriétés magnétocaloriques intéressantes avec une transition magnétique proche de la température ambiante ont été déterminées pour le dopage en potassium en raison de leur plus grand rayon ionique. Ainsi, nous avons étudié le changement des propriétés magnétocaloriques de $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ par le dopage au Fe. Cette étude renforce le concept que T_C et $-\Delta S_M^{\text{max}}$ diminuent en remplaçant le site Mn par Fe, et aucune transformation du rhomboédrique en un système cubique ou orthorhombique n'a été déterminée. Les changements dans ces propriétés magnétocaloriques ont été interprétés en se basant sur le fait que la substitution de Mn^{3+} par Fe^{3+} réduit le nombre des sites Mn, ce qui affaiblit les interactions de double échange (DE) entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . Les résultats de la spectrométrie Mössbauer montrent un comportement paramagnétique à température ambiante et confirment l'état trivalent de Fe dans les échantillons. De plus, la grande largeur à mi-hauteur des échantillons dopés au Fe augmente la puissance relative de refroidissement, ce qui montre un avantage intéressant pour la réfrigération magnétique.

Nous verrons par la suite au chapitre IV que la maîtrise de la synthèse par flash combustion a permis de préparer des poudres dopées par K^+ et Pb^{2+} pour l'étude de l'effet du plomb sur les propriétés magnéto-caloriques des manganites.

Références:

- [1] M. Iqbal, M. N. Khan, A.A. Khan, N. Zafar, *J. Alloys Compd.* 769, (2018) 766-776.
- [2] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) R15622.
- [3] S.A. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.* 340 (2013) 131-139.
- [4] S.L. Ye, W.H. Song, J. M. Dai, S.G. Wang, K.Y. Wang, C.L. Yuan, Y.P. Sun, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5915-5919.
- [5] S. Roy, Y.Q. Guo, S. Venkatesh, N. Ali, *J. Phys. Condens. Matter*, 13 (2001) 9547.
- [6] S. Bhattacharya, R. K. Mukherjee, B. K. Chaudhuri, H.D. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4101-4103.
- [7] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 914.
- [8] L. Li, K. Nishimura, W.D. Hutchison, K. Mori, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 175002.
- [9] H. Terashita, J. J. Garbe, J.J. Neumeier, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 094403.
- [10] X. Huang, W. Chen, W. Wu, Y. Zhou, J. Wu, Q. Wang, Y. Chen, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 27 (2016) 5395-5402.
- [11] G. Venkataiah, D. C. Krishna, M. Vithal, S.S. Rao, S.V. Bhat, V. Prasad, P.V. Reddy, *Phys. B: Condens. Matter.* 357 (2005) 370-379.
- [12] S.K. Barik, C. Krishnamoorthi, R. Mahendiran, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 1015-1021.
- [13] L.K. Leung, A.H. Morrish, B.J. Evans, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 4069.
- [14] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 15299.
- [15] M. Hsini, S. Hcini, S. Zemni, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (2018) 81-87.
- [16] W. Yan, G. Lei, L. Yanbin, W. Zhixian, *Chin. J. Chem. Eng.* 18 (2010)397-401.
- [17] C. Bernard, B. Durand, M. Verelst, P. Lecante, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2821-2826.
- [18] Y. Li, L. Xue, L. Fan, Y. Yan, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 493-497.
- [19] Y. Li, S. Yao, L. Xue, Y. Yan, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4455-4459.
- [20] Z.X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, C.W. Hu, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 554-559.
- [21] W. Wenwei, C. Jinchao, W. Xuehang, L. Sen, W. Kaituo, T. Lin, *Adv. Powder*

- Technol. 24 (2013)154-159.
- [22] R. Das, A. Midya, M. Kumari, A. Chaudhuri, X. Yu, A. Rusydi, R. Mahendiran, J. Phys. Chem. C. 123 (2019) 3750-3757.
- [23] Y.K. Lakshmi, G.Venkataiah, M. Vithal, P.V. Reddy, Phys. B: Condens. Matter. 403 (2008) 3059-3066.
- [24] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Fan, J. Alloys Compd. 577 (2013) 288-294.
- [25] F.Y. Shih, K.Z. Fung, J. Alloys Compd. 391 (2005) 95-103.
- [26] R.J. Tilley, Understanding solids: the science of materials. (2004).
- [27] V.Goldschmidt, Geochemistry.Oxford University Press (1958).
- [28] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A. 32 (1976) 751-767.
- [29] D. Kharkhan, Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. (2019).
- [30] N. Kharrat, I.S. Debbebi, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou, L. Sicard, J. Supercond. Nov. Magn. 32 (2019) 1241-1251.
- [31] G. Shabbir, A.H. Qureshi, K. Saeed, Mater. Lett. 60 (2006) 3706-3709.
- [32] S. Ait Bouzid, M. Sajjeddine, O. Mounkachi, M. Mansori, A. Essoumhi, J. Magn. Magn. Mater. 537 (2021)168194.
- [33] V.D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole, J. Theor. Appl. Phys. 6 (2012) 1-8.
- [34] A.C. Galca, M. Oumezzine, A. Leca, C.F. Chirila, V. Kuncser, A. Kuncser, C.Ghica, L. Pasuk, M. Oumezzine, Appl. Phys. Lett. 111 (2017) 182409.
- [35] E. Oumezzine, S. Hcini, E. K. Hlil, E. Dhahri, M. Oumezzine, Phys. B: Condens. Matter. 477 (2015) 105-112.
- [36] B. K. Banerjee, Phys. Lett. 12 (1964) 16–17.
- [37] S. Das and T. K. Dey, J. Alloys Compd. 440 (2007) 30–35.
- [38] R. M'nassri, A. Selmi, N.C. Boudjada, A. Cheikhrouhou, J. Therm. Anal. Calorim. 129 (2017) 53-64.
- [39] T. Sarkar, , A.K. Raychaudhuri, A.K. Bera, S.M. Yusuf, New J. Phys. 12 (2010)123026.
- [40] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, J. Appl. Phys. 86 (1999) 565-575.
- [41] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, J. Appl. Phys. 90 (2001) 4614-4622.
- [42] I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov, A. S. Mankevich, I. E. Korsakov, Phys. Solid State. 52 (2010) 789–793.
- [43] A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.S. Mankevich, I. E. Korsakov, Phys. B: Condens. Matter. 406 (2011) 885-889.

- [44] N.T. Hien, N.P. Thuy, *Phys. B: Condens. Matter.* 319 (2002) 168-173.
- [45] .H. El-Sayed, M.A. Hamad, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (2018) 4167-4171.
- [46] S. Ghodhbane, A. Dhahri, N. Dhahri, E. K. Hlil, J. Dhahri, *J. Alloys Compd.* 550 (2013) 358–364.
- [47] T. Tang, K. M. Gu, Q. Q. Cao, D. H. Wang, S. Y. Zhang, Y. W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* 222 (2000) 110–114.
- [48] M. Khelifi, K. Dhahri, J. Dhahri, E. Dhahri, E.K. Hlil, *Ph. Transit.* 92 (2019) 411-418.
- [49] M.H. Phan, N.D. Tho, N. Chau, S.C. Yu, M. Kurisu, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 103901.
- [50] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [51] A. M. Ahmed, G. Papavassiliou, H. F. Mohamed, E. M. M. Ibrahim, *J. Magn. Magn. Mater.* 392 (2015) 27–41.
- [52] O. Hassayoun, M. Baazaoui, M.R. Laouyenne, F. Hosni, E.K. Hlil, M. Oumezzine, K. Farah, *J. Phys. Chem. Solids.* 135, (2019) 109058.
- [53] M. R. Laouyenne, M. Baazaoui, K. Farah, E. K. Hlil, and M. Oumezzine, *J. Magn. Magn. Mater.* 474 (2019) 393-399.
- [54] P. Nisha, S.S. Pillai, M.R. Varma, K. G. Suresh, *J. Magn. Magn. Mater.* 327 (2013) 189-195.
- [55] M. Koubaa, Y. Regaieg, W. C. Koubaa, A. Cheikhrouhou, S. Ammar-merah, F. Herbst, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 252–257.
- [56] S. I. Andronenko, A. A. Rodionov, A. V Fedorova, and S. K. Misra, *J. Magn. Magn. Mater.* 326 (2013) 151–156.
- [57] J. Fan, W. Tong, L. Zhang, Y. Shi, Y. Zhu, D. Hu, Z. Weichun, Y. Yao, L. Langsheng, P. Li, Y. Zhang, *Phys. Status Solidi B.* 249 (2012) 1634-1638.
- [58] A.N. Ulyanov, H.D. Quang, N.E. Pismenova, S.C. Yu, G.G. Levchenko, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1556-1559.
- [59] J. Yang, W.H. Song, R.L. Zhang, Y.Q. Ma, B.C. Zhao, Z.G. Sheng, J.M. Dai, Y.P. Sun, *Solid State Commun.* 131 (2004) 393-398.
- [60] C. Shivakumara, M.B. Bellakki, *Bull. Mater. Sci.* 32 (2009), 443-449.
- [61] G. Huo, Z. Gu, S. Liu, Y. Wang, , Y. Wang, *J. Alloys Compd.* 433 (2007) 41-45.
- [62] C. Boudaya, L. Laroussi, E. Dhahri, J.C. Joubert, A. Cheikh-Rouhou, *J. Phys. Condens. Matter.* 10 (1998) 7485.
- [63] A.C. Galca, M. Oumezzine, A. Leca, C. F. Chirila, V. Kuncser, A. Kuncser, C. Ghical, I. Pasuk, M. Oumezzine, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 182409.
- [64] S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, C.L. Zhang, J. Du, Y. P. Sun, J. Fang, *J. Magn. Magn. Mater.* 248 (2002) 26-33.

- [65] N. Kallel, M. Hazzez, N. Ihzaz, J. Supercond. Nov. Magn. 32 (2019) 2623-2631.
- [66] N. Abdelmoula, E. Dhahri, N. Fourati, L. Reversat, J. Alloys Compd. 365 (2004) 25-30.
- [67] R.F. Marques, P.R. Abernethy, J.A. Matthew, C.O. Paiva-Santos, L. Perazolli, M. Jafelicci Jr, S.M. Thompson, J. Magn. Mater. 272 (2004) 1740-1741.
- [68] F. Ji, S. Zhao, Z. Li, T. Sun, Y. Liu, G. Dong, S. Zhang, X. Liu, Mater. Res. Express, 6 (2019) 086326.
- [69] Q. Li, L. Xing, M. Xu, J. Alloys Compd. 710 (2017) 771-777.
- [70] K. Hayat, M.A. Rafiq, A. ur Rahman, A.A. Khan, M.M. Hasan, Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 23 (2013) 388-394.
- [71] A.G. Mostafa, E.K. Abdel-Khalek, W.M. Daoush, S.F. Moustfa, J. Magn. Mater. 320 (2008), 3356-3360.
- [72] W. Tong, B. Zhang, S. Tan, Y. Zhang, Phys. Rev. B 70 (2004) 014422.
- [73] M.S. Anwar, F. Ahmed, B.H. Koo, J. Alloys Compd. 617 (2014) 893-898.
- [74] K. De, R. Ray, R.N. Panda, S. Giri, H. Nakamura, T. Kohara, J. Magn. Mater. 288 (2005) 339-346.
- [75] W. Boujelben, M. Ellouze, A. Cheikh- Rouhou, R. Madar, H. Fuess, Phys. Status Solidi A. 201 (2004) 1410-1415.
- [76] A. Ammar, S. Zouari, A. Cheikh- Rouhou, Phys. Status Solidi C. 1 (2004) 1645-1648.
- [77] J. Zhang, F. Wang, P. Zhang, Q. Yan, J. Appl. Phys. 86 (1999) 1604-1606.
- [78] J. Yang, W.H. Song, Y.Q. Ma, , R. L. Zhang, , B.C. Zhao, Z.G. Sheng, J. M. Dai, Y.P. Sun,. Phys. Rev. B. 70 (2004) 092504.
- [79] L. Li, K. Nishimura, M. Fujii, K. Mori, Solid State Commun. 144 (2007) 10-14.
- [80] S. Guha, S. Datta, S. K. Panda, M. Kar, J. Alloys Compd. 843 (2020) 156033.
- [81] M.H. Phan, N.D. Tho, N. Chau, S.C. Yu, M. Kurisu, J. Appl. Phys. 97 (2005) 103901.
- [82] X. Bohigas, J. Tejada, E. Del Barco, X.X. Zhang M. Sales, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 390-392.

Chapitre IV:

Amélioration des propriétés magnétocaloriques des nanoparticules $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$: optimisation de la concentration de dopage en Pb

IV.1. Introduction

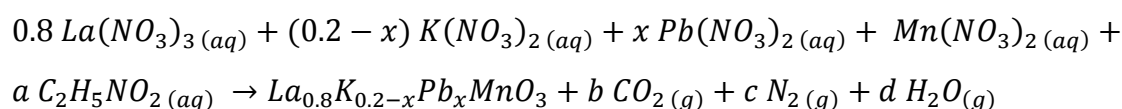
Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse particulièrement à étudier l'effet de Pb sur les propriétés magnétocaloriques de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$. Nos échantillons ont été préparés par la méthode de flash combustion. Diverses techniques d'analyse ont été effectuées sur les échantillons synthétisés dans le but de connaître davantage l'effet de la substitution sur les propriétés structurales et magnétocaloriques. Plus précisément, dans ces manganites, nous cherchons à trouver une température de transition magnétique proche de la température ambiante. Ainsi, nous sommes orientés vers la détermination de l'entropie magnétique afin d'évaluer l'effet magnétocalorique présent dans ces matériaux.

IV.2. Elaboration des échantillons

Les composés céramiques de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (où $x = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$) ont été synthétisés par la méthode de flash combustion comme décrit dans le chapitre des techniques expérimentales. Les précurseurs utilisés sont:

- Nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %);
- Nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (≥ 97 %);
- Nitrate de potassium KNO_3 (≥ 99 %);
- Nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (≥ 99 %);
- Glycine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$;

Les composés pérovskites sont obtenus selon la réaction suivante:



IV.3. Caractérisation des échantillons

IV.3.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Les diffractogrammes des rayons X de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ sont présentés sur la **Figure IV.1a**. Les données enregistrées indiquent une seule phase rhomboédrique sans présence détectable de phases secondaires, confirmant donc que tous les matériaux sont bien cristallisés

dans la structure rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R\bar{3}c$. Aucune transition de phase de la structure n'a été observée par le dopage au Pb. Des résultats similaires ont déjà été rapportés pour $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ par Burzo *et al.* [1,2] et $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ par Shivakumara *et al.* [3]. En augmentant la quantité de dopage en plomb, un petit décalage des pics vers les petits angles a été observé sur la **Figure IV.1b** pour les pics 244 et 2212 ($l=12$), indiquant que l'incorporation des ions Pb a modifié les paramètres de réseau répertoriés dans le **Tableau IV.1**.

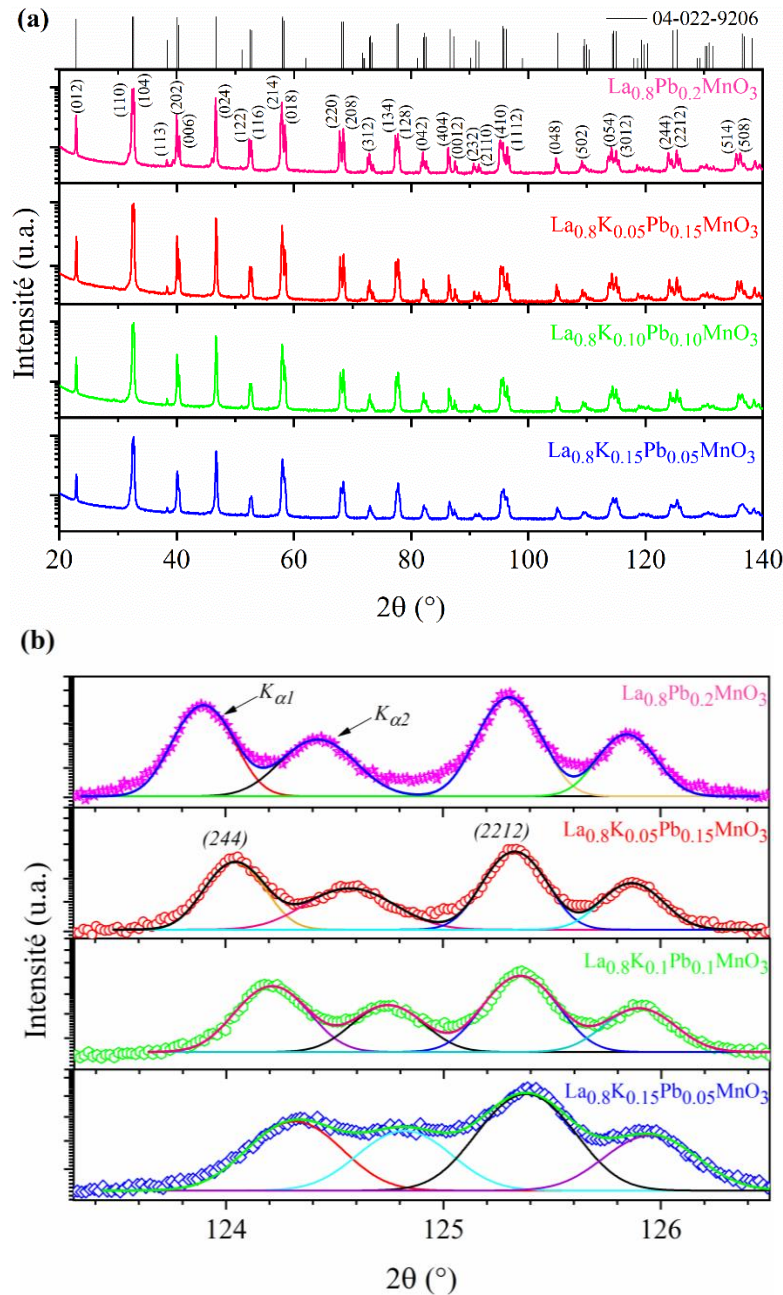


Figure IV. 1. Diagrammes de DRX pour la série $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ de 20 à 140° (a) et la comparaison des profils dans la région de 2 θ à plus haute résolution ajustée en utilisant l'ajustement Lorentzien (b).

En augmentant la teneur de dopage en Pb^{2+} de $x = 0,05$ à $0,20$, le volume de la maille élémentaire se développe de $352,285 \text{ \AA}^3$ à $353,507 \text{ \AA}^3$. Ainsi, la formation de la structure rhomboédrique $R\bar{3}c$ a été confirmée par le calcul du facteur de tolérance ($0,93 < t_f < 1$, voir **Tableau IV. 1**).

Le volume de la maille élémentaire et les paramètres de réseau de la structure rhomboédrique pour tous les échantillons ont été calculés mathématiquement en utilisant les **équations III. 1** et **III. 2** du chapitre 3.

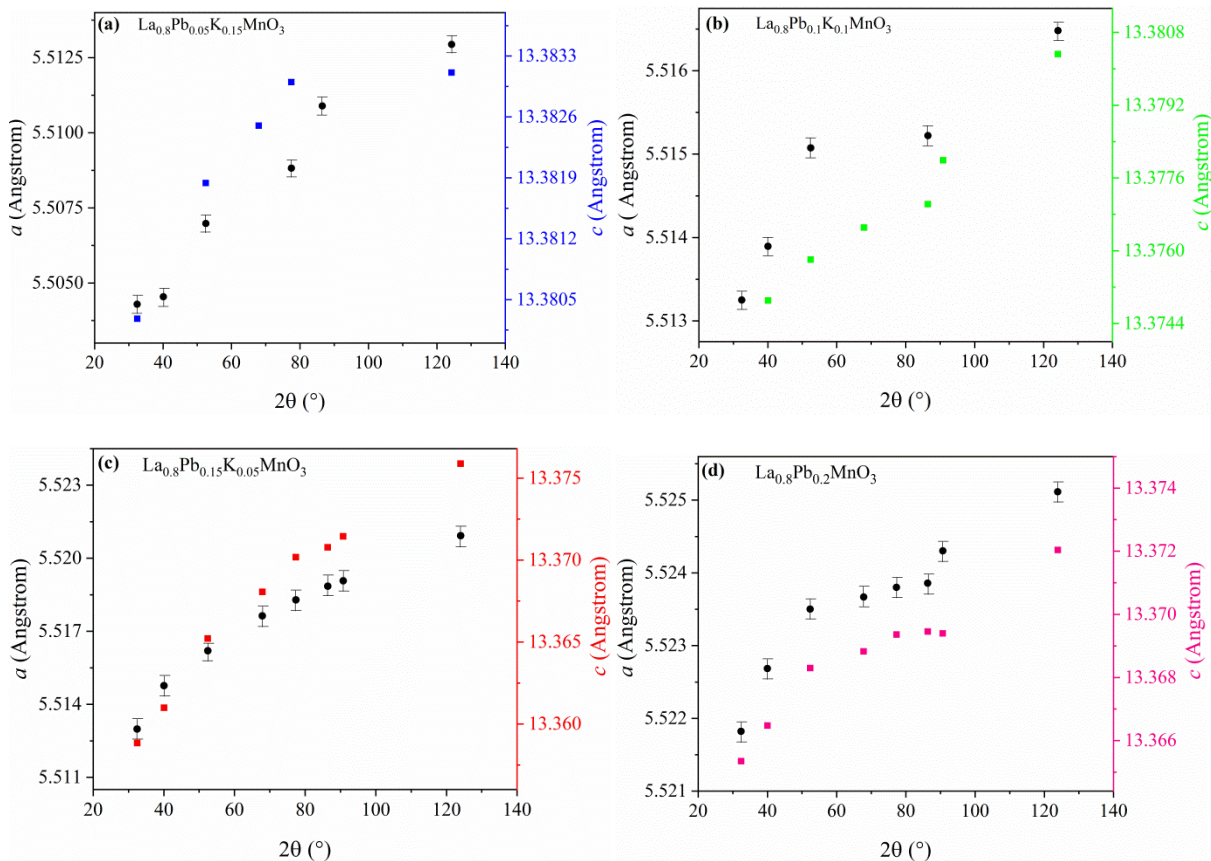


Figure IV. 2. Dépendances angulaires des paramètres de maille (a et c) des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

La variation des paramètres de réseau a et c en fonction de l'angle 2θ dans $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ est présentée sur la **Figure IV. 2**. Les deux paramètres a et c augmentent de façon monotone des plus petites valeurs aux plus grandes valeurs de 2θ . Cette dépendance est donnée par le déplacement inhérent de l'axe z , conduisant à des erreurs expérimentales qui diffèrent d'un échantillon à l'autre (mesure à mesure). Cette erreur est négligeable pour les plus grands 2θ . Ainsi, les pics utilisés pour le calcul des paramètres de réseau doivent être soigneusement choisis. Sinon, des valeurs et des dépendances erronées peuvent être signalées. Il convient de noter que l'affinement Rietveld utilisant le logiciel TOPAS v.3 a donné les

mêmes résultats que ceux présentés dans le **tableau IV.1**. En augmentant le niveau de dopage en Pb, le paramètre de maille a devient plus grand tandis que c diminue en raison de la différence de rayons ioniques entre Pb^{2+} (1,49Å) et K^+ (1,64 Å). La taille moyenne des cristallites des échantillons de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ a été calculée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (voir **chapitre III**).

