



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT LMD**

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

**M<sup>elle</sup> BRAHIMI Asme**

Sur le thème

---

## **Investigation théorique des propriétés magnétocaloriques de quelques matériaux pérovskites.**

---

Soutenue publiquement le **13/07/2023** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHIKHAOUI Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim Elhasnaïne	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr KANOUN Mohamed Benali	Professeur	Université Prince Sultan (KSA)	Co-Directeur de thèse
Mr ELLOUZE Mohamed	Professeur	Université de Sfax-Tunisie	Examineur
Mr BOUFATAH Mohammed Reda	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire d'automatique Tlemcen (LAT)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

و الصلاة و السلام على اشرف المرسلين

*A la mémoire de mon **Pr. Tayeb BENOUAZ** qui nous a quitté, que dieu garde son âme dans son vaste paradis.*

# Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire d'automatique (LAT) de l'Université de Tlemcen pour la branche Physique Computationnelle qui était dirigée par le professeur *Pr. BENOUAZ Tayeb*, et grâce à plusieurs personnes que je tiens à remercier dans ces mots, mais tout d'abord je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la volonté, le courage d'aboutir ce modeste travail.

Tous mes remerciements à mon directeur de thèse *Mr. MERAD Abdelkrim Elhasnaïne* professeur à l'Université de Tlemcen, chef de l'équipe de Physique du Solide, Laboratoire de Physique Théorique. Qui a proposé un thème aussi intéressant et suivez-le dans les moindres détails, je le remercie pour sa disponibilité, ses idées et conseils scientifiques durant toute ma formation de doctorat.

Mes remerciements s'adressent également à mon co-encadreur *Mr. KANOUN Mohamed Benali* professeur à l'Université de Prince Sultan (KSA), d'avoir suivi de près ce travail, me guidant et m'encouragement.

Je remercie la Faculté de Science de l'Université de Tlemcen de m'avoir accordé et financé un stage pour ma thèse à la Faculté des Sciences de Sfax en Tunisie.

Je tiens à remercier le *Mr. ELLOUZE Mohamed* professeur à l'Université de Sfax, pour son accueil et ses conseils durant la période de stage de recherche à la Faculté des Sciences de Sfax en Tunisie. Je le remercie également pour les données expérimentales de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  qu'il m'a fournies sans oublier son étudiante *Dr. DHAHRI Imen*.

Je tiens à exprimer ma gratitude à *Mr. GUERMAZI Hajer et Mme. GUERMAZI Samir* professeurs à l'Université de Sfax, pour m'avoir accueilli au laboratoire à la Faculté des Sciences de Sfax en Tunisie et ses étudiants, en particulier *Dr. ESSALAH Gmar*.

Ma gratitude et mes respects à *Mr. CHIKHAOUI Abdelhak*, professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce thèse.

Je remercie chaleureusement les membres du jury : *Pr. ELLOUZE Mohamed* et *Mr. BOUFATAH Mohammed Reda*, maître de conférence (MCA) à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à saluer tous les doctorants et le personnel avec qui j'ai travaillé et qui ont contribué à créer une bonne atmosphère de vie au sein du Laboratoire d'automatique (LAT) de la branche de physique computationnelle, plus particulièrement *Dr. BENMANSOUR Amel et M<sup>elle</sup>.ELARIBI Fouzia.*

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

# DEDICACE

*Je dédie ce travail à:*

أهدي هذه الأطروحة إلى:

*À ma mère et mon père*

أبي وأمي داعية الله أن يحفظهما

أخواتي: سمية، هاجر، إيمان وآية

*À mes sœurs somia , Hadjer, Imen et Aya*

*À toute ma famille*

كل العائلة صغيرها و كبيرها

إلى كل من علمني حرفا

إلى جميع معارفي الكرام

# **TABLE DES MATIERES**

## **TABLES DES MATIÈRES**

<b>TABLES DES MATIÈRES</b>	IV
<b>LISTE DES FIGURES</b>	VIII
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	XIV
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	01