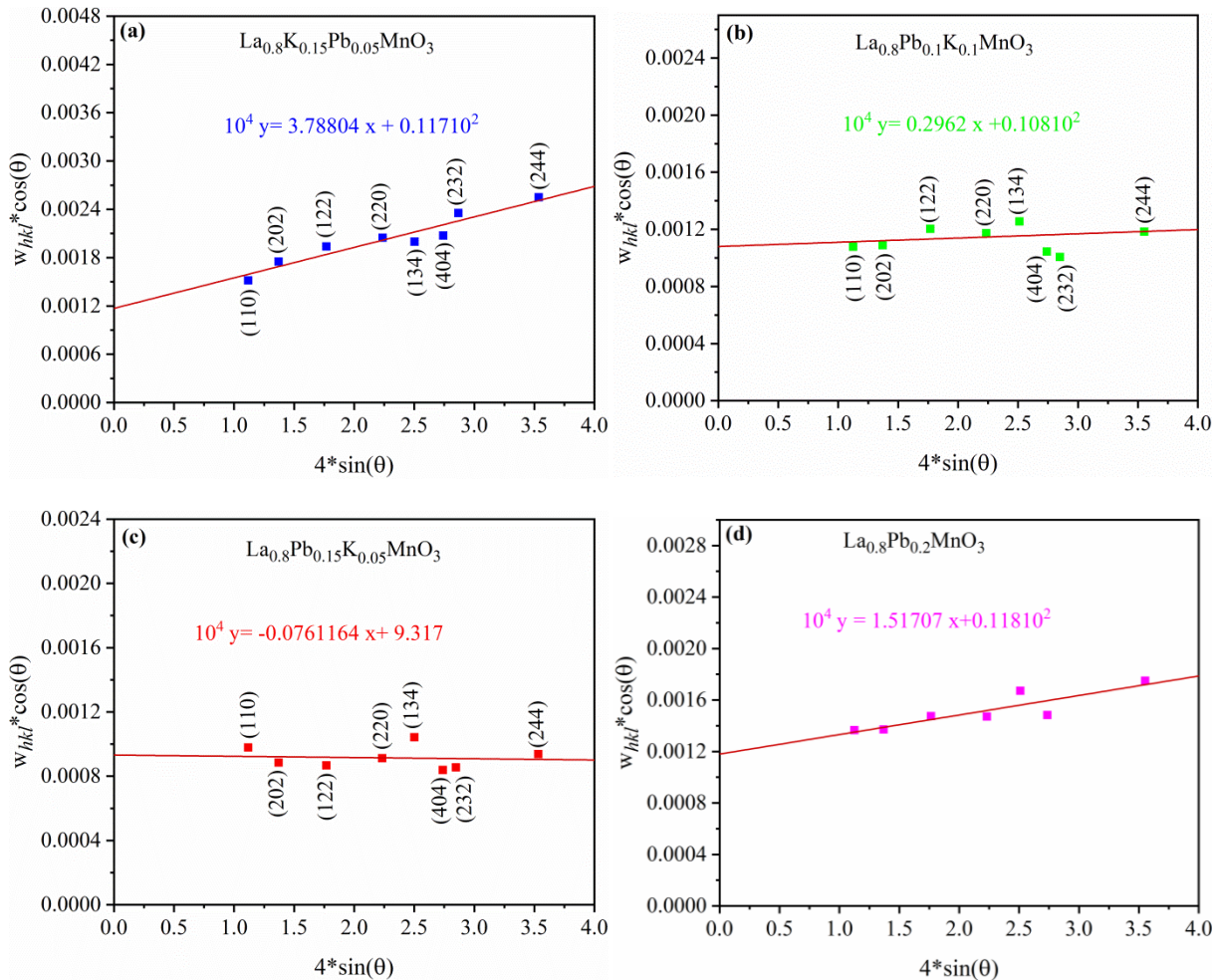


Figure IV. 3. Méthode de Williamson-Hall pour les échantillons $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

La taille moyenne des cristallites dans les échantillons de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ passe de 101 nm à 206 nm en remplaçant davantage K par Pb comme il est indiqué dans le **tableau IV.1**. La valeur de β_{hkl} diminue progressivement à mesure que la teneur en Pb augmente, suggérant une taille de cristallite et un volume de cellule unitaire plus grands. Les tailles moyennes des cristallites sont également déduites à l'aide du graphique de Williamson-Hall. Le calcul de la taille moyenne des cristallites par l'équation de Debye-Scherrer ne sera pas exacte, parce que la substitution par des ions Pb^{2+} introduit une distorsion de réseau dans $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, en raison de la non-concordance de taille entre le rayon ionique de K^+ (~1,64 Å) et Pb^{2+} (~1,49

Å). Pour cette raison, la taille moyenne effective des particules et le facteur de déformation de l'analyse de DRX ont été calculés à l'aide de la méthode de Williamson-Hall (équation. III. 6 du chapitre III) [4]. L'importance de l'élargissement des pics met en évidence l'effet de déformation et de taille lié aux poudres. Les profils des pics 110, 202, 122, 220, 134, 404, 232 et 244 sont ajustés à l'aide des fonctions lorentziennes pour calculer *FWHM*.

Figure IV.3. montre l'évolution de $\beta_{hkl} \cos(\theta)$ par rapport à $4 \sin(\theta)$ des échantillons synthétisés. L'ajustement linéaire des courbes présentées donne les valeurs de la taille et de la déformation des cristallites. La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire, tandis que la déformation est déterminée à partir de la pente. Les résultats obtenus sont affichés dans le **tableau IV.1**. La plus petite taille des particules à $x = 0,05$ peut révéler la plus grande valeur du facteur de contrainte. Pour $x = 0,15$, la pente négative suggère que la microdéformation est négligeable [5,6].

Tableau IV. 1. Paramètres structuraux des échantillons $La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO_3$.

Composés	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,15$	$x = 0,20$
Structure	Rhomboédrique	Rhomboédrique	Rhomboédrique	Rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
hkl	104	104	104	104
2θ	32,64	32,66	32,70	32,67
d104	2,741	2,739	2,737	2,739
<i>a</i>	5,513	5,516	5,521	5,525
<i>c</i>	13,383	13,380	13,376	13,372
$V (\text{Å}^3)$	352,286	352,621	353,071	353,507
β_{hkl} (rad)	0,313	0,148	0,114	0,112
D_{Sc}	101	143	157	206
D_{W-H}	131	142	165	198
D_{TEM}	99	128	166	202
$\varepsilon \times 10^{-4}$	3,7880	0,2962	-	1,5170
t_f	0,9594	0,9568	0,9542	0,9517

IV.3.2. Caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET)

Les images MET illustrées sur la **Figure IV. 4** montrent des informations détaillées sur la morphologie et la structure des composés préparés. Les échantillons de pérovskite $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ont une distribution homogène ainsi que des nanoparticules interconnectées. L'encart de la **Figure IV. 4** représente une vue plus proche sur une particule individuelle de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$, indiquant une structure octogonale séparée des nanoparticules adjacentes.

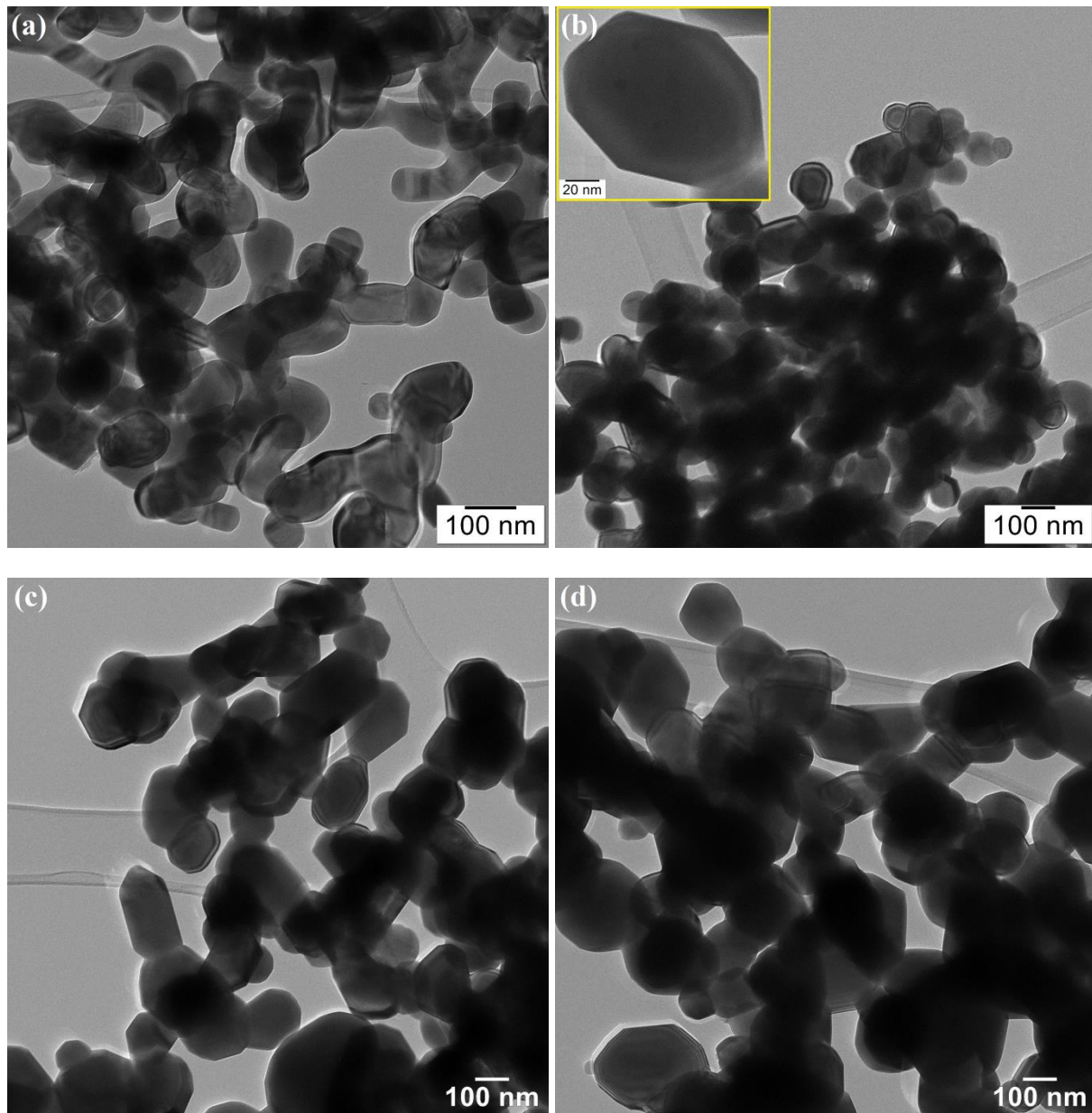


Figure IV. 4. Images MET-HR pour les manganites $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ (a), $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ (b), $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.15}\text{MnO}_3$ (c), $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ (d).

La **Figure IV.5** révèle les histogrammes de la distribution granulométrique des échantillons $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (où $x = 0,05, 0,10, 0,15$ et $0,20$), ajustés en utilisant une distribution log normale. La taille des particules estimée à partir des histogrammes présentés est de 99, 128, 168 et 193 nm, respectivement pour $x = 0,05, 0,10, 0,15$ et $0,20$.

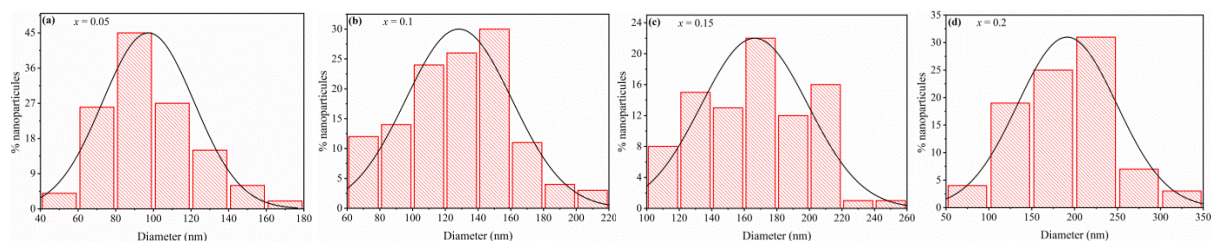


Figure IV.5. Distribution de la taille des nanoparticules pour $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ (a), $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ (b), $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.15}\text{MnO}_3$ (c), $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ (d).

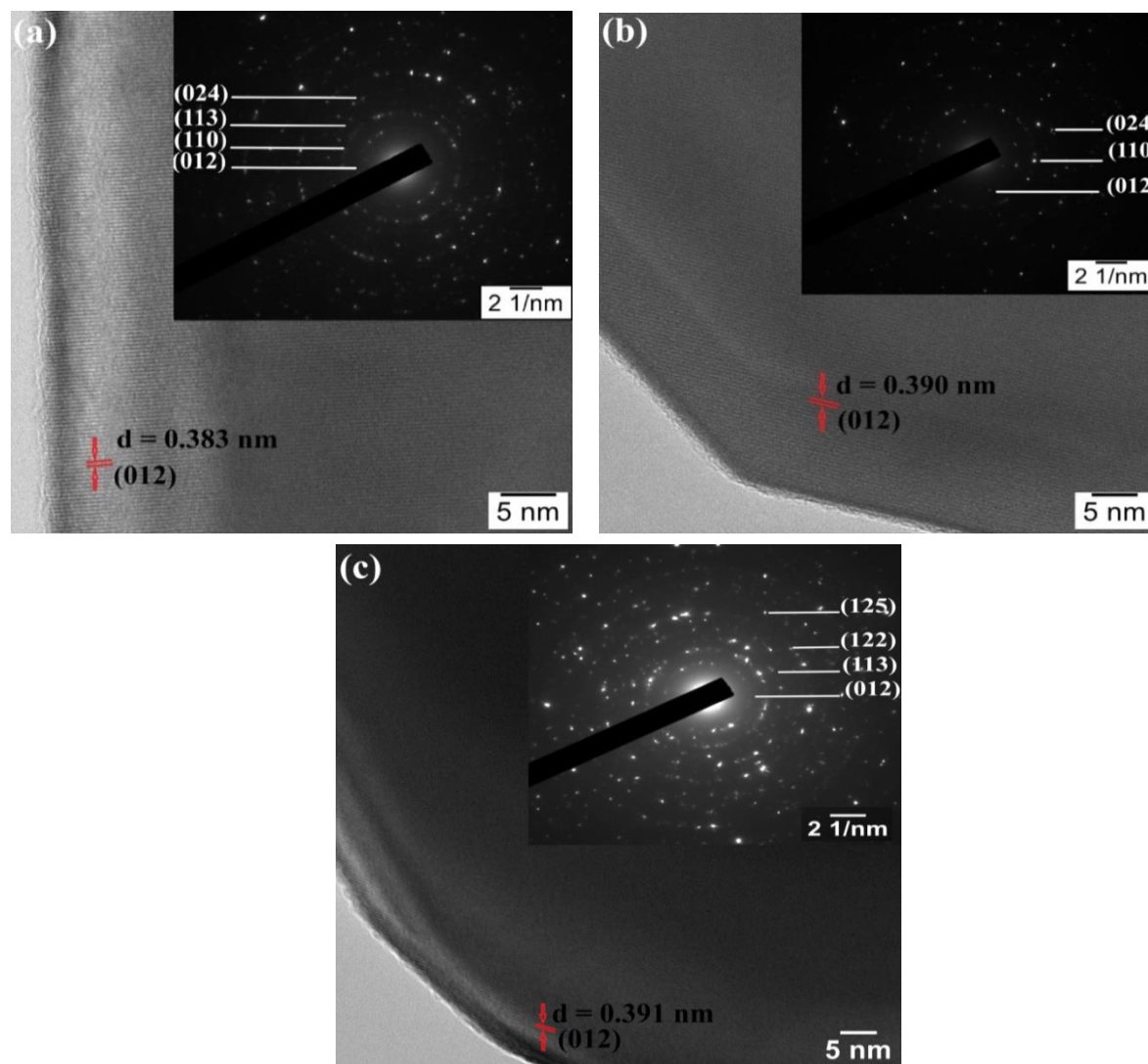


Figure IV. 6. Diagrammes de diffraction d'électrons sélectionnés pour (a) $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ and (c) $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$. L'encart de la figure représente un cliché de diffraction associé.

La taille moyenne des particules est plus grande pour une teneur en Pb plus importante. Les valeurs rapportées sont en bon accord avec la taille des cristallites obtenues à partir de l'analyse de DRX. Les images MET haute résolution des échantillons sont illustrées dans la **Figure IV.6**. Des franges régulières en treillis de la structure rhomboédrique avec un degré élevé de cristallinité [7] peuvent être observées. L'analyse des plans réticulaires de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ avec $x = 0,05; 0,10; 0,20$ a donné une distance interplanaire respectivement de 0,383 nm; 0,390 nm; 0,391 nm, correspondant aux plans (012) de la structure rhomboédrique des pérovskites. L'augmentation progressive observée de l'espacement interplanaire de $x = 0,05$ à $x = 0,20$ est en accord avec le décalage des pics de DRX et le changement des paramètres de réseau calculés. À partir de l'encart de la **Figure IV.6**, les motifs de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) montrent une collection de taches et d'anneaux de diffraction réguliers, confirmant la cristallinité des échantillons de pérovskites.

IV.3.3. Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X (XPS)

La composition chimique élémentaire et l'état d'oxydation des cations pour les échantillons de pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ont été étudiés à l'aide d'une analyse par spectroscopie XPS. Les scans des nanoparticules $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ont prouvé la présence d'éléments La, K, Pb, Mn et O dans les échantillons (voir **Figure IV.7**). Les échantillons avec $x = 0,05; 0,10$ et $0,15$ montrent des pics K 2*p* et Pb 4*f*, tandis que des pics Pb 4*f* ont été observés pour $x = 0,2$, suggérant que les éléments dopants ont été incorporés avec succès dans le réseau cristallin de LaMnO_3 . La **Figure IV.7b-f** montre les spectres XPS spécifiques de La 3*d*, Mn 2*p*, O 1*s*, Pb 4*f* et K 2*p* pour les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$). Les spectres La 3*d* des échantillons sont présentés sur la **Figure IV.7b**. Les spectres La 3*d* sont complexes en raison de la division des multiplets. Le fractionnement multiplet est dû au transfert de charge du ligand vers l'orbitale 4*f*⁰ de l'atome La photo ionisé [8]. Les pics situés au-dessus de 850 eV sont attribués à La 3*d*_{3/2}, et les pics à environ 835 eV sont attribués à La 3*d*_{5/2} [9]. L'ajustement des spectres La3*d*_{5/2} révèle la présence de trois pics correspondant à trois états finaux possibles – l'état sans transfert de charge du ligand 4*f*⁰ - pic à 834,14 eV, l'état avec transfert de charge 4*f*^d, avec liaison à 836,2 eV, et composante anti-liante -pic à 838,29 eV [9]–[11]. La division spin-orbite des pics La 3*d* a été calculée et s'est avérée être de 16,8 eV. La séparation entre les deux pics principaux de multiplets est d'environ 4,3 eV, qui est similaire à la valeur spécifique de La_2O_3 . Cette dernière valeur confirme que La^{3+} existe comme la forme dominante des ions La dans les nanopoudres.

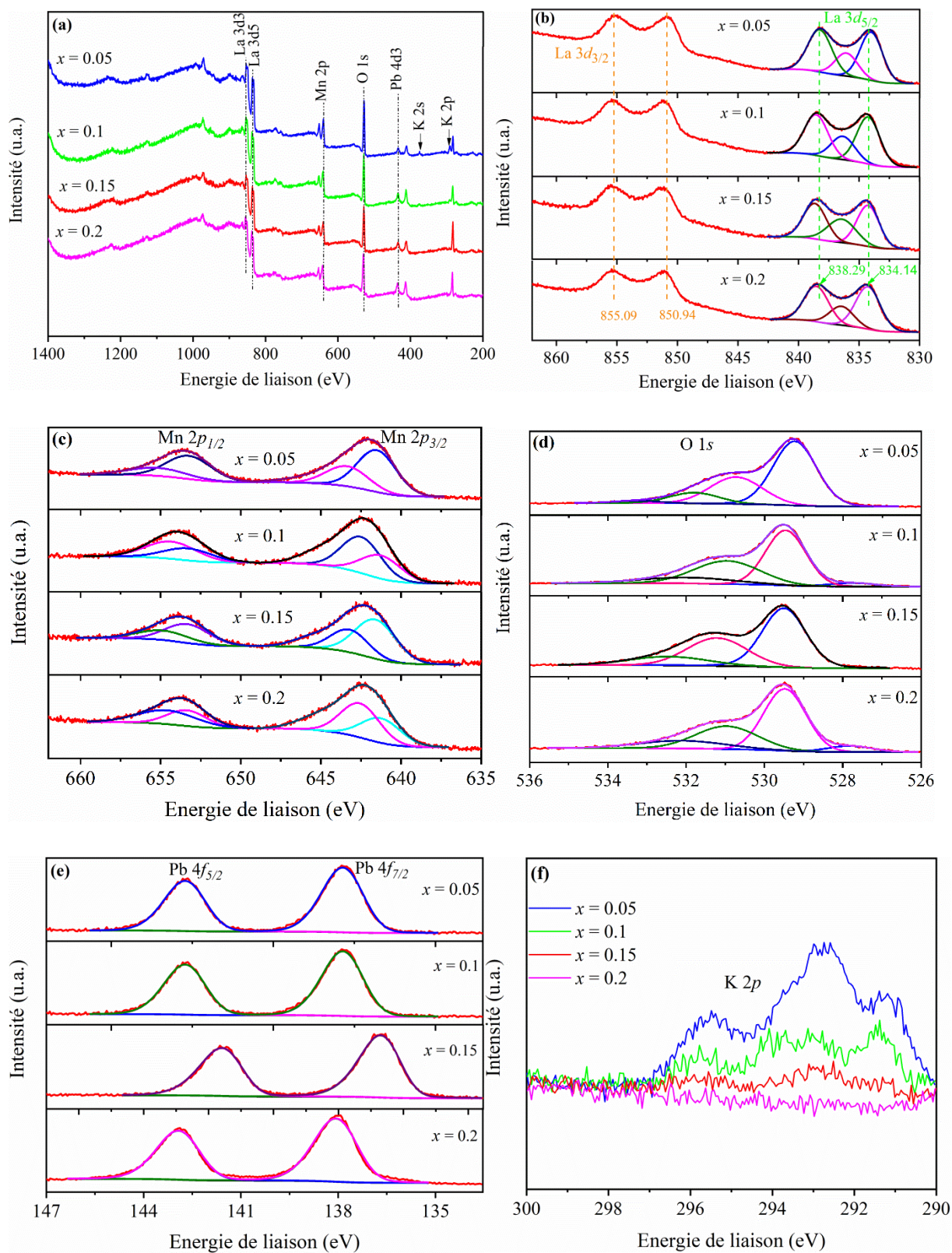


Figure IV. 7. Spectres XPS de $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$.

Le profil des signaux Mn 2p de la **Figure IV.7c** est analysé pour identifier l'état d'oxydation de Mn. Les spectres Mn 2p à haute résolution montrent un doublet à 642,4 eV et 653,9 eV, respectivement pour Mn 2p_{3/2} et Mn 2p_{1/2}. L'ajustement des spectres Mn 2p indique

la présence de quatre autres pics de déconvolution qui sont attribués aux cations Mn^{3+} et Mn^{4+} . Les énergies de liaison des pics Mn^{3+} et Mn^{4+} sont répertoriées dans le **Tableau IV. 2**. Selon la littérature [12], la présence d'ions Mn^{2+} dans les échantillons est exclue en raison de l'absence du pic satellite de Mn^{2+} à 648,8 eV dans les spectres de $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$. Selon le mécanisme du double échange, le magnétisme dans l'oxyde de manganèse dépend du transfert d'électrons e_g des ions Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$) vers les ions Mn^{4+} voisins ($t_{2g}^3e_g^0$) [13].

La formation des manganites à valence mixte en deux formes principales de Mn^{3+} et Mn^{4+} est atteinte dans $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$ en raison de la coexistence des pics correspondant à Mn^{3+} et Mn^{4+} . Par conséquent, les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sont distribués de manière fiable dans la structure et contribuent aux interactions à double échange pour améliorer l'ordre ferromagnétique dans les échantillons.

Le rapport molaire Mn^{4+}/Mn^{3+} et la concentration en ions Mn^{3+} des échantillons ont été calculés à partir des paramètres d'ajustement de Mn 2p et rapportés dans le **Tableau IV.2**. Lorsque le dopage par Pb atteint 10 %, le rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} augmente; la réduction de Mn^{3+} et la présence de Mn^{4+} indiquent que la création de lacunes en oxygène contribue à l'amélioration des performances magnétocaloriques. De plus, il a été rapporté que la coexistence d'états de valence mixte de Mn (Mn^{3+} et Mn^{4+}) améliore la conductivité de la pérovskite $LaMnO_3$ [14].

La **Figure IV.7d** montre les spectres XPS O 1s de $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$. L'énergie de liaison des pics à environ 529,29 eV est attribuée à l'oxygène du réseau O^{2-} lié au Mn (**Tableau IV.2**), qui est considéré comme l'oxygène incorporé [10] dans le réseau $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$ ($O_{rés}$), alors que la réponse à 531 eV est attribuée aux espèces d'oxygène adsorbées en surface (O_{ads}) (par exemple O^- , O^{2-} , ou O_2^{2-}) [15,16]. Un faible pic à environ 532 eV peut être attribué à l'hydroxyle de surface ou à l'oxygène faiblement lié à la surface (O_{ads}) [17,18].

Les échantillons $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$ et $La_{0.8}K_{0.05}Pb_{0.15}MnO_3$ ont révélé un rapport O_{ads}/O_{latt} plus élevé que $La_{0.8}K_{0.15}Pb_{0.05}MnO_3$ et $La_{0.8}Pb_{0.2}MnO_3$. La diminution de O_{latt} suggère que les lacunes d'oxygène sont générées davantage, ce qui favorise le transfert d'électrons, améliore la mobilité de l'oxygène et favorise l'amélioration de la magnéto-fonctionnalité [19]. La **Figure IV.7e** montre les spectres de Pb 4f des nanoparticules $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$. Les spectres au niveau de cœur de Pb 4f présentent deux pics distincts à environ 137,8 eV et 142,7 eV appartenant respectivement à Pb 4f_{7/2} et Pb 4f_{5/2}. La division

spin-orbite s'est avérée être de 4,9 eV dans tous les échantillons. L'énergie de liaison des pics de Pb 4*f* est similaire à celle de PbO₂, indiquant la présence de Pb²⁺ comme état d'oxydation du Pb dans les échantillons [14,15]. La **Figure IV.7f** révèle que les pics de composants d'énergie de liaison inférieurs à 294 eV indiquent une légère oxydation de K. L'intensité des pics de K 2*p* a diminué en augmentant la teneur en Pb, et aucun signal n'a été détecté pour l'échantillon La_{0,8}Pb_{0,2}MnO₃, ce qui confirme l'absence d'élément K dans l'échantillon.

Tableau IV. 2. Les paramètres d'ajustement des pics Mn 2*p* pour les nanoparticules de La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO₃.

La _{0,8} K _{0,2-x} Pb _x MnO ₃	Mn 2 <i>p</i> _{3/2}		Mn 2 <i>p</i> _{1/2}		Mn ³⁺ / Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺ concentration	
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺		
	<i>x</i> = 0,05	641,59	643,54	653,34	655,52	65,8%
<i>x</i> = 0,10	641,49	642,68	653,58	654,51	39,5%	1,532
<i>x</i> = 0,15	641,76	643,41	653,51	655,18	65,4 %	0,529
<i>x</i> = 0,20	641,45	642,73	653,54	654,89	42,5%	1,353

Tableau IV. 3. Concentrations d'oxygène dans les échantillons de La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO₃.

La _{0,8} K _{0,2-x} Pb _x MnO ₃	O _{rés} (oxygène du réseau)	O _{ads} (oxygène adsorbé)	O _{ads} / O _{latt}
<i>x</i> = 0,05	58,3	41,7	0,715
<i>x</i> = 0,10	53,5	46,6	0,871
<i>x</i> = 0,15	53,3	46,8	0,878
<i>x</i> = 0,20	57,8	42,2	0,730

IV.3.4. Etude des propriétés magnétocaloriques

La **Figure IV. 6** montre l'aimantation *M* (T) de La_{0,8}K_{0,2-x}Pb_xMnO₃ en fonction de la température pour un champ appliqué de 0.1 T. À mesure que la température augmente, une transition de phase ferromagnétique (FM) à paramagnétique (PM) a été observée pour les échantillons étudiés. Les valeurs de l'aimantation des échantillons étaient plus ou moins stables à basses températures, puis diminuaient de manière significative avec l'augmentation de la température. Ce comportement est lié à la transition de phase FM-PM se produisant à T_C, où les moments magnétiques deviennent désordonnés en raison de l'énergie thermique

[20]. Une aimantation plus élevée a été observée pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$, ce qui implique que l'aimantation et la désaimantation adiabatiques entraînent un ordre et un désordre maximum dans les échantillons [21]. On peut voir que les courbes $M(T)$ des composés $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,15}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{MnO}_3$ ont révélé une baisse de l'aimantation, suggérant que l'ordre ferromagnétique [22] est inférieur à celui des composés $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$.

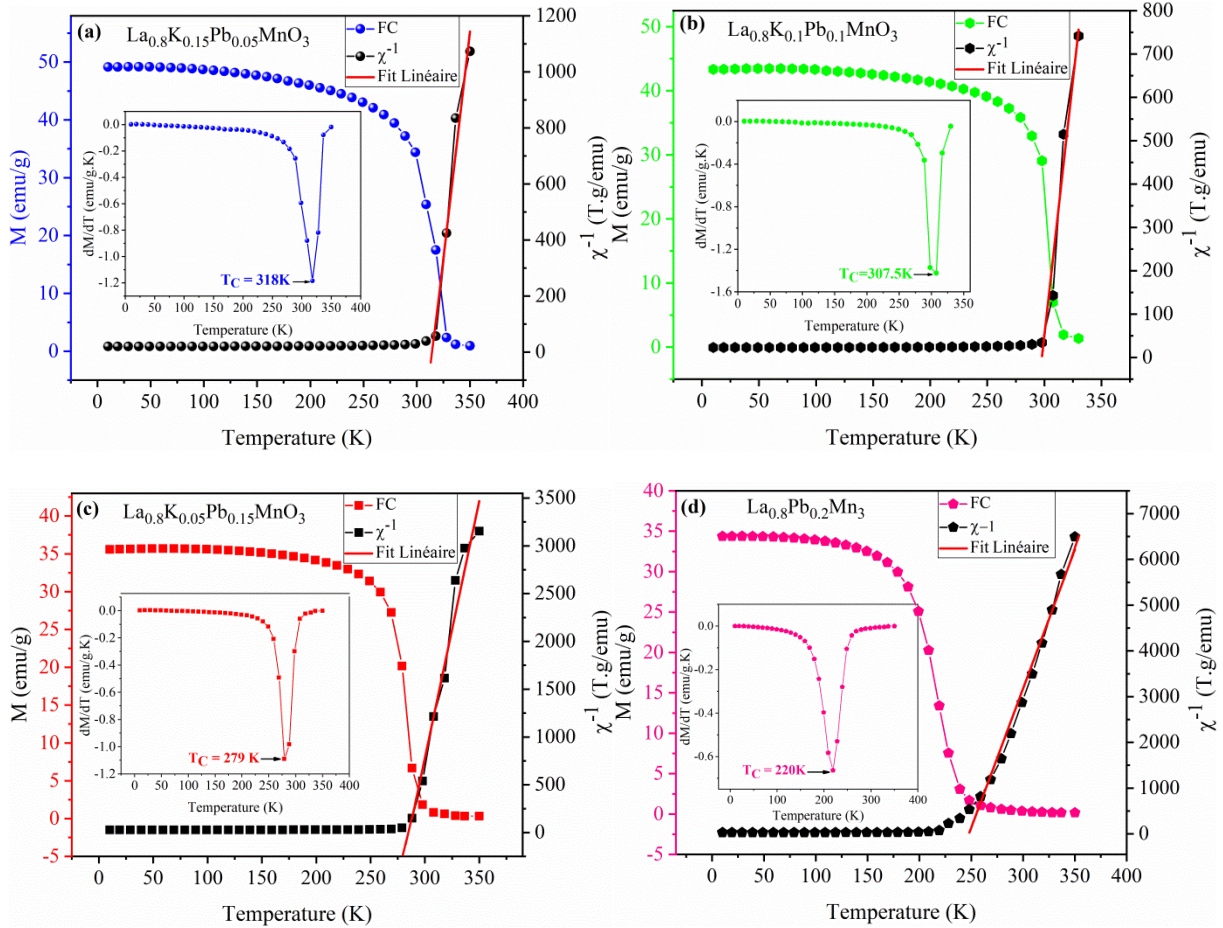


Figure IV. 8. La dépendance en température de l'aimantation pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$) sous $0,1$ T de champ magnétique. L'axe de droite montre la dépendance en température de la susceptibilité inverse à $0,1$ T adaptée à la loi de Curie-Weiss. L'encart montre les courbes dM/dT par rapport à la température.

La température de Curie pour chaque échantillon a été déterminée à partir de la valeur négative maximale de dM/dT au point d'inflexion de la courbe de l'aimantation (voir l'encart de la **Figure IV. 8**). Les valeurs de T_C sont d'environ 318; 307; 279 et 220 K respectivement pour $x = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$. La tendance à la baisse de T_C pourrait être liée au fait que les ions Pb^{2+} avec un rayon ionique plus petit de $1,49 \text{ \AA}$ substitue K^+ avec un rayon plus grand de $1,64 \text{ \AA}$. De plus, en raison de la faible interaction double d'échange et de l'interaction d'échange mixte, les températures de transition de phase ferromagnétique-paramagnétique

dans les manganites liées à l'interaction double échange sont abaissées [23]. Les valeurs obtenues pour T_C sont comparables à celles rapportées dans des travaux antérieurs [1,24]. Par rapport aux résultats publiés dans la référence [25], l'ajout de 10 % de Pb dans $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ améliore la température de Curie vers la température ambiante. Cela est dû à l'augmentation des concentrations d'ions Mn^{4+} en ajoutant du Pb^{2+} , ce qui conduit à un renforcement de phase ferromagnétique et des interactions ferromagnétiques à double échange [26] de Mn^{3+} - Mn^{4+} dans $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$. L'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi = H/M$ dans la région paramagnétique ont été affichées dans l'axe de droite de la **Figure IV. 8**. Les tracés de susceptibilité inverse indiquent la variation linéaire au-dessus de T_C qui suit la Loi de Curie–Weiss pour tous les échantillons.

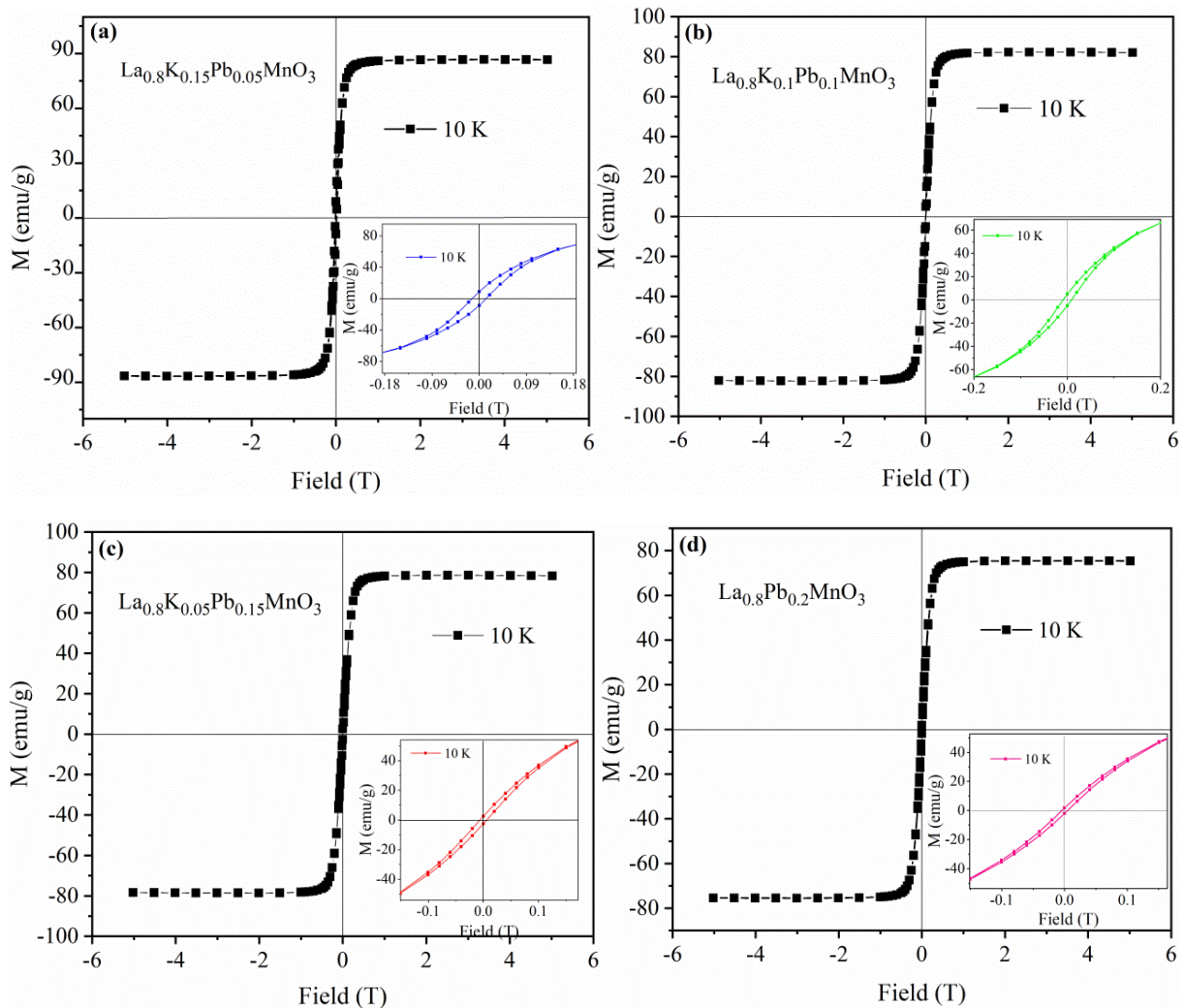


Figure IV. 9. Les cycles d'hystérésis magnétique pour les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$; $0,1$; $0,05$ et $0,2$) à 10 K.

Les valeurs obtenues de la température de Curie paramagnétique θ_P sont de 312; 295; 280 et 237 K respectivement, pour $x = 0,05$; $0,10$; $0,15$ et $0,20$. Le signe positif de θ_P suggère que

les interactions sont ferromagnétiques entre les ions voisins les plus proches [27–29]. Les valeurs de θ_p sont légèrement différentes de T_C en raison de l'existence d'interactions FM ordonnées à courte portée et de l'inhomogénéité magnétique autour de T_C [30].

Les cycles d'hystérésis pour les échantillons de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$) obtenus à 10 K sous un champ appliqué jusqu'à 6 T sont données sur la **Figure IV. 9**, présentant une hystérésis négligeable. En augmentant la teneur en Pb, l'aimantation à saturation et le champ coercitif diminuent. Les courbes d'aimantation sont amplifiées de manière significative à faible champ et saturées à partir de 1 T pour tous les niveaux de dopage des échantillons de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, indiquant le comportement ferromagnétique de ces composés à 10 K. Le niveau accru de la substitution en Pb a entraîné une chute importante de l'aimantation spontanée, qui est attribuée à l'affaiblissement des interactions à double échange $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ [31]. Comme on le constate dans l'encart de la **Figure IV. 9**, les courbes d'hystérésis montrent un cercle étroit avec de faibles valeurs de champ coercitif (H_C) et une faible magnétisation rémanente (M_r) dans les matériaux synthétisés par combustion. Les valeurs du champ coercitif sont 0,0127; 0,0097; 0,0061 et 0,0055 T respectivement, pour $x = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$. Les valeurs de l'aimantation rémanente sont d'environ 8,81; 4,99; 2,59 et 1,88 emu/g respectivement, pour $x = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$. De plus, la capacité du domaine magnétique à tourner dans la direction du champ magnétique peut être déduite des faibles valeurs du champ coercitif [30]. Il est à noter que l'augmentation du niveau de substitution en plomb a entraîné une baisse significative de l'aimantation spontanée M_S de 86,4 emu/g pour $x = 0,05$ à 75,3 emu/g pour $x = 0,20$, ce qui est lié à l'affaiblissement progressif du réseau d'interactions de double échange $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ [31]. En raison de la très petite zone entre les cycles d'hystérésis [30], les composés $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ peuvent être utilisés comme matériaux appropriés pour les applications de réfrigération magnétique.

L'aimantation en fonction du champ magnétique ($\mu_0 H_a$) à diverses températures inférieures et supérieures à la température de transition magnétique et sous un champ magnétique allant de 0 à 5 T est présentée sur la **Figure IV. 10**. Les courbes d'aimantation isotherme $M(H)$ augmentent de manière significative à mesure que le champ magnétique appliqué augmente et saturent pour des valeurs de champ plus élevées, révélant l'état de type ferromagnétique en dessous de la température de Curie [32,33]. Au-dessus de T_C , l'aimantation a continué d'augmenter linéairement avec le champ appliqué décrivant un état

de type paramagnétique pour tous les composés en raison de l'agitation thermique, qui détruit l'ordre des moments magnétiques [25].

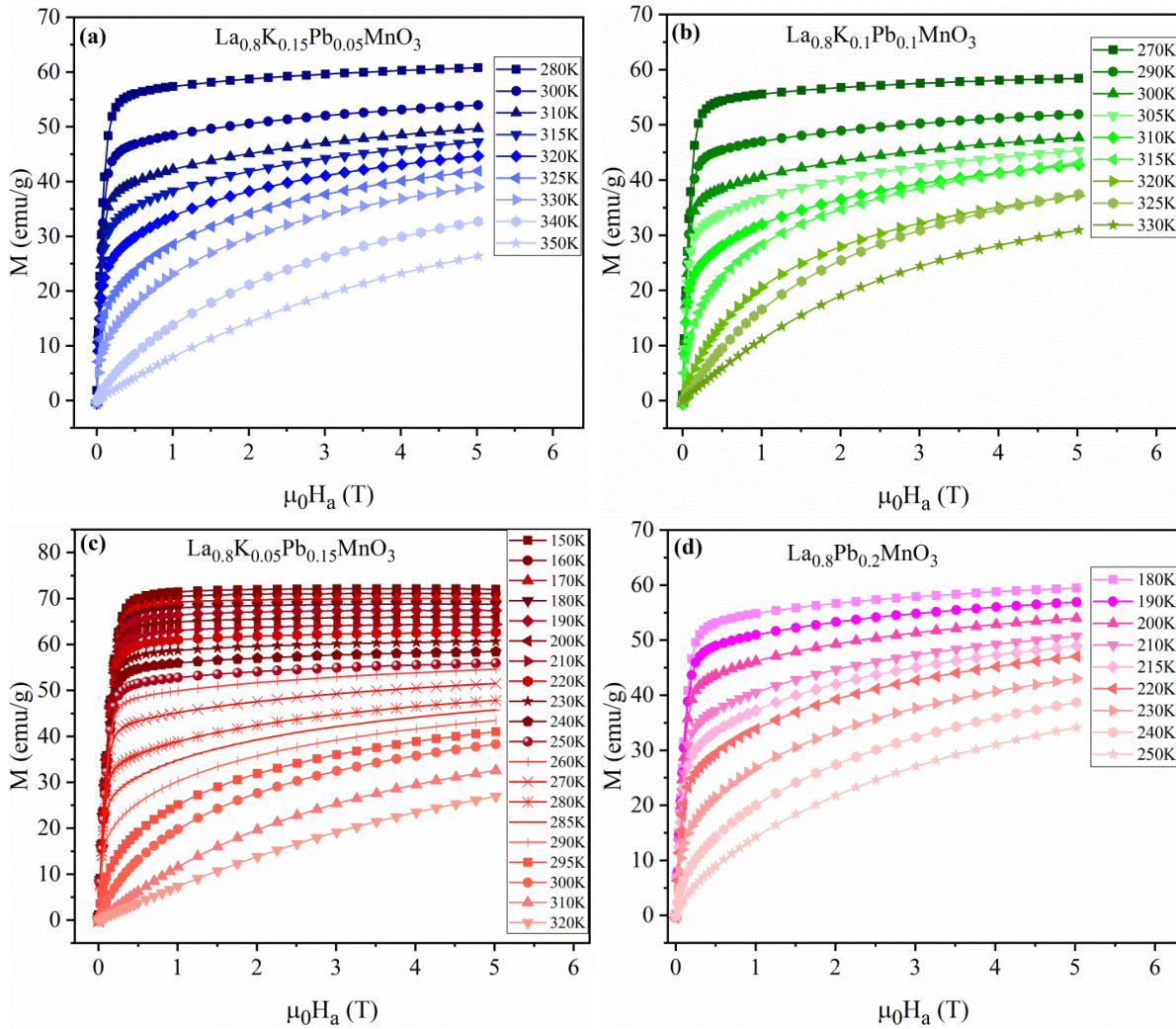


Figure IV. 10. Courbes d'aimantation isotherme pour les composés $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (x = 0,05; 0,10; 0,05 et 0,20) mesurées à différentes températures autour de T_C .