### **PARTIE 1: CONCEPTS FONDAMENTAUX**

#### **CHAPITRE I**

---

#### *La multifonctionnalité et les matériaux pérovskites*

---

<b>I. 1. INTRODUCTION.....</b>	07
<b>I.2. EFFETS MULTIFONCTIONNELS .....</b>	07
I.2.1. Effet piézoélectrique .....	08
I.2.2. Effet piézo-magnétique.....	08
I.2.3. Effet magnétoélectrique .....	08
I.2.4. Effet élasto-calorique.....	08
I.2.5. Effet électro-calorique.....	08
I.2.6. Effet magnéto-calorique (EMC).....	09
<b>I.3. BREF HISTORIQUE DE L’EFFET MAGNÉTOCALORIQUE.....</b>	09
<b>I.4. THÉORIE DE BASE DE L’EFFET MAGNÉTOCALORIQUE .....</b>	12
I.4.1. Transition de phase de premier ordre .....	13
I.4.2. Transition de phase de second ordre .....	13
I.4.3. Effet magnéto-calorique standard et inverse .....	14
<b>I.5. APPLICATION DE L’EFFET MAGNÉTOCALORIQUE (L’EMC)...</b>	15
I.5.1. Application à la production du froid .....	15
I.5.2. Application dans le domaine médical .....	17
<b>I.6. JUSTIFICATION DES MATÉRIAUX CHOISIS POUR L’ÉTUDE DE L’EMC :</b>	18

<b>I. 7. STRUCTURE CRISTALLINE DES PÉROVSKITES.....</b>	<b>18</b>
I. 7.1. Structure pérovskite idéale.....	19
I. 7.2. Structure pérovskite déformée.....	20
<b>I.8. ETATS ÉLECTRONIQUES DES MANGANITES .....</b>	<b>21</b>
I. 8.1. Effet du champ cristallin .....	21
I. 8.2. Effet Jahn-Teller.....	23
<b>I. 9. PHASES MAGNÉTIQUES DANS LES MANGANITES .....</b>	<b>23</b>
I. 9.1. Phase diamagnétique (DM) .....	24
I. 9.2. Phase paramagnétique (PM).....	26
I. 9.3. Phase ferromagnétique (FM) .....	27
I. 9.4. Phase antiferromagnétique (AFM) .....	29
I. 9.5. Phase ferrimagnétique (FRI) .....	31
<b>I.10. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MANGANITES.....</b>	<b>32</b>
I.10.1. Modèle de super échange .....	32
I.10.2. Modèle de double échange.....	34
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>35</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>36</b>

## CHAPITRE II

---

### *L'effet magnétocalorique : Méthodes théoriques et empiriques*

---

<b>II.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>43</b>
<b>II.2. MESURE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>43</b>
II.2.1. Mesure directe.....	43
II.2.2. Mesure indirecte.....	44
<b>II.3. APPROCHE THERMODYNAMIQUE GÉNÉRALE.....</b>	<b>44</b>
<b>II.4. THÉORIE DE LANDAU.....</b>	<b>47</b>
<b>II.5. MÉTHODE DE MONTE CARLO.....</b>	<b>49</b>
<b>II.6. MODÈLE DE BEAN-RODBELL .....</b>	<b>50</b>

<b>II.7. MODÈLE DE HAMAD</b> .....	55
II.7.1. Analyse de mise à l'échelle de la courbe universelle.....	56
<b>II.8. DÉTERMINATION DE L'AIMANTATION SPONTANÉE PAR CHANGEMENT D'ENTROPIE MAGNÉTIQUE</b> .....	57
<b>CONCLUSION</b> .....	57
<b>RÉFÉRENCE</b> .....	59

## PARTIE 2: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### CHAPITRE III

---

*L'effet du champ magnétique sur les propriétés magnétocaloriques du  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$*

---

<b>III.1. INTRODUCTION</b> .....	65
<b>III.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION</b> .....	66
<b>CONCLUSION</b> .....	75
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	76

### CHAPITRE IV

---

*L'aimantation spontanée et l'effet magnétocalorique du  $Pr_{0.7}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.2, 0.25, 0.3$ )*

---

<b>IV.1. INTRODUCTION</b> .....	79
<b>IV.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION</b> .....	79
<b>CONCLUSION</b> .....	95
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	96

## CHAPITRE V

---

### *Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du*

### *$La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7$*

---

<b>V.1.INTRODUCTION</b> .....	99
<b>V.2.RÉSULTATS ET DISCUSSION</b> .....	99
V.2.1.Etude de l'aimantation à haute température (variation de la susceptibilité).....	99
V.2.2. Effet magnétocalorique .....	104
<b>CONCLUSION</b> .....	111
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	112
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</b> .....	115
<b>LISTE DES PUBLICATIONS ET DES CONFÉRENCES DE L'AUTEUR</b> .....	117