La nature de la transition de phase magnétique a été déterminée en analysant les tracés d'Arrott (**Figure IV. 11**). À des températures inférieures et supérieures à T_C , les sections non linéaires M^2-H/M évoluent dans deux directions opposées dans la région à faible champ. Ils sont presque linéaires autour de T_C et passent par l'origine, indiquant la séparation FM-PM [20]. En traçant H/M en fonction de M^2 , une pente positive a été observée autour de T_C pour tous les échantillons. Selon le critère de Banerjee [34,35], cela signifie une transition de phase magnétique de second ordre.

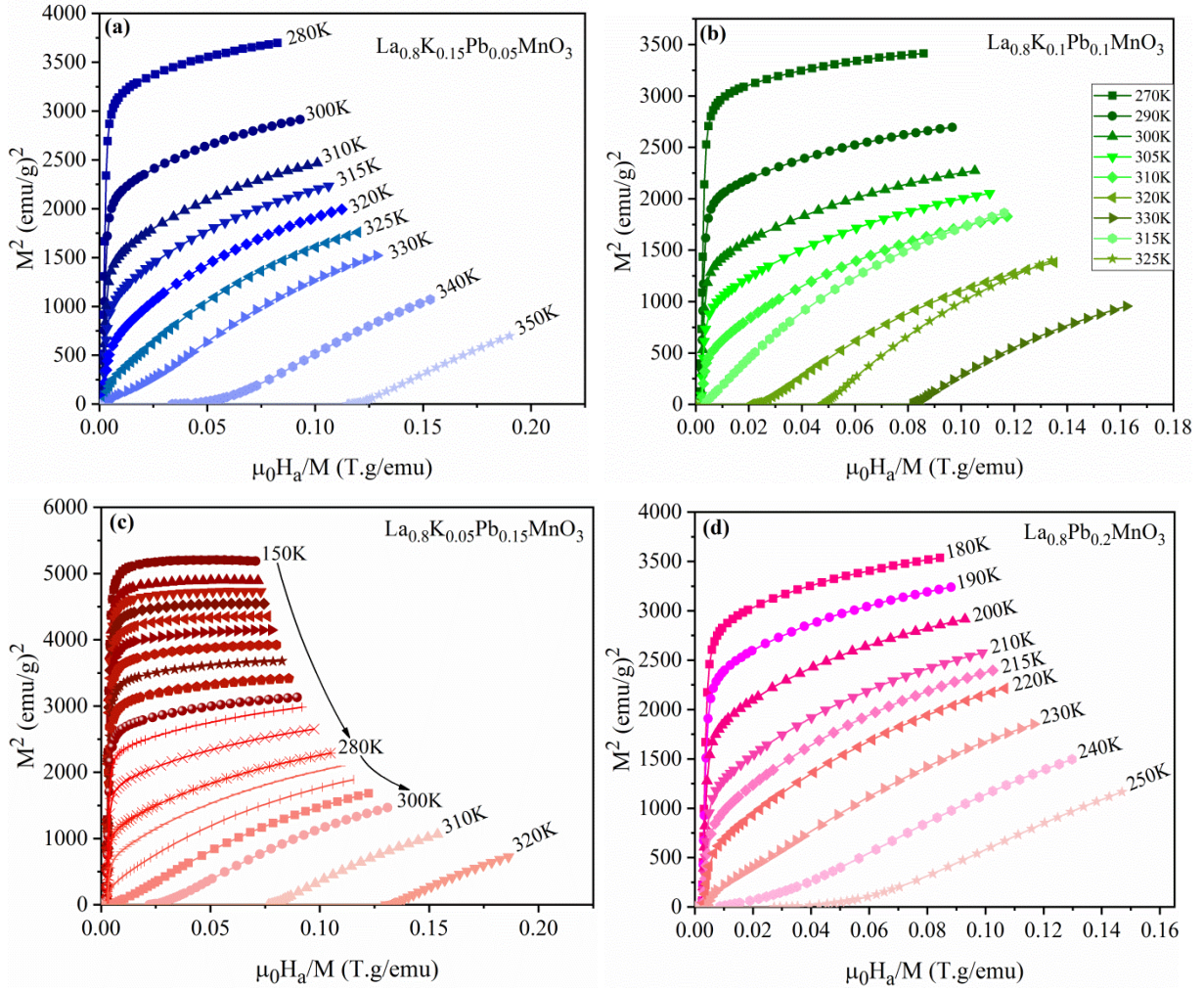


Figure IV. 11. Tracés d'Arrott de M^2 en fonction de H/M pour $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$ ($x = 0,15; 0,10; 0,05$ et $0,20$).

Le changement d'entropie est défini comme l'ordre de spin induit par le changement des champs magnétiques appliqués [36]. Par conséquent, l'évaluation du changement d'entropie magnétique à différentes températures pourrait révéler des informations essentielles sur l'ordre des spins magnétiques [37]. L'effet magnétocalorique des échantillons basé sur le changement d'entropie magnétique ΔS_M a été évalué sur la base des données d'aimantation des isothermes $M(H)$ et de la relation de Maxwell en utilisant l'équation. III. 12 du chapitre III.

La Figure IV. 12 montre la variation de $-\Delta S_M$ en fonction de la température dans un champ appliqué allant de 1 T à 5 T. Étant donné que les champs magnétiques élevés alignent facilement les moments magnétiques, minimisant l'entropie [38], les valeurs de ΔS_M se sont améliorées de manière monotone dans la gamme de température enregistrée avec l'augmentation des champs magnétiques appliqués et atteint un maximum au voisinage de T_C .

En effet, les pics de $(-\Delta S_M)$ pour les composés dopés se situent autour de la température de Curie. De plus, le changement d'entropie magnétique dans les échantillons provient du décalage significatif de l'aimantation près de T_C [39]. Aucune évolution n'a été observée en changeant le champ magnétique dans la position des pics de $(-\Delta S_M)$ en raison de la nature de transition FM-PM de second ordre.

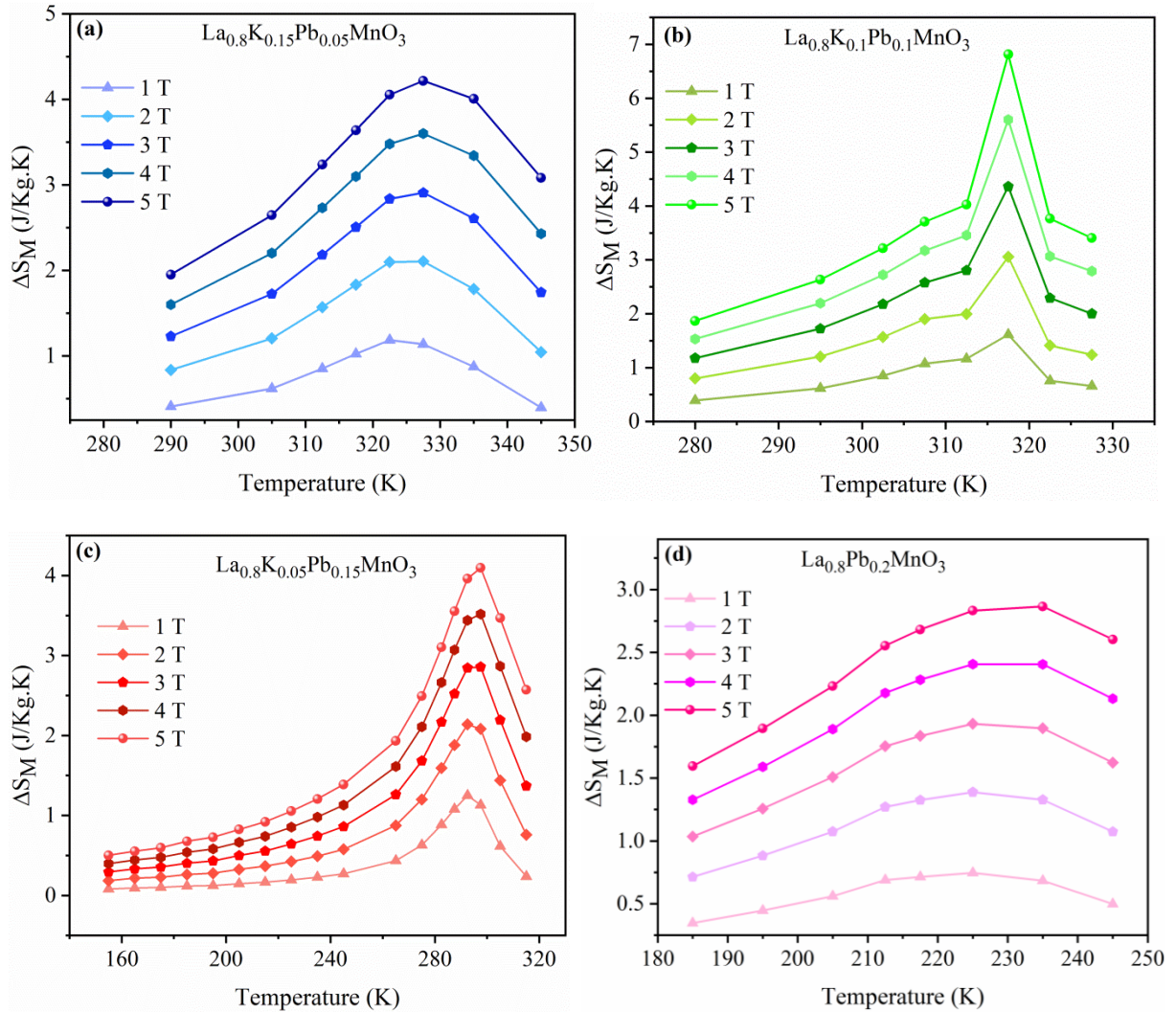


Figure IV. 12. Dépendance à la température du changement d'entropie magnétique sous différents champs magnétiques de 1 à 5 T pour $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$.

Cependant, avec $\Delta H = 5$ T, le degré maximum de changement d'entropie magnétique $|\Delta S_M|$ pour l'échantillon $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$ s'améliore significativement à 6,82 J/KgK, et le pic est apparu plus intense autour de la température de Curie. Tandis que, le changement maximum d'entropie magnétique pour les échantillons $La_{0.8}K_{0.15}Pb_{0.05}MnO_3$, $La_{0.8}K_{0.05}Pb_{0.15}MnO_3$ et $La_{0.8}Pb_{0.2}MnO_3$ est respectivement tombé à environ 4,28; 4,11 et 2,87 J/Kg K. Ceci est dû à la diminution du taux de variation de l'aimantation avec l'augmentation de la température [31] en raison de la diminution de l'interaction à double échange

Mn^{3+} -O- Mn^{4+} . En outre, l'importance des échantillons étudiés provient de la capacité d'améliorer les propriétés magnéto-caloriques, des résultats rapportés de $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ [25] par addition de Pb. La valeur de ΔS_M^{max} dans $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ est clairement améliorée dans le composé $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ qu'est de l'ordre de 6,82 J/KgK, ce qui est supérieur à celles précédemment rapportées pour les pérovskites manganites [24, 40–43]. En plus de la valeur élevée de l'entropie magnétique, une variation significative de température est nécessaire pour une application dans la réfrigération magnétique.

La **Figure IV. 13** montre la variation maximale du changement d'entropie magnétique à 5 T et la variation de température de Curie avec l'augmentation de la concentration de dopage par Pb. Aucune relation linéaire entre T_C et ΔS_M n'est observée. Cependant, à mesure que le dopage en Pb augmente, T_C diminue tandis que ΔS_M augmente de $x = 0,05$ à $x = 0,1$, puis continue à diminuer lorsque $x > 0,1$. Ainsi, il est possible d'améliorer ΔS_M et d'obtenir une transition magnétique à température ambiante en dopant avec une petite quantité de Pb dans le site A des composés $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$. Lorsque le dopage en Pb^{2+} dépasse 10 % dans le site La, le réseau magnétique devient léger, ce qui réduit l'aimantation et par conséquent, ΔS_M .

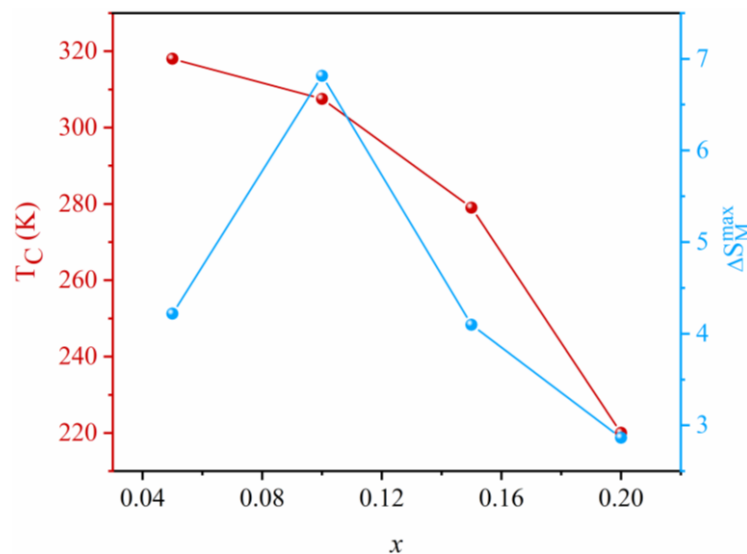


Figure IV. 13. Changement de la température de Curie et l'entropie magnétique maximale en fonction du niveau de dopage Pb dans les échantillons $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

Le grand changement d'entropie magnétique provient principalement de l'interaction à double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} provenant de la variation du rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ causée par le processus de dopage [44,45]. Dans notre cas, l'interaction la plus forte se produit lorsque le rapport $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ est de 1,532. La concentration de Mn^{4+} augmente en augmentant la teneur en Pb, entraînant une baisse du rapport $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. En conséquence,

l'interaction à double échange diminue, ce qui explique l'abaissement de ΔS_M lorsque x augmente.

La puissance de refroidissement relative (RCP) est un paramètre critique pour mesurer la quantité de chaleur transférée par le réfrigérant magnétique entre les sources chaudes et froides [46]. La RCP est calculée en utilisant l'équation III. 13 donnée au chapitre III.

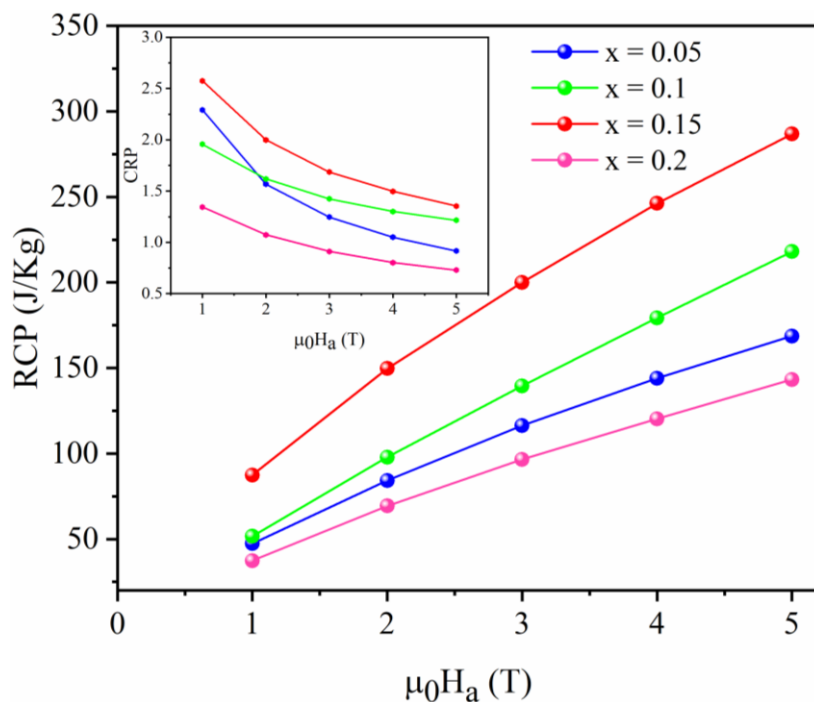


Figure IV. 14. La dépendance au champ magnétique de la puissance de refroidissement relative (RCP) des composés $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$. L'encart montre la variation de RCP avec le champ magnétique.

Les larges valeurs de ΔS_M et RCP sont des caractéristiques cruciales pour les applications en réfrigération magnétique. Les valeurs de RCP obtenues pour les échantillons de $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$ avec différentes concentrations à différents champs magnétiques sont illustrées sur la **Figure IV. 14**. Les valeurs de RCP pour tous les échantillons affichent une évolution presque linéaire et une tendance similaire en augmentant le champ magnétique. Pour un champ magnétique de 5 T, les valeurs de RCP pour $x = 0,05$; $0,10$; $0,15$ et $0,20$ sont respectivement de 168,70; 218,05; 286,77 et 143,25 J kg. La large RCP pour $x = 0,15$ est dû à l'élargissement des pics ($-\Delta S_M$). Ces valeurs obtenues de la RCP sont comparables à celles précédemment rapportées pour les pérovskites manganites [45,47]. Les paramètres magnétocaloriques sont résumés dans le **Tableau IV. 4**. Par contre, le facteur RCP conduit à une surestimation des performances du matériau dans certains cas. Pour estimer l'efficacité du matériau, Wood et Pottery [46] ont développés une figure sans dimension en se normalisant

avec le travail positif effectué sur le réfrigérant, appelé Coefficient de Performance du Réfrigérant (Coefficient of Refrigerant Performance) (CRP) qui est défini comme suit :

$$CRP = \frac{\text{capacité de réfrigérant}}{\text{Travail positif sur le réfrigérant}} = \frac{\Delta S_{max} \Delta T_{max}}{\int_0^{\mu_0 H_{max}} M(T_C, \mu_0 H) d(\mu_0 H')}$$

Où ΔT représente δT_{FWHM} des courbes de $(-\Delta S_M)$ en fonction de la température. Ce coefficient est précieux pour les systèmes à compresseur ainsi que pour d'autres matériaux de refroidissement.

Tableau IV. 4. Propriétés magnétocaloriques pour nos composés étudiés [*] et de divers matériaux pérovskites.

Materials	ΔH (T)	T_C (K)	ΔS_M (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	RCP (J.kg ⁻¹)	Refs.
La_{0.8}K_{0.15}Pb_{0.05}MnO₃	5	318	4,28	168,70	[*]
La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO₃	5	307	6,82	218,05	[*]
La_{0.8}K_{0.05}Pb_{0.15}MnO₃	5	279	4,11	286,77	[*]
La_{0.8}Pb_{0.2}MnO₃	5	220	2,87	143,25	[*]
La_{0.81}Dy_{0.09}Pb_{0.1}MnO₃	1	172	0,74	52	[48]
La_{0.72}Dy_{0.08}Pb_{0.2}MnO₃	1	249	1,10	50	[48]
La_{0.63}Dy_{0.07}Pb_{0.3}MnO₃	1	322	1,06	43	[48]
La_{0.8}K_{0.1}Na_{0.1}MnO₃	5	330	4,39	238	[1]
La_{0.8}K_{0.1}Ag_{0.1}MnO₃	5	310	4,92	236	[1]
La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃	7	355.6	5,00	400	[49]
La_{0.67}Sr_{0.23}K_{0.10}MnO₃	7	365.3	5,30	440	[49]
La_{0.67}Sr_{0.23}Pb_{0.10}MnO₃	7	361.9	6,20	325	[49]
La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃	5	336	3,17	214,40	[50]
La_{0.7}Pb_{0.3}Mn_{0.9}Ru_{0.1}O₃	5	313	3,15	160,20	[50]
La_{0.7}Pb_{0.3}Mn_{0.8}Ru_{0.2}O₃	5	335	3,06	128,38	[50]

Pour quantifier les performances des échantillons synthétisés, le paramètre CRP a été calculé et le changement correspondant avec le champ magnétique appliqué de 1 T à 5 T est illustré dans l'encart de la **Figure IV. 14**. Contrairement au RCP, le CRP diminue continuellement avec l'augmentation des champs magnétiques. Pour un champ magnétique de 1 T, les valeurs de CRP des matériaux La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO₃ sont d'environ 2,29; 1,95; 2,57;

1.37 respectivement, pour $x = 0,05; 0,1; 0,15$ et $0,20$. Cependant, le CRP de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,15}\text{MnO}_3$ dépasse plus de deux fois celui de $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ [25]. Ces composés étudiés peuvent être considérés comme les plus prometteurs pour la réfrigération magnétique à température ambiante.

IV.3.5. Résonance paramagnétique électronique

La spectroscopie RPE peut être utilisée comme méthode complémentaire pour évaluer la température de Curie des manganites.