Résumé

Abstract

ملخص

# LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	page
<b><i>Introduction générale</i></b>		
1	Publications sur les matériaux magnéto-caloriques à l'aide de SCOPUS : "Matériaux magnéto-caloriques" dans les champs "Titre de l'article, Résumé et Mots clés". L'encart montre l'intérêt croissant pour les matériaux magnéto-caloriques à température ambiante	1
<b><i>Chapitre I</i></b>		
I.1	Interactions possibles dans les matériaux multifonctionnels (E:le champ électrique,P:la polarisation électrique, H:le champ magnétique, M:l'aimantation, $\sigma$ :la contrainte, $\epsilon$ :la déformation,Q:la chaleur,T: la température).	7
I.2	Moteur magnétothermique de Tesla.	10
I.3	Extrait d'article rédigé par W.F. Giauque et P.D. McDougall, "Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ".	11
I.4	Discours à l'occasion de la réception du prix Nobel de chimie par William Giauque, « Quelques conséquences de la recherche à basse température en thermodynamique chimique », Conférence Nobel, <b>12 décembre 1949</b> .	11
I.5	Visualisation du principe de l'effet magnéto-calorique.	12
I.6	Transition de phase et variations d'entropie magnétique associées.	14
I.7	Présentation schématique de (a) EMC standard, (b) EMC inverse.	15
I.8	Analogie entre un cycle basé sur l'effet magnéto-calorique et un cycle thermodynamique classique.	16
I.9	Tumeur sphérique avec des veines et des artères de rayon RT et son chauffage par des nanofils.	17
I.10	Certains éléments chimiques pouvant occuper les sites A et B.	18
I.11	Cadre octaédrique de la structure de pérovskite cubique idéale.	19

I.12	Déplacements potentiels du cation du site B (boule bleue) dans un cadre octaédrique de structure pérovskite cubique idéale.	19
I.13	Représentation schématique des orbitales 3d de l'ion manganèse.	22
I.14	Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions $Mn^{3+}$ et $Mn^{4+}$ en un niveau de plus basse énergie $t_{2g}$ et un niveau de plus haute énergie $e_g$ .	22
I.15	Levée de dégénérescence par effet Jahn-Teller.	23
I.16	Comportement magnétique des éléments du tableau périodique.	24
I.17	Matériau diamagnétique : <b>(a)</b> en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. <b>(b)</b> en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.	25
I.18	En <b>(a)</b> L'aimantation en fonction du champ magnétique externe et en <b>(b)</b> la susceptibilité en fonction de la température dans le matériau diamagnétique.	25
I.19	Matériau paramagnétique : <b>(a)</b> en l'absence du champ <b>(b)</b> en présence du champ $\mu_0 H$ externe.	26
I.20	Aimantation en fonction du champ magnétique externe est à gauche tandis que la susceptibilité en fonction de la température est à droite <b>(c)</b> aimantation en fonction de du champ magnétique pour différentes températures.	27
I.21	Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique.	28
I.22	Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux FM.	28
I.23	Structure antiferromagnétique.	29
I.24	Susceptibilité magnétique en fonction de la température des matériaux.	30
I.25	Variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température.	30
I.26	Aimantation en fonction de du champ magnétique pour différentes températures.	31

I.27	Variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température.	31
I.28	Aimantation en fonction de du champ magnétique pour différentes températures.	32
I.29	Représentation de l'interaction semi-covalente de Goodenough.	33
I.30	Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échange entre $Mn^{3+}$ et $Mn^{4+}$ via l'anion $O^{2-}$ .	34
<b>Chapitre II</b>		
II.1	Illustration de la méthode pour la détermination de la puissance frigorifique des matériaux par le RCP	47
II.2	Courbes typiques pour le graphe $H/M$ vs $M^2$ pour un matériau ferromagnétique à (a) $T > T_c$ , (b) $T = T_c$ , (c) $T < T_c$ .	48
II.3	Effet du paramètre d'ordre $\eta$ sur la nature de la transition.	53
II.4	Dépendance de l'aimantation en fonction de la température est décrite par l'équation (II.40).	55
<b>Chapitre III</b>		
III.1	Courbes d'Arrot (ajustements cubiques) de $\mu_0 H/M$ vs. $M^2$	66
III.2	Variation des coefficients de Landau $A(T)$ , $B(T)$ , $C(T)$ et $D(T)$ en fonction de la température.	67
III.3	$-\Delta S_M(T, \mu_0 H)$ en fonction de la température sous champ magnétique appliqué. Les symboles rouges sont des résultats modélisés à l'aide de l'équation (4) et les symboles noirs représentent les résultats de Maxwell à partir de données expérimentales [10].	68
III.4	(a) Variation d'entropie magnétique $ \Delta S_M^{\text{Max}} $ en fonction de champ magnétique. $\mu_0 H(T)$ ; (b) RCP en fonction de $\mu_0 H(T)$ pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .	69
III.5	Magnétisation en fonction de la température sous faible champ magnétique. Les lignes rouges sont les résultats modélisés et les symboles démontrent les données expérimentales.	72
III.6	Changements d'entropie magnétique $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ en fonction de la température sous un champ magnétique faible. Les	72