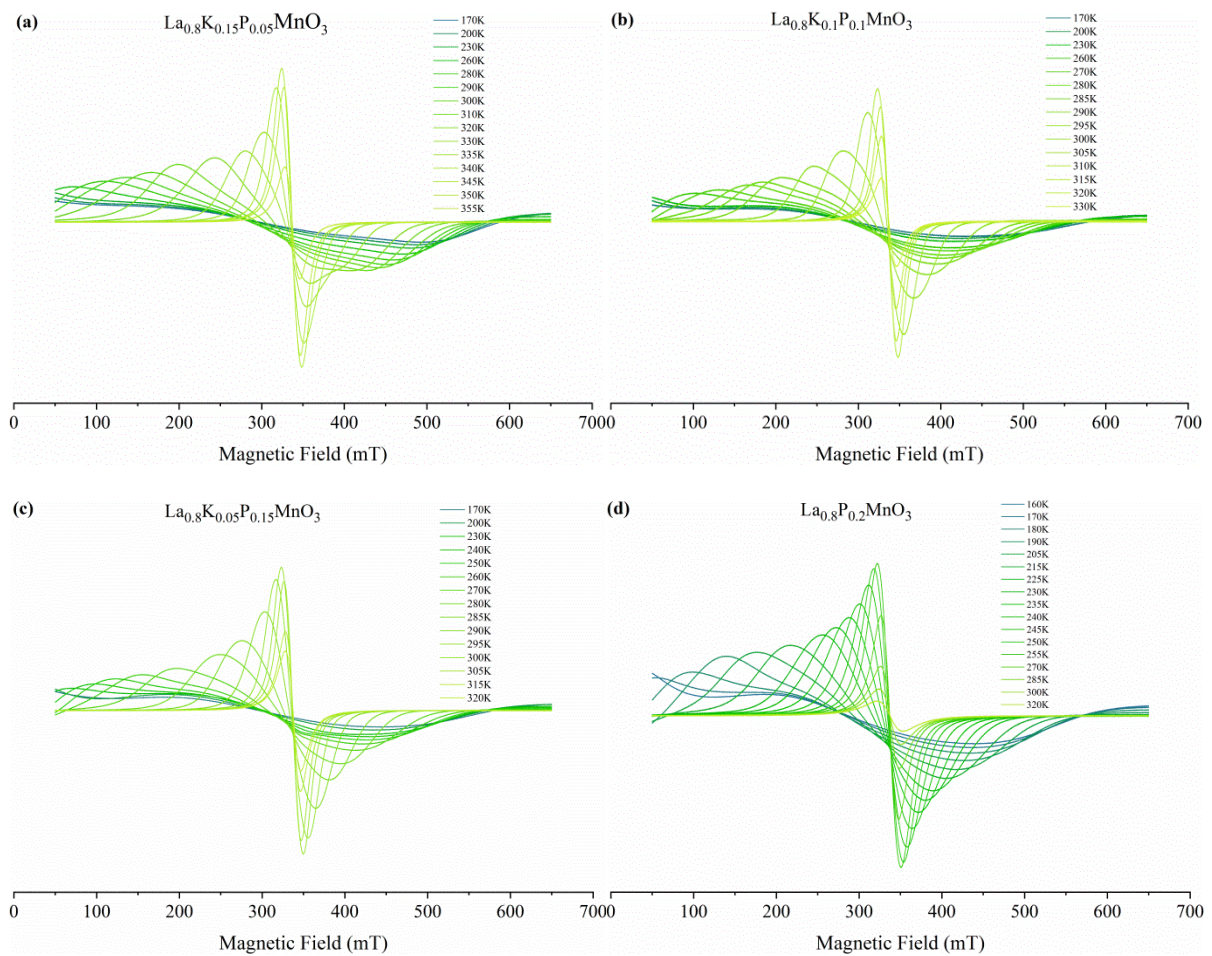


Figure IV. 15. Evolution des spectres RPE en fonction de la température de $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ de 170 K à 355 K (a), $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,15}\text{Pb}_{0,05}\text{MnO}_3$ de 170 K à 330 K (b), $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,15}\text{MnO}_3$ de 170 K à 320 K (c) et $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{MnO}_3$ de 160 K à 320 K (d).

Les spectres RPE enregistrés à différentes températures de LaMnO_3 dopé avec différentes concentrations de K et de Pb sont représentés sur la **Figure IV. 15a-d**. Les spectres enregistrés à basse température montrent de fortes propriétés ferromagnétiques des matériaux en raison de la grande largeur de ligne du signal RPE enregistré. Par ailleurs, les propriétés ferromagnétiques disparaissent en augmentant la température. Comme observé sur la **Figure**

IV. 16a, le matériau devient paramagnétique, où la largeur de raie est tracée en fonction de la température. La température à laquelle la largeur de la raie ne présente plus de changements peut être considérée comme la température de Curie, et les valeurs déduites sont résumées dans le **Tableau IV. 5**. Les valeurs de T_C sont conformes à celles déterminées par les mesures magnétiques conventionnelles. Le fort couplage spin-réseau est mis en évidence, comme mentionné précédemment, par les changements dans les valeurs de g isotropes (**Figure IV. 16b**), qui restent constantes après avoir atteint la température de Curie, et étant en bonne corrélation avec les changements dans la largeur de raie.

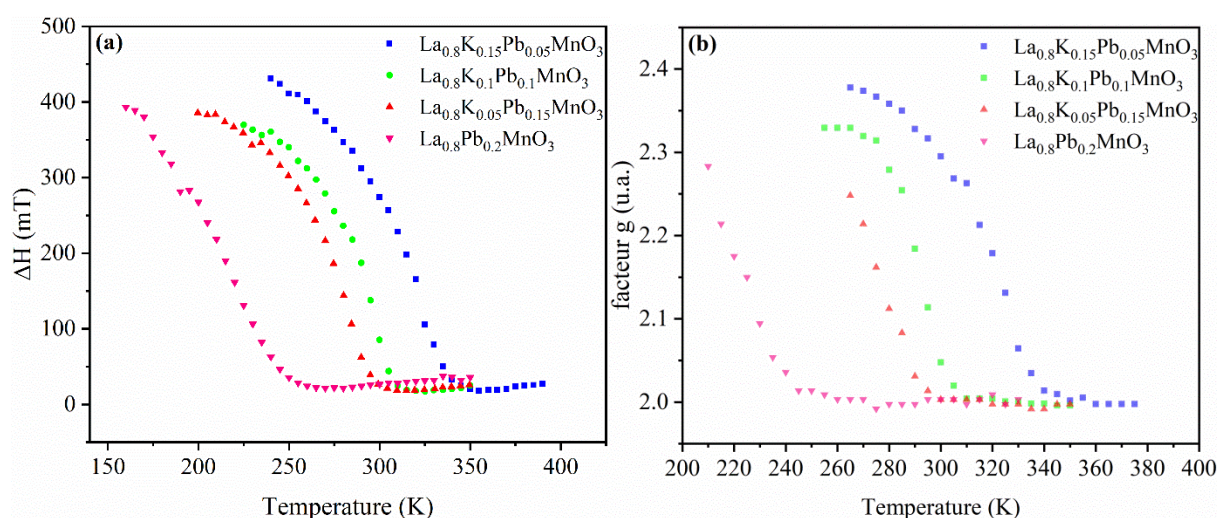


Figure IV. 16. Dépendance en température de la largeur de raie ΔH (a) et Dépendance en température du facteur g pour les échantillons $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (b).

Tableau IV. 5. Les valeurs de T_C obtenues à partir de l'analyse RPE.

Composés	T_C (K)
$\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$	345
$\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$	315
$\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.15}\text{MnO}_3$	304
$\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$	245

IV.3.6. Etude des propriétés électriques

La dépendance en température de la résistivité a été déterminée pour les échantillons $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ dans une plage de température de 50 K à 300 K (**Figure IV. 17**) sous la transition métal-isolant (TMI). En augmentant la température, la résistivité des échantillons augmente montrant une nature métallique ferromagnétique en l'absence de champ magnétique externe. La résistivité des nanoparticules dépend de la

concentration de dopage et augmente dans toute la plage de température avec la croissance de la teneur en Pb. Les interactions électron-phonon qui entravent le mouvement des porteurs de charge sont liées à la diffusion des électrons due aux vibrations des ions. L'amplitude de la vibration diminue à mesure que la température diminue et que la résistivité diminue. La diffusion des électrons est isotrope à haute température en raison de la prédominance de la diffusion électron-phonon. La présente étude suggère que le niveau de Pb, ainsi que la teneur en oxygène, jouent un rôle intéressant dans les propriétés magnétiques et de transport des manganites [51]. Comme le montre la **Figure IV. 18**, la magnétorésistance (MR) en fonction du champ magnétique allant de -40 kOe à +40 kOe pour les échantillons $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ a été évaluée à 150 K et à la température ambiante 300 K. Le pourcentage de MR a été déterminé à l'aide de l'équation III. 14 du chapitre III.

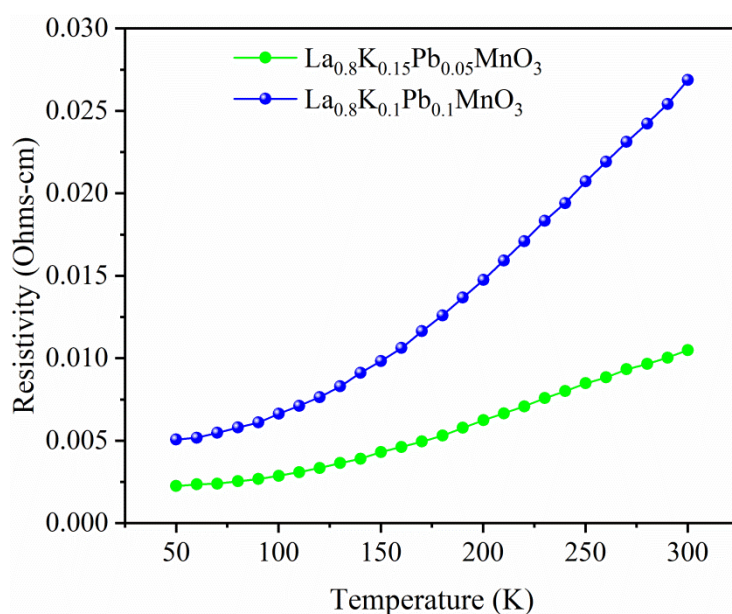


Figure IV. 17. La résistivité électrique en fonction de la température à 0 T pour $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$.

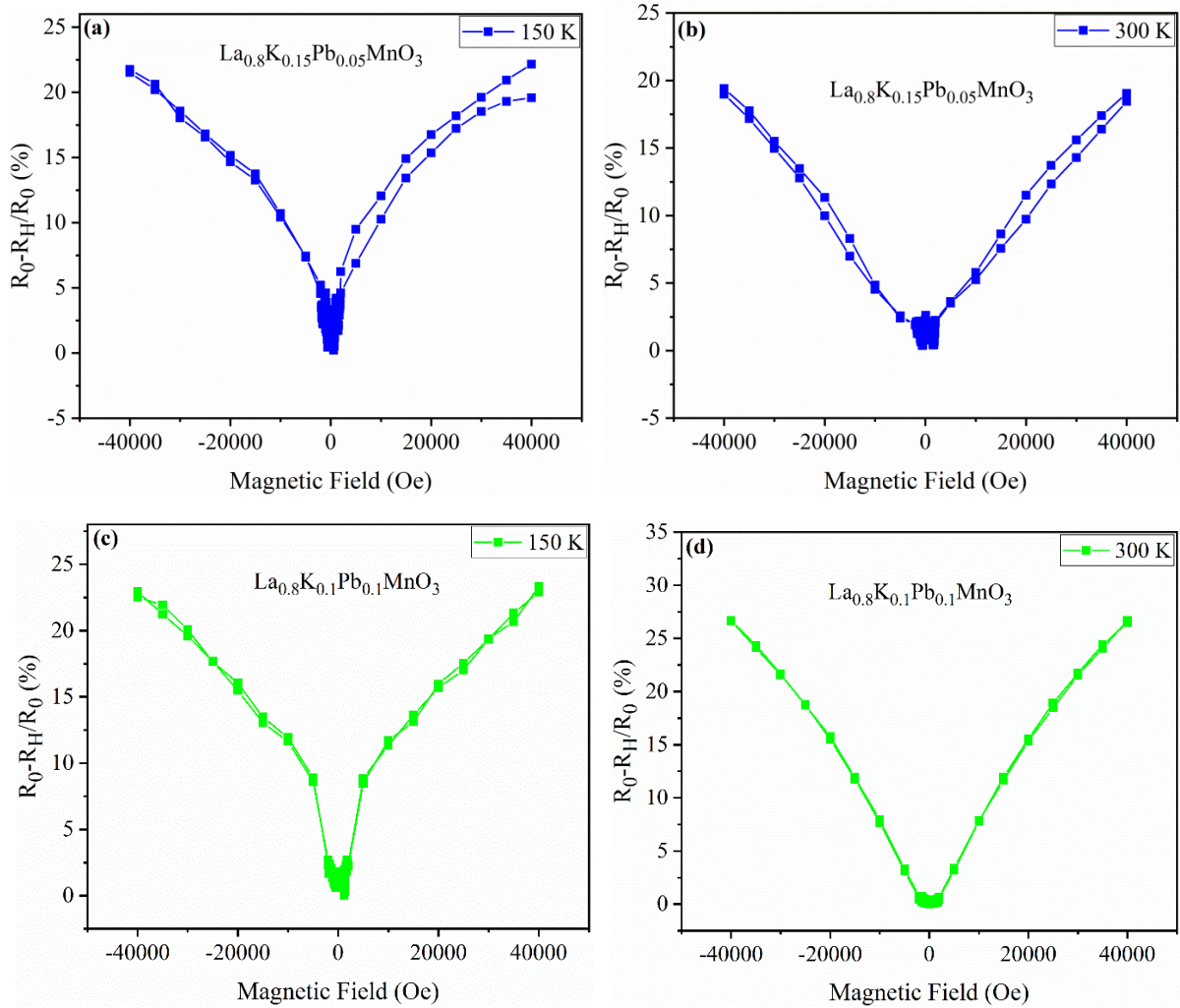


Figure IV. 18. La magnétorésistance en fonction du champ magnétique à 150 K et 300 K pour les échantillons $La_{0.8}K_{0.15}Pb_{0.05}MnO_3$ et $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$.

La valeur de la MR à 150 K est de 22 % et 23 % respectivement, pour $x = 0,05$; $0,10$. Une augmentation de la magnétorésistance à température ambiante a été observée de 19 % à 27 % en raison de l'augmentation du niveau de dopage en Pb de $x = 0,05$ à $x = 0,10$. On remarque que les valeurs estimées de la MR sont inférieures aux données rapportées à 270 K de $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$ [25]. Alors que des valeurs plus faibles à 300 K de la MR ont été signalées pour $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ (2,37 % pour $x = 0,1$ et 6,27 % pour $x = 0,2$) [52]. Comme indiqué dans des travaux antérieurs [53], la valeur de MR la plus élevée dans les manganites peut être obtenue à la température de transition métal-isolant, immédiatement suivie par la transition magnétique à la température de Curie. Dans ces résultats, la MR maximale qui est de 27 % à 300 K dans $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$ a été trouvée près de T_C . L'effet de magnétorésistance à haut champ dans les nanoparticules a été expliqué en termes d'alignement de spins de Mn voisins au sein des grains ou aux joints de grains [54,55]. Les spins des ions sont désordonnés dans cette zone, et ils s'alignent progressivement à mesure que le champ magnétique augmente. En

conséquence, les électrons peuvent être plus facilement transférés entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , ce qui entraîne une MR. Dans ce cas, un champ magnétique puissant est généralement nécessaire pour aligner complètement les spins voisins [53].

IV.3.7. Etude des propriétés thermiques

La **Figure IV. 19** montre les mesures de la chaleur spécifique pour les échantillons $La_{0.8}K_{0.15}Pb_{0.05}MnO_3$ et $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$ dans des conditions de champ nul. En raison de la transition de phase magnétique de second ordre, une anomalie de chaleur spécifique avec une forme lambda a été observée pour les échantillons montrant des températures critiques qui correspondent à la transition ferromagnétique-paramagnétique à 320 K et 304 K respectivement, pour $x = 0,05$ et $0,10$. On remarque que l'augmentation partielle du dopage en Pb entraîne un décalage de la transition ferromagnétique-paramagnétique vers des températures plus basses et une diminution de l'amplitude de l'anomalie de la chaleur spécifique. On peut voir que la zone de la transition de phase magnétique est présentée comme des anomalies évidentes, indiquant un étalement de la transition de phase et la présence d'une inhomogénéité chimique des échantillons [56]. Des anomalies évidentes de la chaleur spécifique révèlent que ces composés ont une grande entropie de transition, ce qui signifie qu'une grande partie de l'échantillon passe vers un état magnétiquement ordonné. Cela signifie également que le matériau peut supporter une grande quantité de chaleur, ce qui le rend adapté aux applications magnétocaloriques.

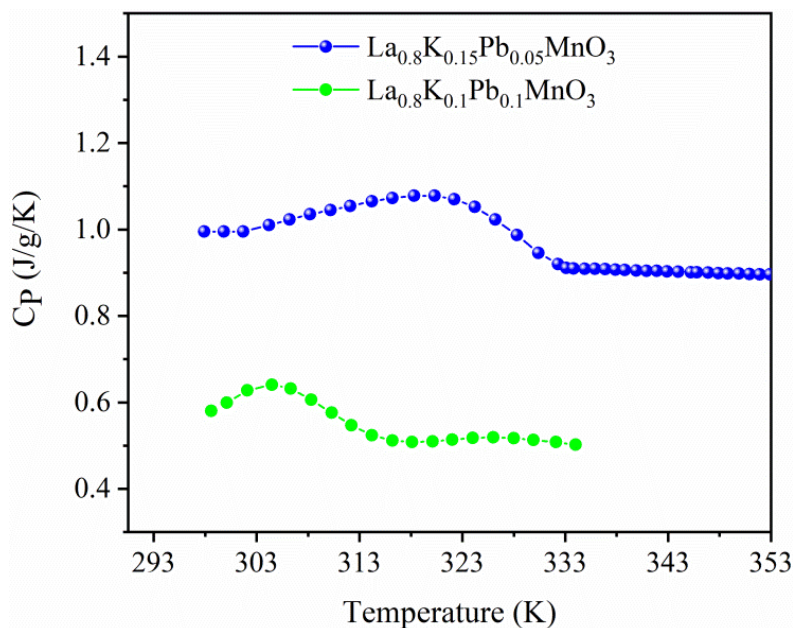


Figure IV. 19. Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température pour les échantillons $La_{0.8}K_{0.2-x}Pb_xMnO_3$ avec $x = 0,05; 0,10$.

IV.4. Conclusion

Des céramiques polycristallines de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$) ont été préparées avec succès par flash combustion et leurs propriétés structurales, morphologiques, magnétocaloriques, électriques et thermiques ont été étudiées. L'analyse structurale par la diffraction des rayons X révèle que tous les échantillons sont cristallisés dans la structure rhomboédrique et appartiennent au groupe d'espace $R\bar{3}c$. L'augmentation du dopage par Pb ne modifie pas la structure cristalline mais modifie la taille des grains et les paramètres de maille. Les résultats d'ajustement des pics Mn $2p$ de la spectroscopie photoémission à Rayons X ont confirmé la coexistence des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} qui contribuent aux interactions à double échange améliorant l'ordre ferromagnétique dans les échantillons. Les dépendances de la température et du champ magnétique de l'aimantation indiquent une transition ferromagnétique-paramagnétique de second ordre des céramiques. Un changement d'entropie magnétique significatif près de la température ambiante a été observé pour $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$, montrant des propriétés magnétocaloriques considérables. De plus, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) a également été utilisée pour examiner la transition ferromagnétique-paramagnétique. La résistivité augmente avec la température, un comportement métallique étant observé en dessous de la température de Curie. Une magnétorésistance à température ambiante de 19 % pour $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.15}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ et de 27 % pour $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ont été mises en évidence sous un champ magnétique appliqué de 40 kOe.

Références

- [1] M. S. Afify, M.M. El Faham, U. Eldemerdash, W.M. El Roubay, S.I. El-Dek, J. Alloys Compd. 861 (2021) 158570.
- [2] Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Knížek, M. Maryško, E. Pollert, M. Dlouha, S. Vratislav, R. Kužel, M. Hervieu, J. Magn. Mater. 250 (2002) 275-287.
- [3] C. Shivakumara, M.B. Bellakki, Bull. Mater. Sci. 32 (2009) 443-449.
- [4] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, J. Theor. Appl. Phys. 6 (2012) 1-8.
- [5] J.I. Langford, R.J. Cernik, D. Louer, J. Appl. Cryst. 24 (1991) 913-919.
- [6] A. Velea, G. Socol, M. Popescu, A.C. Galca, J. Appl. Phys. 118 (2015) 135712.
- [7] R.H. Yuan, Y. He, W. He, M. Ni, M.K. Leung, Appl. Energy 251 (2019) 113406.
- [8] M.F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 184 (2011) 399-409.

- [9] A.K. Samal, T. Pradeep, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 5871-5878.
- [10] L.C. Rave-Orsorio, V. Londoño-Calderón, J. Restrepo, O. Arnache, E. Restrepo-Parra, *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 (2019) 571-582.
- [11] H. Zhao, L. Sun, M. Fu, L. Mao, X. Zhao, X. Zhang, Y. Xiao, G. Dong, *New J. Chem.* 43 (2019) 11684-11691.
- [12] K. Tabata, Y. Hirano, E. Suzuki, *Catal. A: Gen.* 170 (1998) 245-254.
- [13] L. Yin, C. Wang, Q. Shen, *Appl. Surf. Sci.* 539 (2021) 148261.
- [14] J. Hu, Z. Shi, C. Su, B. Lu, Z. Shao, H. Huang, *Electrochim. Acta* 274 (2018) 40-48.
- [15] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, C.T. Au, *J. Mol. Catal. A Chem.* 299 (2009) 60-67.
- [16] C. Karuppiyah, B. Thirumalraj, S. Alagar, S. Piraman, Y.J.J. Li, C.C. Yang, *catalysts* 11 (2021) 76.
- [17] G. Zou, X. You, P. He, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1785-1788.
- [18] A. Gaddam, A.R. Allu, S. Ganiseti, H.R. Fernandes, G.E. Stan, C.C. Negrila, A.P. Jamale, F. Mear, L. Montagne, J.M.F. Ferreira, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 16843-16857
- [19] L. Yang, J. Hu, G. Tian, J. Zhu, Q. Song, H. Wang, C. Zhang, *ACS omega* 6 (2021) 19836-19845.
- [20] T.A. Ho, T.L. Phan, P.D. Thang, S.C. Yu, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 2328-2333.
- [21] C. Henchiri, T. Mnasri, A. Benali, R. Hamdi, E. Dhahri, M.A. Valente, B.F.O. Costa, *RSC Adv.* 10 (2020) 8352-8363.
- [22] M. Jeddi, J. Massoudi, H. Gharsallah, S.I. Ahmed, E. Dhahri, E.K. Hlil, *RSC Adv.* 11 (2021) 7238-7250.
- [23] A. Dhahri, M. Jemmali, K. Taibi, E. Dhahri, E.K. Hlil, *J. Alloys Compd.* 618 (2015) 488-496.
- [24] Y. Regaieg, M. Koubaa, W.C. Koubaa, A. Cheikhrouhou, L. Sicard, S. Ammar-Merah, F. Herbst, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 839-845.
- [25] S. Ait Bouzid, A.C. Galca, M. Sajieddine, V. Kuncser, A.M. Rostas, N. Iacob, M. Enculescu, L. Amarande, I. Pasuk, A. Essoumhi, *J. Alloys Compd.* 839 (2020) 155546.
- [26] T.A. Ho, N.T. Dang, T.L. Phan, D.S. Yang, B.W. Lee, S.C. Yu, *J. Alloys Compd.* 676 (2016) 305-312.
- [27] A. Guedri, S. Mnefui, S. Hcini, E.K. Hlil, A. Dhahri, *J. Solid State Chem.* 297 (2021) 122046.
- [28] J. Head, P. Manuel, F. Orlandi, M. Jeong, M.R. Lees, R. Li, C. Greaves, *Chem. Mater.* 32 (2020) 10184-10199.
- [29] E. Gaudin, S. Tence, F. Weill, J. Rodriguez Fernandez, B. Chevalier, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2972-2979.

- [30] M.R. Laouyenne, M. Baazaoui, S. Mahjoub, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Oumezzine, *J. Alloys Compd.* 720 (2017) 212-220.
- [31] F.B. Jemaa, S. Mahmood, M. Ellouze, E.K. Hlil, F. Halouani, I. Bsoul, M. Awawdeh, *Solid State Sci.* 37 (2014) 121-130.
- [32] D. Huang, T. Ma, D.E. Brown, S.H. Lapidus, Y. Ren, J. Gao, *Chem. Mater.* 33 (2021) 2837-2846.
- [33] K. Routledge, P. Vir, N. Cook, P.A. Murgatroyd, S.J. Ahmed, S.N. Savvin, J.B. Claridge, J. Alaria, *Chem. Mater.* 33 (2021) 5718-5729.
- [34] B.K. Banerjee, *Phys. Lett.* 12 (1964) 16-17.
- [35] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2998.
- [36] N.A. De Oliveira, P.J. von RANKE, *Phys. Rep.* 489 (2010) 89-159.
- [37] S. Wang, X. Wu, L. Yuan, C. Zhang, X. Cui, D. Lu, *CrystEngComm.* 20 (2018) 3034-3042.
- [38] A.S.E. Elyacoubi, R. Masrour, A. Jabar, Magnetocaloric effect and magnetic properties in $\text{SmFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ perovskite: Monte Carlo simulations, *Solid State Commun.* 271 (2018) 39-43.
- [39] Z. Wang, Q. Xu, H. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 3229-3233.
- [40] P. Nisha, P.N. Santhosh, K.G. Suresh, C. Pavithran, M.R. Varma, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 566-571.
- [41] S. Mnefui, A. Dhahri, N. Dhahri, E.K. Hlil, J. Dhahri, *J. Magn. Magn. Mater.* 340 (2013) 91-96.
- [42] W.C.R. Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou, *J. Phys. Conf. Ser.* 153 (2009) 012046.
- [43] S. Ait Bouzid, M. Sajieddine, O. Mounkachi, M. Mansori, A. Essoumhi, *J. Alloys Compd.* 537 (2021) 168194.
- [44] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1142.
- [45] M. Bejar, R. Dhahri, E. Dhahri, M. Balli, E.K. Hlil, *J. Alloys Compd.* 442 (2007) 136-138.
- [46] M.E. Wood, W.H. Potter, *Cryogenics* 25 (1985) 667-683.
- [47] M. Suemitsu, T. Nakagawa, Y. Hirayama, S. Seino, T.A. Yamamoto, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 195-199.
- [48] T.A. Ho, T.D. Thanh, P.D. Thang, J.S. Lee, T.L. Phan, S.C. Yu, *IEEE Trans. Magn.* 50 (2014) 1-4.
- [49] S. Biswas, S. Keshri, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31 (2020) 21896-21912.
- [50] A.O. Ayaş, S.K. Çetin, M. Akyol, G. Akça, A. Ekicibil, *J. Mol. Struct.* 1200 (2020)

127120.

- [51] M.B. Bellakki, C. Shivakumara, N.Y. Vasanthacharya, A.S. Prakash, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1685-1691.
- [52] A. Yadav, J. Shah, R. Tripathi, R.K. Kotnala, Ceram. Int. 43 (2017)10508-10514.
- [53] M. Gupta, R.K. Kotnala, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi, J. Solid State Chem. 204, (2013) 205-212.
- [54] M. Gupta, R. K. Kotnala, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi, J. Solid State Chem. 204 (2013) 205-212.
- [55] G.H. Rao, J.R. Sun, A. Kattwinkel, L. Haupt, K. Bärner, E. Schmitt, E. Gmelin, Phys. B: Condens. Matter 269 (1999) 379-385.
- [56] A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, H. Ahmadvand, H. Salamati, P. Kameli, JETP letters 91 (2010)341-343.

Chapitre V :

Etude de l'effet de la microstructure sur les propriétés magnéto-caloriques de $\text{La}_{0,9}\text{A}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ (A= K; Na)

V.1. Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de passer de l'échelle nanométrique (forme des poudres) à l'échelle micrométrique (forme massif) pour corréler l'effet de la microstructure sur les propriétés magnétiques des meilleurs matériaux magnéto-caloriques que nous avons étudié dans le chapitre III et IV. Les nanopoudres ont été frittées, de manière à faire évoluer leur microstructure et donc leur comportement magnétique.

La première partie de ce travail a pour but de rappeler les concepts sur le frittage nécessaires à la compréhension des travaux réalisés dans ce chapitre. Aussi, les différents types de frittage seront définis et les modes de transport en phase solide, rappelés. Ensuite, dans la deuxième partie de ce chapitre, l'approche expérimentale du frittage présentant successivement la mise en forme à froid, la technique de frittage utilisée et les différentes études structurales, morphologiques et magnétiques des échantillons seront brièvement décrites.

Généralement, le protocole d'élaboration d'une pièce céramique comporte 3 étapes (voir **Figure V. 1.**) :

- Synthèse de la poudre;
- Mise en forme à froid;
- Frittage;

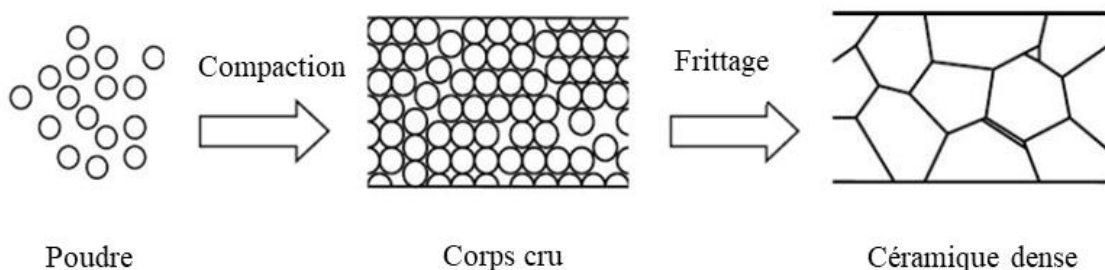


Figure V. 1. Schéma représentant l'élaboration de céramiques.

V.2. Généralités sur le frittage

Le frittage est un procédé de consolidation et de densification des poudres (passage d'un compact pulvérulent à un matériau solide massif et cohérent) sous l'effet de la température. C'est un traitement thermique effectué à une température au-dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les grains par diffusion de matière, qui conduisent à une amélioration des propriétés mécaniques de la structure et à une diminution de l'énergie du système. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce) des particules par action de chaleur sans fusion du matériau, qui amène également à la croissance des grains (**Figure V. 2**). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et de refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout dans les matériaux céramiques. Le palier isotherme permet la croissance des liaisons interparticulaires et la densification du matériau et entraîne parfois un grossissement des grains.

Il en existe deux types, le frittage en phase solide et en phase liquide. Dans le premier cas, la température est choisie en dessous de la température de fusion du matériau qui reste complètement en phase solide. Dans le second cas, la température plus élevée permet une fusion partielle du matériau. Dans le cadre de cette thèse, c'est le frittage en phase solide qui est utilisé.

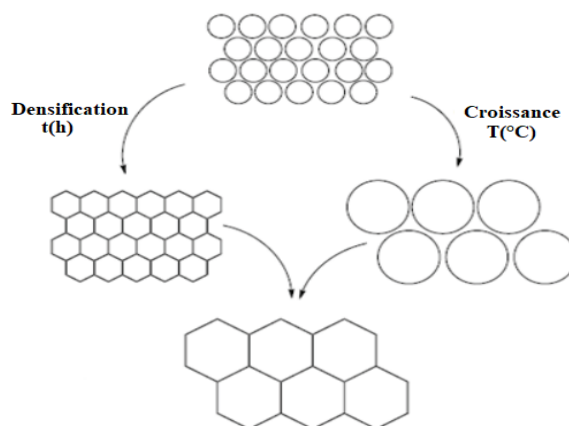


Figure V. 2. Illustration de l'effet du frittage sur la croissance et la densification des grains.

V.3. Différents formes de frittage

V.3.1. Frittage en phase liquide

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide. Comme dans le frittage en phase solide, la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage et pour faciliter la cohésion des grains. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution- reprécipitation et grossissement des grains comme on peut l'observer sur la **Figure V.3**. Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination importante des pores. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement.

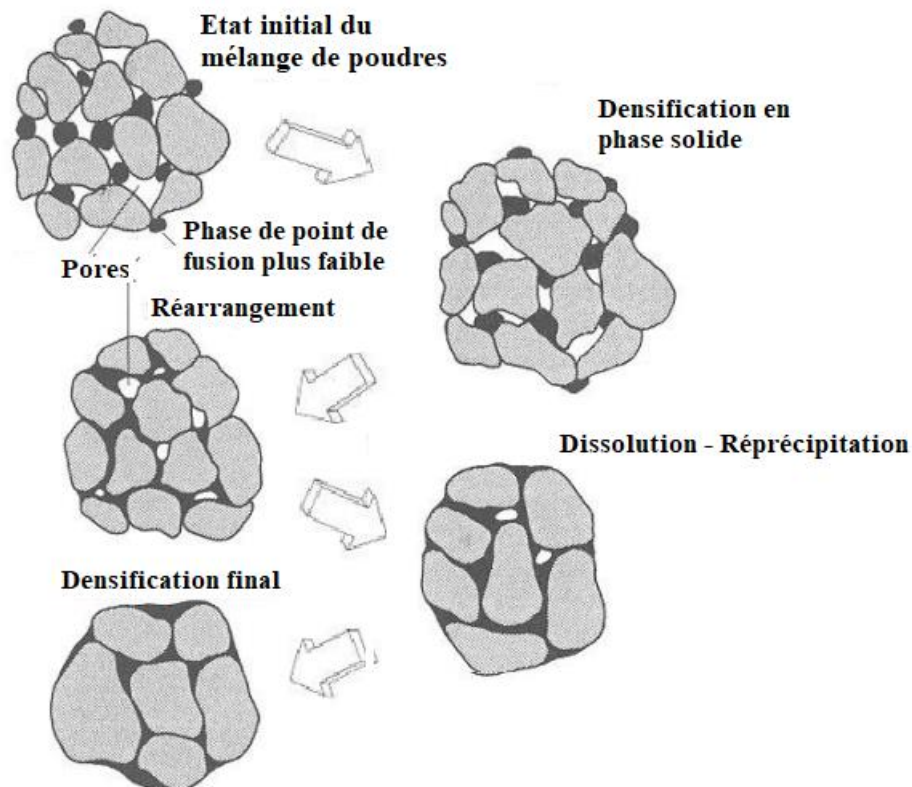


Figure V.3. Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres.

V.3.2. Frittage en phase solide

Le frittage est un traitement thermique qui permet de passer d'un matériau à l'état de poudre ou de comprimé de poudre à un matériau solide. Le traitement se déroule à des températures où tous les composants de la poudre restent à l'état solide. Lors du frittage en phase solide, le principal phénomène physique mis en jeu est la diffusion à l'état solide. La diffusion se fait à travers les différentes interfaces du cristal qui sont la surface, le joint de grains, le volume et le transport gazeux. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. Sa force motrice est la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces les plus énergétiques comme les interfaces solides – gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide – solide [1]. A l'équilibre thermodynamique, le système se réduirait à une seule particule sphérique et monocristalline, comme on le montre pour deux sphères en contact sur la **Figure V.4**.

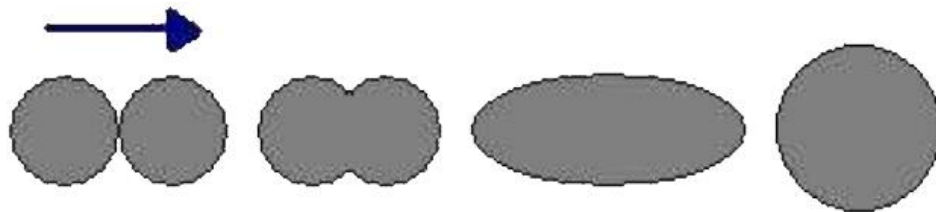


Figure V.4. Évolution schématique du frittage de deux sphères.

V.4. Étapes du frittage

Il est possible de diviser le frittage en plusieurs stades, en fonction des évolutions de la microstructure :

- Tout d'abord, il se produit généralement un gonflement du matériau par dilatation thermique lors de la montée en température.
- Ensuite, la diffusion en surface entraîne la consolidation du contact avec la formation d'un cou solide au niveau des joints de grains. Ce phénomène se termine à environ 65 % de densité relative.
- Puis, la diffusion aux joints de grains provoque une densification du matériau. La densification est en compétition avec la consolidation; la prédominance de l'un ou l'autre des phénomènes est définie par les rapports des coefficients de diffusion aux joints de grains, en surface, en volume et par évaporation condensation.

- Enfin, le grossissement des grains intervient pour des poudres poly-dispersées à partir d'une densité de 80 %. Dans un premier temps, il est dirigé par la diffusion en surface et par évaporation condensation entre des grains de différentes tailles, qui entraîne la disparition des grains les plus petits au profit des grains les plus gros. Notons qu'un grossissement précoce des grains peut bloquer la densification dans la mesure où la cinétique de frittage diminue lorsque la taille des grains augmente. Pour les stades les plus denses, le grossissement se poursuit par migration des joints de grains à travers les grains les plus petits. On parle alors de mobilité des joints de grains.

Il est évident que cette séparation nette en plusieurs étapes ne correspond pas rigoureusement à la réalité et qu'en fait, chaque étape recouvre partiellement la suivante.

La porosité p est l'ensemble des vides dans la pastille. Elle est définie comme le rapport entre le volume de pores et le volume total de l'échantillon : $p = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$; c 'est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1.

La densité relative, ou taux de densification, est égale au rapport du volume théorique de l'échantillon (supposé totalement dense) au volume réel de l'échantillon : $\rho = \frac{V_{th}}{V_{ré}}$.

La relation entre la densité relative et la porosité est la suivante : $p = 1 - \rho$.

V.5. Quelques types de frittage

Actuellement, la plupart des matériaux céramiques sont élaborés à partir de poudres et frittés à des températures supérieures à 1000°C avec l'objectif d'atteindre au moins 95% de leurs densités théoriques. La réduction de l'énergie libre de surface, force motrice du frittage, peut être favorisée par l'application d'une pression ou par l'optimisation des processus de diffusion en utilisant des voies de chauffage ultra rapides. Ainsi, une recherche très active à l'échelle internationale a contribué au développement de techniques de frittage innovantes qui ont permis d'améliorer les performances du frittage conventionnel. Citons à titre d'exemples le frittage en deux étapes, le frittage flash, le frittage sous haute pression, le frittage micro ondes ou encore le frittage par courant pulsé (SPS).

V.5.1. Frittage libre

a. *Frittage conventionnel*

C'est la plus simple et la plus utilisée des technologies de frittage. Un compact de poudre est soumis à une température, souvent comprise entre 55 et 65 % de la température de fusion, pour obtenir un matériau dense. En plus de sa mise en œuvre simple, cette technologie est la moins limitée en termes de forme et de taille des matériaux pouvant être frittés. Cependant, elle est gourmande en énergie car la densification repose sur les mécanismes de diffusion en volume activés à haute température. Le frittage conventionnel se fait dans des fours électriques, certains offrant la possibilité d'atteindre 3000 °C et de contrôler l'atmosphère de frittage. La chaleur est transmise à l'échantillon par des mécanismes de convection et rayonnement, donc des gradients de température peuvent exister entre la surface et le volume de l'échantillon [2,3].

b. Frittage micro onde

Sur le spectre électromagnétique, les microondes ont un domaine de fréquence situé entre 300 MHz et 300 GHz. Lors du frittage micro-onde, l'interaction entre les ondes électromagnétiques (souvent de 915 MHz ou 2,15 GHz) et l'échantillon permet un chauffage volumique de celui-ci par la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique [4] ce qui permet de s'affranchir des gradients de température souvent rencontrés en frittage conventionnel. Toutefois, dans le cas de matériaux isolants, le chauffage se fait de façon indirecte via un suscepteur qui restitue l'énergie micro-onde par un rayonnement infrarouge [5]. Des gradients thermiques peuvent ainsi être induits et entraîner des hétérogénéités microstructurales [6].

V.5.2. Frittage sous contraintes

a. Hot Pressing (HP)

Le hot pressing HP est une technologie de frittage sous contrainte réalisée à des températures inférieures à 1350 °C et des pressions allant de 10 à 50 MPa. La poudre ou le matériau cru est placé(e) dans une enceinte (moule et pistons) permettant l'application d'une contrainte lors du frittage. Celle-ci est appliquée à l'aide d'une presse. Les moules utilisés en HP sont généralement en graphite, mais peuvent également être en diborure de titane ou en alumine. La densification des matériaux en hot pressing peut être améliorée en utilisant des additifs et/ou en réalisant le frittage sous vide.

b. Hot Isostatic Pressing (HIP)

Le pressage isostatique à chaud (hot isostatic pressure - HIP) est une technologie de frittage sous contrainte réalisée à des températures allant jusqu'à 2000 °C et à des pressions situées entre 20 et 200 MPa. Le matériau cru est placé dans une enceinte de confinement. En augmentant la température, la pression augmente et est transmise de façon homogène sur tout l'échantillon par l'intermédiaire d'un gaz inerte, généralement de l'argon. Le HIP est une technologie qui permet d'obtenir des matériaux bien densifiés avec des propriétés physiques améliorées. Il est souvent utilisé pour reconditionner des matériaux endommagés par fatigue ou par fluage. Les conditions expérimentales souvent utilisées pour avoir des matériaux totalement densifiés sont essentiellement une température de 1200 °C, une pression de 200 MPa pendant 2 h. La température maximale de densification peut légèrement varier suivant la concentration des groupements O-H dans le réseau siliceux. La température de frittage diminue légèrement lorsque la concentration des groupements O-H est assez importante, donc quand la viscosité est faible.

c. Le spark plasma sintering (SPS)

La **Figure. V.7** présente le schéma de principe du dispositif de frittage SPS. Les poudres sont introduites dans une enceinte (matrice + pistons) permettant d'appliquer une contrainte uniaxiale lors du frittage. Les moules en graphite permettent d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000 °C et des pressions uniaxiales d'environ 200 MPa. Les moules à base de carbure de tungstène permettent d'atteindre des pressions allant jusqu'à 600 MPa mais sont limités à des températures de l'ordre de 700 °C.

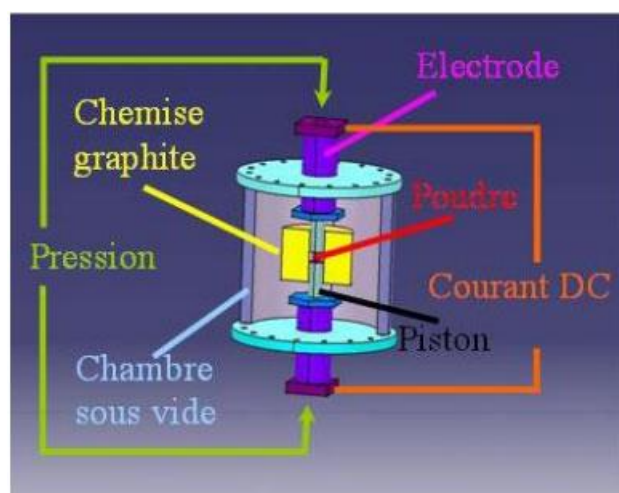


Figure. V. 7. Schéma de principe du frittage SPS.

Pour le frittage de céramiques à haute température, il est d'usage de placer une feuille de graphite sur la paroi interne de la matrice et entre les pistons et la poudre. Ceci permet

d'éviter tout contact entre la poudre et les parois de l'enceinte, mais aussi de faciliter le démoulage de l'échantillon après frittage.

V.6. Synthèse et frittage des céramiques

Dans cette étude, une série de 4 échantillons est étudiée. Les échantillons correspondants à cette série sont notés respectivement N1 ($\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$), N1P1 ($\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$), K1 ($\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$) et K1P1 ($\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$).

V.6.1. Synthèse des poudres

Actuellement, la plupart des matériaux céramiques sont élaborés à partir de poudres et frittés à des températures supérieures à 1000 °C avec l'objectif d'atteindre au moins 95% de leurs densités théoriques. L'élaboration des matériaux ayant une microstructure bien définie et des propriétés physiques contrôlées requiert une bonne connaissance des matières premières de départ et la maîtrise de leurs conditions d'élaboration. Cependant, l'utilisation de poudres nanométriques (avec des tailles de particules comprises entre 10 et 100 nm) comme matériau de départ s'est révélée être une solution efficace pour abaisser les températures de frittage car le ratio surface/volume élevé des nanoparticules facilite les processus de diffusion, notamment à haute température. Par exemple, le frittage de BaTiO_3 [7] nécessite des températures de l'ordre de 1300-1400°C en partant de poudres micrométriques, cette température pouvant être abaissée à 800°C [8] en combinant l'utilisation de poudres nanométriques et de voies de frittage innovantes. L'utilisation de nanoparticules d'oxydes avec une morphologie équiaxiale et une distribution en taille étroite permettent également d'optimiser la densité relative des nanocéramiques tout en conservant des tailles de grains nanométriques grâce à l'homogénéité et au faible rapport taille de pores/taille de particules des matériaux crus.

En effet, les échantillons polycristallins de N1, N1P1, K1, K1P1 ont été préparés par la méthode de flash combustion (décrite au **Chapitre II**), qui nous donne des nanoparticules nécessaire pour le bon frittage de nanomatériaux.

V.6.2. Mise en forme des pastilles

D'un point de vue expérimental, les conditions optimales de frittage sont étudiées en prenant en compte les paramètres de frittage comme la température, l'atmosphère, la pression, les rampes de montée et de descente en température et le temps. Ces paramètres vont être

ajustés en fonction des variables de la poudre de départ comme la taille, la distribution en taille des particules primaires, la composition, la stabilité et les propriétés de surface des particules.



Figure V.8. Presse hydraulique CrushIR utilisé pour la préparation des pastilles $La_{0,9}Na_{0,1}MnO_3$, $La_{0,8}Na_{0,1}Pb_{0,1}MnO_3$, $La_{0,9}Ka_{0,1}MnO_3$ et $La_{0,8}K_{0,1}Pb_{0,1}MnO_3$.

Les pastilles ont été préparées par voie classique en utilisant une presse à pastiller de type CrushIR (**Figure V.8**). Après calcination des poudres à une température de 700 °C pendant 2 h, les produits pérovskite obtenus sont préalablement pastillés sous forme de disques dans un moule en acier inoxydable de 13 mm de diamètre par pressage uniaxial sous 1,6 tonne durant 5 minutes.

Pour l'élaboration de nos pastilles, compte tenu des matrices utilisées, les masses de poudre introduites ont été déterminées de manière à produire des pièces crues de même épaisseur (1 à 2 mm).

V.6.3. Choix du cycle thermique de frittage

Dans un premier temps nous avons utilisé pour cette étude deux cycles (**Figure. V.9**) pour optimiser les conditions de frittage et choisir les paramètres optimums pour obtenir des pastilles solides, denses et moins poreuses.

Le premier cycle thermique consiste à chauffer l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 1000 °C à une vitesse de chauffage de 2 °C/min, suivie d'une isotherme à 1000 °C pendant 20 h, puis refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 2 °C/min. Ce cycle nous a permis de préparer des pastilles moins denses avec une porosité élevée.

Le deuxième cycle thermique consiste à augmenter la température de chauffage des échantillons de la température ambiante jusqu'à 1200 °C en utilisant une vitesse de 2 °C/min, suivie d'une isotherme à 1200 °C pendant 10 h, puis refroidissement jusqu'à la

température ambiante à une vitesse de 2 °C/min. Ce cycle nous a permis de préparer des pastilles solides, plus denses et moins poreuses (**Figure. V.10**).

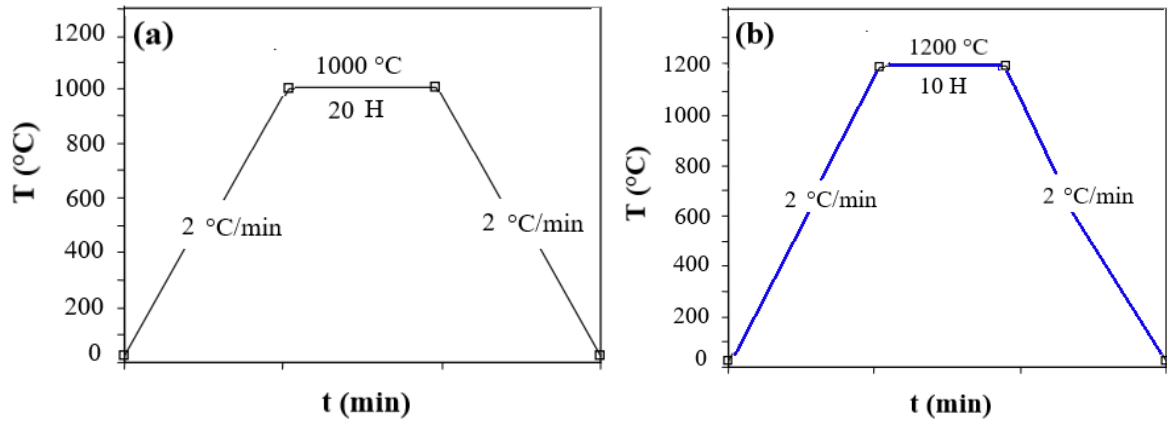


Figure. V.9. Les cycles de frittage utilisés pour la préparation des pastilles. Cycle thermique N° 1 avec un isotherme de 20 h à 1000 °C (a) et cycle thermique N° 2 avec un isotherme de 10 h à 1200 °C (b).

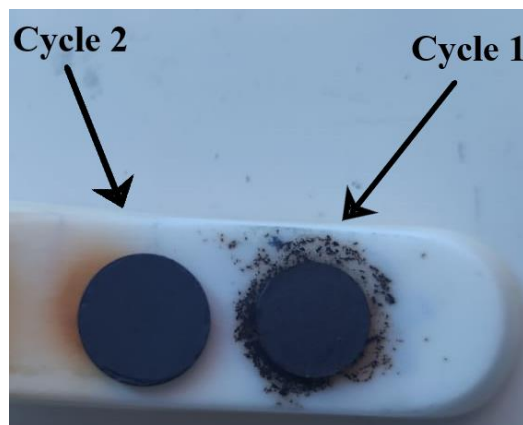


Figure. V.10. Les pastilles obtenues après les deux cycles de frittage pour l'échantillon $La_{0.8}Na_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$.

Par conséquent, nous avons utilisé le deuxième cycle thermique de frittage et les pastilles ainsi formées sont soumises au traitement thermique à 1200 °C pendant 10 h.

V.6.4. Densité

Les calculs de la densité sont effectués en tenant compte la masse et les dimensions des pastilles céramiques pour la série des échantillons $La_{0.9}Na_{0.1}MnO_3$, $La_{0.8}Na_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$, $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$ et $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$. Les dimensions des pastilles ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse présenté sur la **Figure. V.11**. La formule utilisée pour calculer la densité est la suivante :

$$\text{Densité} = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot e \cdot d^2}$$

Où :

m : la masse de la pastille en g ;

e : l'épaisseur de la pastilles en cm ;

d : le diamètre de la pastille en cm ;



Figure. V.11. Pied à coulisse utilisé pour la mesure de dimensions des pastilles.

Tableau V. 1. Densité mesurée des différentes compositions étudiées.

Compositions	Masse (g)	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Densité (%)
$\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$	0,55	1,33	10,95	70
$\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	0,55	1,48	8,7	93,8
$\text{La}_{0,9}\text{Ka}_{0,1}\text{MnO}_3$	0,55	1,37	11,23	61
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	0,55	1,09	9,87	99

La densité relative est supérieure à 90% pour les échantillons dopés au plomb $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$, et inférieure à 90% pour les échantillons sans plomb $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0,9}\text{Ka}_{0,1}\text{MnO}_3$.

En effet, on constate que la teneur en plomb semble avoir un effet notable sur l'augmentation de la densification des composés étudiés.

Les échantillons ainsi frittés seront caractériser par différents techniques afin d'évaluer l'effet de la microstructure sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques.

V.7. Caractérisation des pastilles

V.7.1. Caractérisation des pastilles par DRX

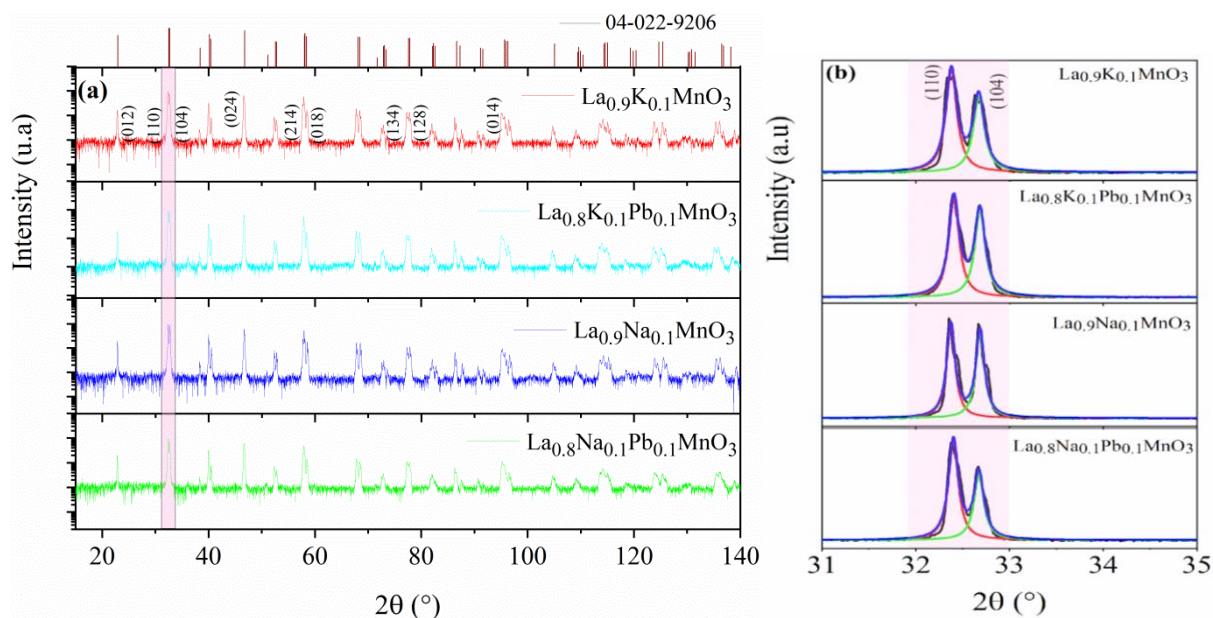


Figure. V.12. Diagramme de diffraction de rayons X des pastilles frittées à 1200 °C.

Tableau V. 2. Les paramètres structuraux des pastilles frittées à 1200 °C.

Paramètres structuraux	$\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$
Structure	Rhomboédrique	rhomboédrique	rhomboédrique	rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a (Å)	5,5291	5,5266	5,52807	5,5255
c (Å)	13,3647	13,3674	13,3513	13,3660
V (Å ³)	353,8333	353,5848	353,3468	353,3581
D (μm)	0,10	0,11	0,13	0,16

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X pour les composés frittés à 1200 °C sont présentés sur la **Figure. V.12(a)**. Les quatre composés sont bien cristallisés et sont monophasés de structure rhomboédrique et de groupe d'espace $R\bar{3}c$. Nous n'observons pas de pics sur les diffractogrammes pouvant justifier la présence d'éventuelles phases secondaires dans la limite de détection de l'appareil. Sur la **Figure. V.12(b)**, on observe que la position de certains pics évolue en fonction du dopage en Pb. Par exemple le déplacement des pic de Bragg (110) et (104) vers des angles 2θ plus élevées témoigne d'une diminution du paramètre de maille a avec la substitution en plomb (**Tableau V.2**), ce qui indique une diminution du volume avec une contraction de la maille élémentaire.

V.7.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

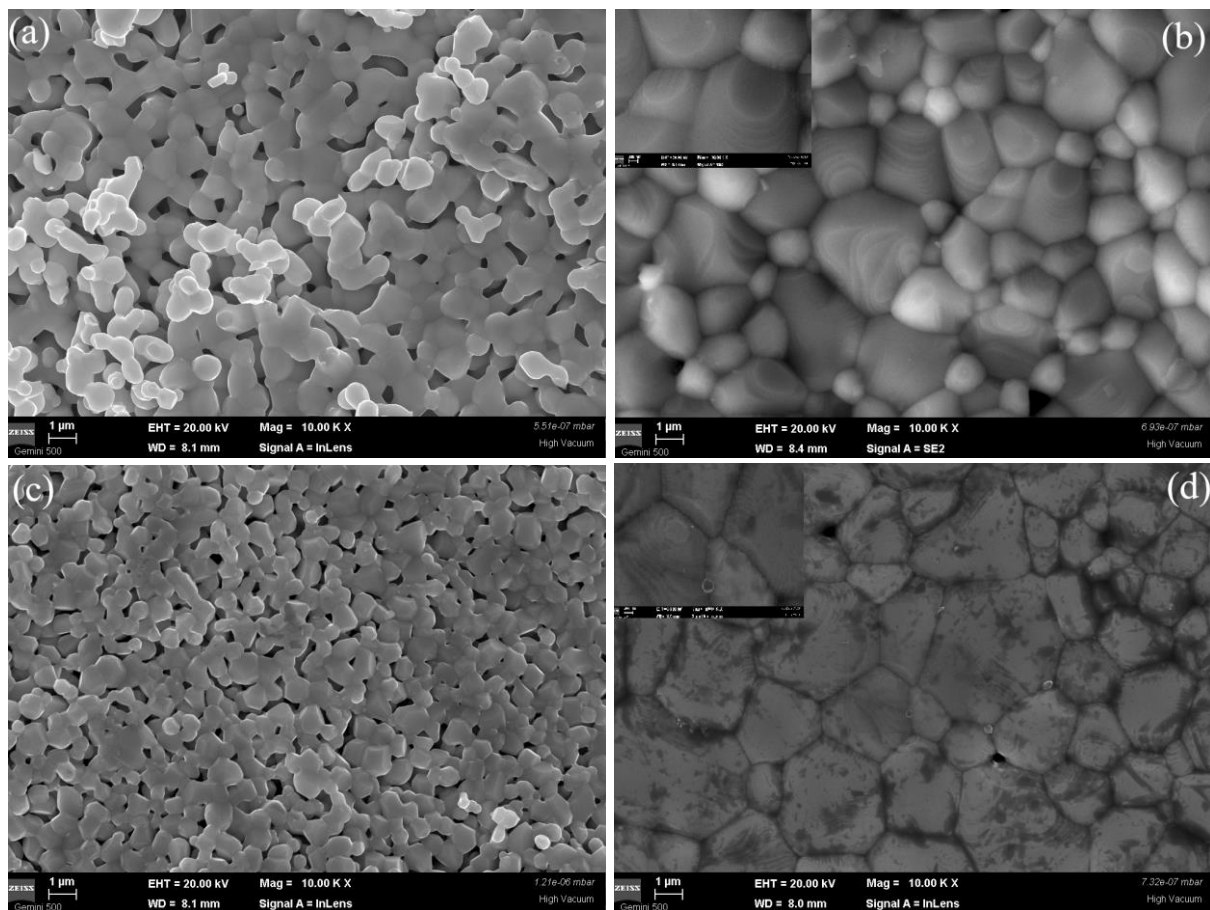


Figure. V. 13. Photos MEB des compositions $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$ (a), $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$ (b), $La_{0.9}Na_{0.1}MnO_3$ (c) et $La_{0.8}Na_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$ (d) frittées selon le cycle N° 2.

L'analyse morphologique de surface a été réalisée par Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur les pastilles frittées à 1200 °C en utilisant le cycle de frittage N° 2. L'aspect important tiré de cette analyse est la morphologie des grains. Les clichés MEB obtenus pour les composés sont présentés sur la **Figure V.13** ci-dessous. D'après ces clichés

MEB les échantillons présentent des grains bien cristallisés de forme régulière présentant des pointes octaédriques. Les composés massifs ont été pris à l'échelle de 1 μm ce qui confirme la nature micrométrique des composés. Des grains de taille micrométrique avec des joints de grains sont visibles sur les images MEB. Cependant, une homogénéité morphologique illustrée sur la **Figure V.13** suggère que les composés obtenus par frittage à 1200 $^{\circ}\text{C}$ ne présentent pas de phases additionnelles visibles.

Ainsi, toutes les pastilles sont constituées d'un mélange de petits et de gros grains. La taille moyenne des grains a été estimée à partir des histogrammes de distribution en taille des nanoparticules présentés sur la **Figure V.14**. On observe que la taille moyenne des grains augmente de 0,78 μm pour $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$ à 1,6 μm pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ et de 0,55 μm pour $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$ à 2,12 μm pour $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$.

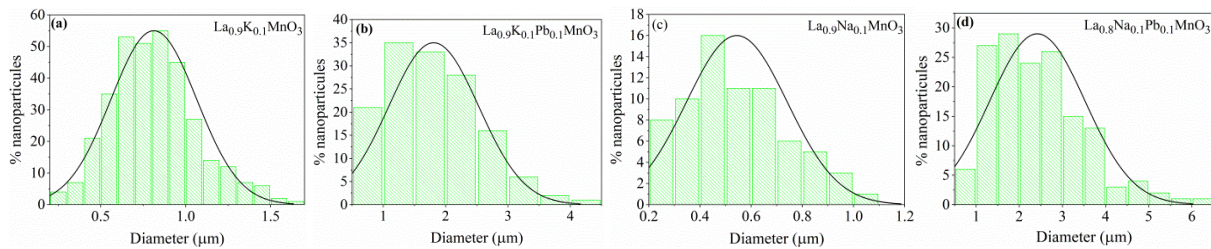


Figure. V. 14. Distribution statistique du diamètre des nanoparticules d'après l'analyse d'images MEB.

On constate que l'addition du plomb s'accompagne d'une augmentation de la cristallinité et de la taille moyenne des grains et d'une diminution de la porosité des pastilles frittées selon le cycle N° 2. Donc, la présence du plomb a permis d'observer un effet considérable sur la microstructure des pastilles. La taille déterminée à partir de l'analyse MEB s'avère supérieure à celle dérivée par l'analyse de DRX. Cette différence de taille peut être due au fait que la particule unique peut être constituée de plus d'une cristallite.

V.7.3. Etude des propriétés magnétocaloriques des pastilles

Pour comprendre l'effet de la microstructure sur les propriétés magnétiques des nanomatériaux (poudres), les courbes d'aimantation en fonction de la température ont été enregistrées sur des échantillons polycristallins massifs dans un champ appliqué de 0,1 T et dans une plage de température de 10 à 350 K, comme illustré sur la **Figure. V. 15(a)**. En raison de la morphologie différente des échantillons préparés par rapport aux matériaux poudres, comme détaillé précédemment, on s'attend fortement à un comportement magnétique différent pour ces échantillons.

La température de transition magnétique T_C est calculée à partir de la dérivée de l'aimantation (dM/dT) en fonction de la température et est illustrée sur la **Figure. V. 15(b)**. En passant de l'échelle nanométrique à une échelle micrométrique, T_C est réduite à 178; 179 et 289 K respectivement pour $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$, alors que la température de transition magnétique pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ est 309 K. La réduction observée de T_C des pastilles préparées peut s'expliquer comme suit : l'augmentation de la taille des particules par le frittage entraîne une augmentation du volume de la cellule unitaire, comme le confirme l'analyse de DRX, ce qui allonge les chaînes $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ et affaiblit le couplage double échange (DE) ce qui amène à une réduction de T_C . Les composés dopés au plomb montrent une T_C plus élevée, cela peut être dû à l'augmentation de l'interaction DE avec l'insertion de Pb au site La.

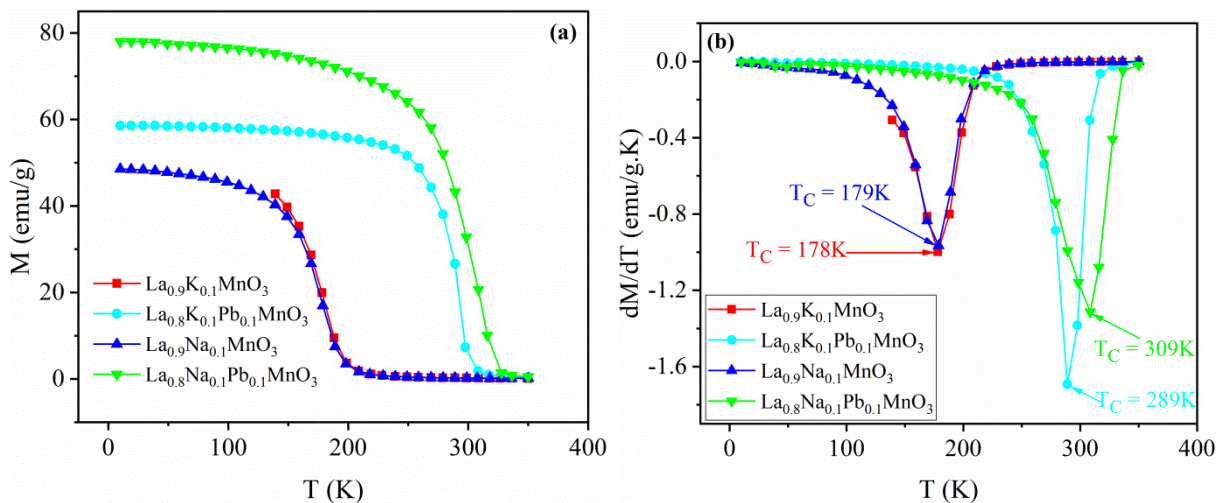


Figure. V. 15. La figure (a) correspond aux courbes $M(T)$ des pastilles à $\mu_0H = 0.1\text{ T}$. La figure (b) représente les courbes de $dM/dT = f(T)$.

La **Figure. V. 16** montre les tracés de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour les pastilles $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ à 10 K. Les courbes M - H décrivent le comportement ferromagnétique des échantillons avec des boucles d'hystérésis. L'aimantation montre une augmentation soudaine à un faible champ magnétique et un niveau de saturation au champ magnétique plus élevé. La valeur de l'aimantation à saturation (M_S) à 10 K augmente de 80 emu/g pour $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ à 90 emu/g pour $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ et de 82 pour $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ à 87 emu/g pour $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$. En revanche, la valeur de M_S pour la poudre $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ est de 82 emu/g [10]. Par conséquent, l'observation du développement de la valeur de M_S peut être due à des changements dans les angles de liaison Mn-O-Mn et les longueurs de liaison Mn-O de l'octaèdre MnO_6 , car il y a une augmentation de la taille des cellules unitaires par le dopage

en Pb et le frittage (grossissement des particules avec le frittage) ce qui conduit probablement à l'amélioration progressive du réseau d'interactions ferromagnétiques à double échange $Mn^{3+}-Mn^{4+}$.

La magnétisation du composé nanocristallin montre moins de valeur que celle de son homologue massif à des champs plus élevés. Il a été observé que la réduction de la taille des cristallites a une forte influence sur les propriétés de transport magnétique des manganites nanocristallins. Les résultats observés suggèrent que le composé nanocristallin se forme comme une structure noyau-coque, où le noyau est un ferromagnétique tandis que la coque se comporte comme un paramagnétique. À mesure que la taille des grains diminue, le rapport surface/volume augmente et la contribution de l'effet des joints de grains augmente. Ainsi, le noyau du composé nanocristallin a des propriétés physiques identiques à celles du composé massif, tandis que la couche externe amorphe est magnétiquement désordonnée en raison de plus de lacunes en oxygène et de défauts cristallographiques [11]. Ainsi, en raison de l'état désordonné élevé dans la coque externe, le moment magnétique net de cette région amorphe devient nul, ce qui réduit à son tour l'aimantation. Étant donné que la coque se comporte davantage comme un paramagnétique, la valeur de magnétisation du composé nanocristallin est inférieure à celle de ses homologues massifs. L'état magnétiquement désordonné dans la couche externe a une contribution d'anisotropie de surface à l'anisotropie effective du composé nanocristallin [12]. L'effet de l'anisotropie de surface augmente avec la diminution de la taille des cristallites [12].

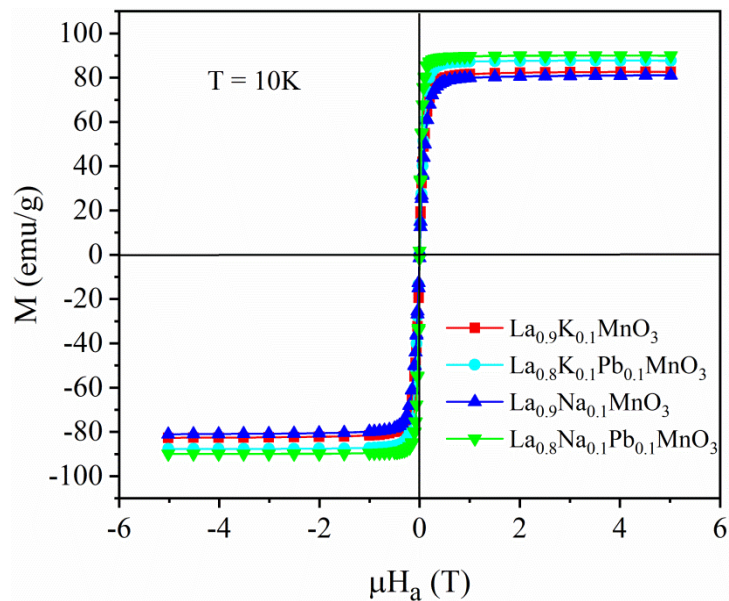


Figure. V. 16. Les cycles d'hystérésis magnétiques à 10 K.

Afin de confirmer le comportement ferromagnétique de nos composés massifs à basse température, nous avons effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 5 T pour chaque 4 K, à plusieurs températures autour du T_C . La **Figure. V. 17**, montre les isothermes M (μ_0H) pour les composés massifs préparés par le frittage. Les valeurs de l'aimantation des composés nanocristallins sont bien inférieures à celle du massif. La réduction de la taille des particules dans les composés nanocristallins entraîne la suppression de l'aimantation due à l'effet des joints de grains. Pour des températures inférieures à T_C , l'aimantation augmente rapidement pour μ_0H inférieur à 0,5 T, puis sature pour des champs supérieurs à 1 T, ce qui confirme le comportement ferromagnétique de nos composés à basse température. Comme dans le cas des matériaux poudres, la pente positive montrée par les tracés d'Arrott entre M^2 et μ_0H/M des pastilles indique que la transition est de nature de second ordre (**Figure. V. 18**).

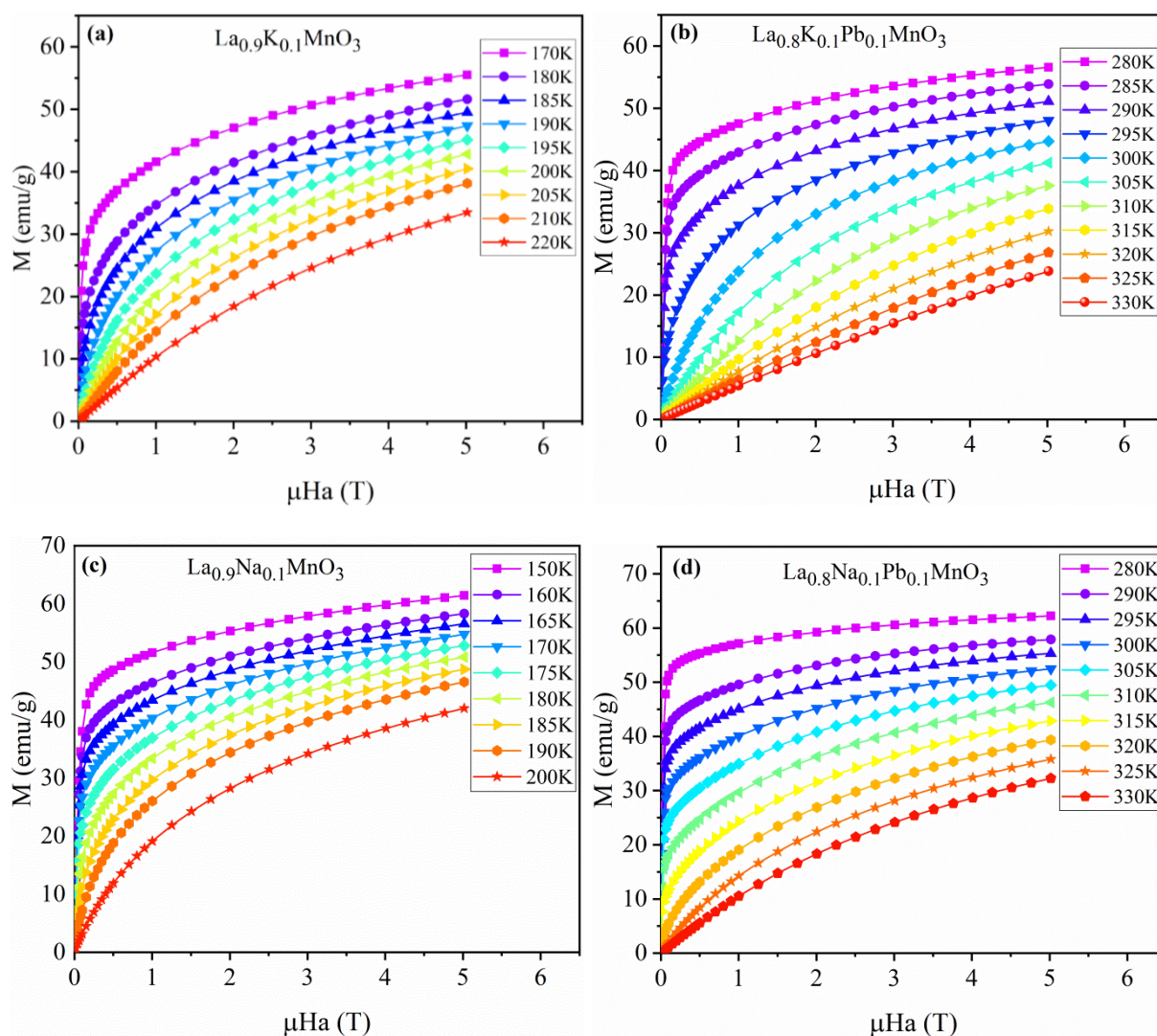


Figure. V. 17. Tracés des isothermes M - H à différentes températures.

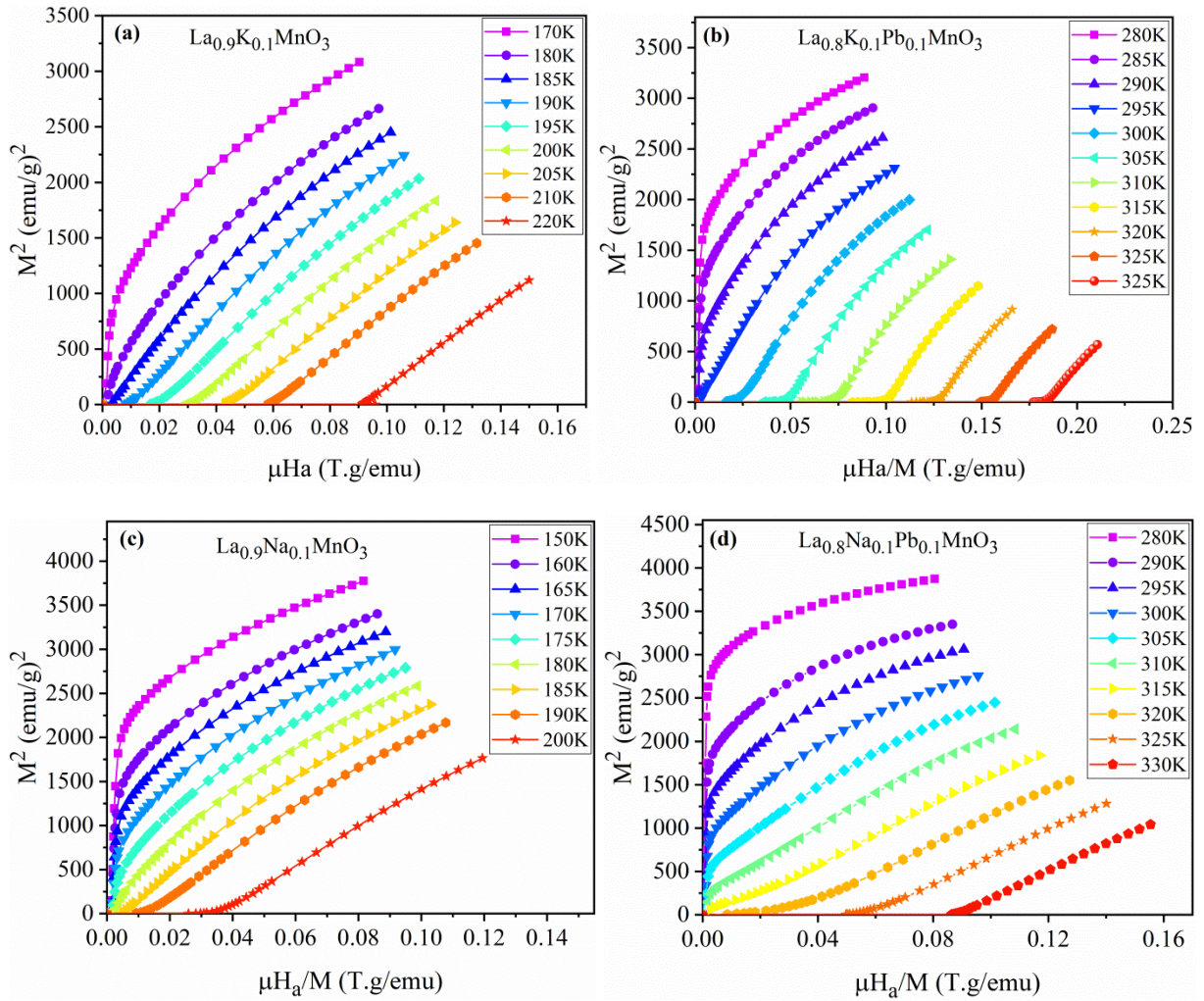


Figure. V. 18. Tracés d'Arrott des échantillons (a) $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$, (b) $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$, (c) $La_{0.9}Na_{0.1}MnO_3$ et (d) $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$.

Le changement d'entropie magnétique ΔS_M en fonction de la température, pour les pastilles frittées à 1200 °C, dans des champs magnétiques de 1 T à 5 T, a été déterminé à partir des isothermes de magnétisation en utilisant les données de la **Figure. V. 17**. Comme le montre la **Figure. V. 19**, un effet magnétocalorique important peut être observé sur une large plage de températures. Les valeurs maximales de $|\Delta S_M|$ sont situées à des températures très proches de celles de la transition magnétique, ce qui est en général caractéristique de la transition magnétique de second ordre. L'élargissement du changement d'entropie magnétique vers les hautes températures peut être attribué à l'ordre magnétique à courte portée encore présent. Les valeurs maximales de $|\Delta S_M|$ pour les pastilles $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$ et $La_{0.8}K_{0.1}Pb_{0.1}MnO_3$ sont plutôt faibles par rapport aux valeurs rapportées dans les chapitres précédents pour des nanomatériaux poudres [10,13]. En revanche, $|\Delta S_M|$ du composé massif $La_{0.9}Na_{0.1}MnO_3$ a été améliorée par rapport à son homologue en poudre. Il a été observé que la réduction de la taille des cristallites a une forte influence sur les propriétés de transport

magnétique et des manganites nanocristallins. Enfin, le frittage peut être considéré comme un moyen pour améliorer les propriétés magnéto-caloriques de quelques matériaux manganites.

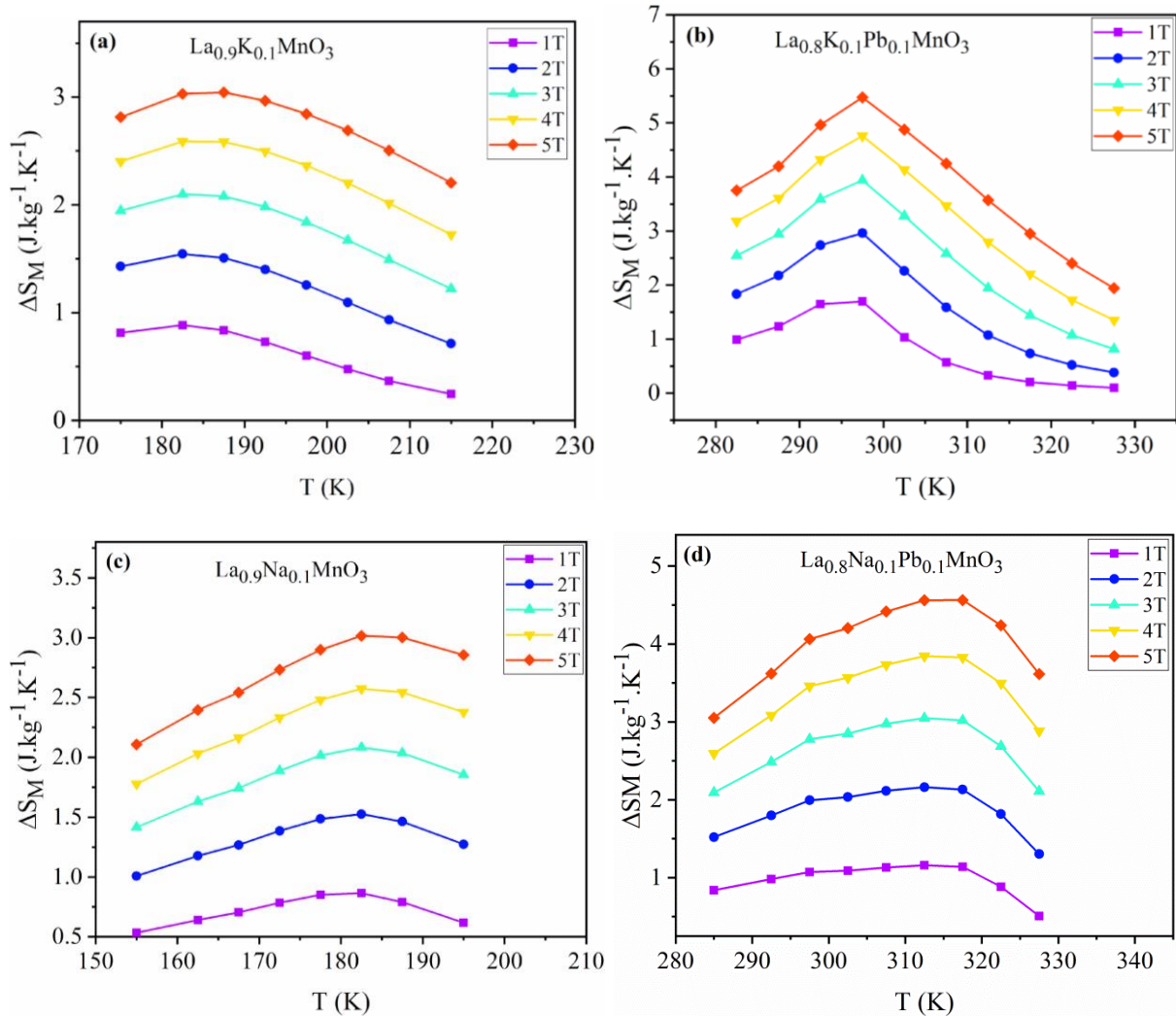


Figure. V. 19. La variation d'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique des composés massifs.

V.8. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés structurales, morphologiques et magnéto-caloriques des composés massifs de $\text{La}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{K}; \text{Na}$). Dans une première partie, nous avons exposé brièvement la méthode d'élaboration des pastilles que nous avons étudiées dans ce travail. A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous avons déterminé la morphologie et la taille approximative des particules. Ainsi, l'addition de l'élément plomb dans les matériaux pérovskites permet d'améliorer davantage la densité des pastilles. Les composés étudiés présentent une seule phase correspondant à la phase principale LaMnO_3 qui cristallise dans le système rhomboédrique

avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Ensuite, une étude magnétique nous a approuvée l'existence de :

- une transition de phase paramagnétique-ferromagnétique, déduite à partir de la variation de l'aimantation en fonction de la température.
- Une diminution de la température de Curie des pastilles à cause de l'augmentation de la taille des particules par le frittage, qui entraîne une augmentation du volume de la cellule unitaire, ce qui allonge les chaînes $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ et affaiblit le couplage double échange.
- Une diminution de la variation d'entropie magnétique pour les composés $La_{0,9}K_{0,1}MnO_3$ et $La_{0,8}K_{0,1}Pb_{0,1}MnO_3$.
- Une augmentation de la variation d'entropie magnétique pour le composé $La_{0,9}Na_{0,1}MnO_3$.

Références

- [1] S. Martin, Doctoral dissertation, Compiègne. (2014).
- [2] F. Paul, W. Menesklou, G. Link, X. Zhou, J. Haußelt, J. R. Binder, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 687-694.
- [3] P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, R. Roy, J. mater. sci. eng. B. 98 (2003) 269-278.
- [4] M. Oghbaei, O. Mirzaee, J. Alloys Compd, 494 (2010) 175-189.
- [5] J. Majling, P. Znasik, D. Agrawal, J. Cheng, R. Roy, J. Mater. Res. 10 (1995) 2411-2414.
- [6] U. C. Chung, C. Elissalde, F. Mompiau, J. Majimel, S. Gomez, C. Estournès, M. Maglione, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 865-874.
- [7] H.T. Kim, Y.H. Han, Ceram. Int. 30 (2004) 1719-1723.
- [8] R. S. D. Silva, A. C. Hernandez, Trans Tech Publications Ltd. 514 (2006) 1216-1220.
- [9] R. M'Nassri, Doctoral dissertation, Université de Grenoble. (2013).
- [10] S. Ait Bouzid, A. Essoumhi, A. M. Rostas, A. C. Kuncser, C. C. Negrila, N. Iacob, A. Galatanu, B. Popescu, M. Sajieddine, A. C. Galca, V. Kuncser, Ceram. Int. 48 (2022) 16845-16860.
- [11] P. Dey, T.K. Nath, P. K. Manna, S. M. Yusuf, J. Appl. Phys. 104 (2008) 103907.
- [12] V. Dyakonov, , A. Ślawska-Waniewska, , N. Nedelko, , E. Zubov, , V. Mikhaylov, , K. Piotrowski, , A.SzytuŁa, S.Baran, W.Bazela, Z.Kravchenko, P.Aleshkevich, A.Pashchenko, K.Dyakono, V.Varyukhin, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 3072-3079.

- [13] S. Ait Bouzid, M. Sajieddine, O. Mounkachi, E. K. Hlil, M. Mansori, A. Essoumhi, J. Magn. Mater. 537 (2021) 168194.

Conclusion générale

La réfrigération magnétique est une technologie émergente et prometteuse qui pourrait être une alternative pour produire du froid avec une efficacité énergétique élevée et sans effet sur l'environnement. De plus en plus des prototypes ont été construits à travers le monde au cours de ces dernières années. Ils mettent en évidence la faisabilité de la technologie mais révèlent également des problèmes scientifiques et techniques qu'il est nécessaire de maîtriser pour aboutir à un système réel performant. Nous avons défini la problématique en précisant les inconvénients de la réfrigération classique et nous avons présenté des alternatives de production de froid qui écartent l'utilisation des fluides frigorigènes polluants, puis nous avons montré l'efficacité de la réfrigération magnétique qui est basée sur l'effet magnéto-calorique.

Le travail que nous avons présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'élaboration par la méthode de flash combustion, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X, la caractérisation morphologique, la caractérisation magnétique et électrique. Ainsi, l'effet magnéto-calorique des échantillons synthétisés a été évalué en vue de développer de nouveaux matériaux pouvant être utilisés dans la réfrigération magnétique.

Nous avons ainsi élaboré des pastilles qui ont été préparées en utilisant la méthode d'élaboration classique des céramiques basée sur la technique de frittage. L'élaboration de ces matériaux a constitué l'une des étapes les plus importantes de notre travail puisque les propriétés physiques de ces matériaux dépendent fortement des conditions d'élaboration (frittage, recuit...) d'une part et de la pureté des échantillons élaborés d'autre part. La bonne qualité de ces pastilles a été mise en évidence par diffraction des rayons X.

Un premier objectif était d'étudier l'influence des éléments alcalins Li, Na et K sur la structure des matériaux de la série $\text{La}_{0.8-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) ($x = 0,00; 0,10; 0,20$). Nous avons démontré que les matériaux $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ constituent des candidats potentiels pour la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante. Les mesures magnétiques ont montré que la température de Curie peut être diminuée de 330 à 262 K en substituant le lanthane par le Sodium et de 308 à 265 K en substituant le lanthane par le Potassium. Les propriétés magnétiques ont montré que la diminution du taux de substitution affaiblit le magnétisme et abaisse la température de la transition d'ordre magnétique. Ceci pourrait être expliqué par la diminution du volume de la maille et du rayon cationique moyen du site A. Les tracés

d'Arrott montrent que nos échantillons ont une transition magnétique de second ordre. La variation d'entropie magnétique atteint une valeur maximale de 5,33 J/kg K sous un champ de 4 T, pour un pourcentage de 10 % de potassium.

Ensuite, des composés de type $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$) ont été étudiés. En effet, la substitution du potassium par le plomb permet de changer le rapport de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ et fait diminuer le rayon cationique moyen $\langle r_A \rangle$. La diffraction des rayons X montre que tous nos échantillons cristallisent dans une structure rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les mesures magnétiques montrent que la température de Curie diminue fortement de 318 pour $x = 0,05$ à 220 K pour $x = 0,20$ et que les tracés d'Arrott signalent une transition de second ordre pour les différentes concentrations de Pb.

Le grand changement d'entropie magnétique provient principalement de l'interaction à double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} provenant de la variation du rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ causée par le processus de dopage. Dans notre cas, l'interaction la plus forte se produit lorsque le rapport $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ est de 1,532 dans l'échantillon $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$. La concentration de Mn^{4+} augmente en augmentant la teneur en Pb, entraînant une baisse du rapport $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. En conséquence, l'interaction à double échange diminue, ce qui explique l'abaissement de ΔS_M lorsque x augmente. L'entropie magnétique des composés $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$) et leurs RCP rend la possibilité de les utilisés comme matériaux magnéto-caloriques pour couvrir une large gamme de température dans la réfrigération magnétique.

En perspective nous envisageons de :

- Effectuer des études sur les exposants critiques pour les différentes séries ;
- Etudier l'effet de la microstructure sur les propriétés magnéto-caloriques des pastilles ;
- Faire une étude comparative entre les propriétés magnéto-caloriques des échantillons de forme poudres et pastilles ;
- Effectuer des études sur l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales et magnéto-caloriques des pérovskites manganites ;