	symboles rouges représentent les résultats d'intégration de Maxwell et les symboles noirs sont modélisés par le modèle Hamad.	
III.7	Comportement universel des courbes d'entropie magnétique pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ à de faibles champs magnétiques.	73
III.8	Comportement universel des courbes d'entropie magnétique de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .	74
<b>Chapitre IV</b>		
VI.1	Variation d'entropie magnétique ( $-\Delta S_M$ ) vs temperature ( $T$ ) déduit de la relation de Maxwell sous différents champs magnétique pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .	80
VI.2	Variation d'entropie maximal ( $-\Delta S_M^{max}$ ) en fonction du champ magnétique pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .	81
VI.3	Ajustements linéaires du changement d'entropie magnétique ( $-\Delta S_M^{max}$ ) vs $M^2$ à $T < T_c$ pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	82
VI.4	Ajustement linéaire du trace d'Arrot $\mu_0 H/M$ vs $M^2$ à $T < T_c$ pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	83
VI.5	$M_{spont}$ vs $T$ déduit du trace d'Arrot $\mu_0 H/M$ vs $M^2$ à $T < T_c$ (symbole noir) et changement d'entropie magnétique ( $-\Delta S_M^{max}$ ) vs $M^2$ à $T < T_c$ (symbole rouge) pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	84
VI.6	Aimantation $M$ vs temperature $T$ sous différents valeurs champs magnétiques. Les lignes rouges sont des résultats modélisés et les symboles montrent les données expérimentales pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	87
VI.7	Changement d'entropie magnétique $-\Delta S_M$ vs température $T$ sous différents champs magnétiques. Les lignes rouges sont les résultats du modèle de Hamad et les lignes noires montrent les résultats de la	88

	relation de Maxwell pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	
VI.8	<b>(a)</b> Concentration de Sr dépendante de la température de Curie, <b>(b)</b> Changement d'entropie magnétique $-\Delta S_M$ la concentration de Sr dépendante, <b>(c)</b> Concentration de Sr dépendante du <i>RCP</i> sous un champ magnétique différent pour $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .	91
VI.9	Comportement universel des courbes d'entropie magnétique pour <b>(a)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ <b>(b)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <b>(c)</b> $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	93
VI.10	<b>(a)</b> , <b>(b)</b> et <b>(c)</b> Maximum de $-\Delta S_M$ vs champs magnétique pour $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ <b>(d)</b> , <b>(e)</b> et <b>(f)</b> <i>RCP</i> vs champs magnétique pour $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	94
<b>Chapitre V</b>		
V.1	Aimantation de $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ en fonction de la température sous un champ magnétique de 5000 <i>Oe</i> [03].	100
V.2	Dérivée de l'aimantation $dM/dT$ sous un champ magnétique égal à 5000 <i>Oe</i> en fonction de température.	100
V.3	<b>(a)</b> Inverse de de la susceptibilité magnétique pour un champ magnétique de 5000 <i>Oe</i> . La ligne rouge représente l'ajustement suivant la loi de Curie-Weiss. <b>(b)</b> variation de dérivé de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour un champ magnétique de 5000 <i>Oe</i> .	103
V.4	Aimantation isotherme pour l'échantillon $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ mesurée à différentes températures autour de $T_C$ [03].	104
V.5	Diagrammes d'Arrott (ajustements cubiques) de $\mu_0 H/M$ vs. $M^2$	105
V.6	Variation des coefficients de Landau $A(T)$ , $B(T)$ , $C(T)$ et $D(T)$ en fonction de la température.	106
V.7	Dépendance de l'aimantation $M$ en fonction de température du $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ sous un champ magnétique de 5000 <i>Oe</i> . Le symbole noir représente les données expérimentales de la référence [03]. La	108

	ligne rouge représente les résultats obtenus par le modèle de Bean Rodbell.	
V.8	Evolution de l'entropie théorique en fonction de la température sous différents champs magnétiques.	109
V.9	Variations d'entropie magnétique du $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Le symbole noir représente Les données expérimentales de la référence <b>[03]</b> . La ligne rouge représente les résultats obtenus par le modèle de Bean Rodbell.	110

# LISTE DES TABLEAUX

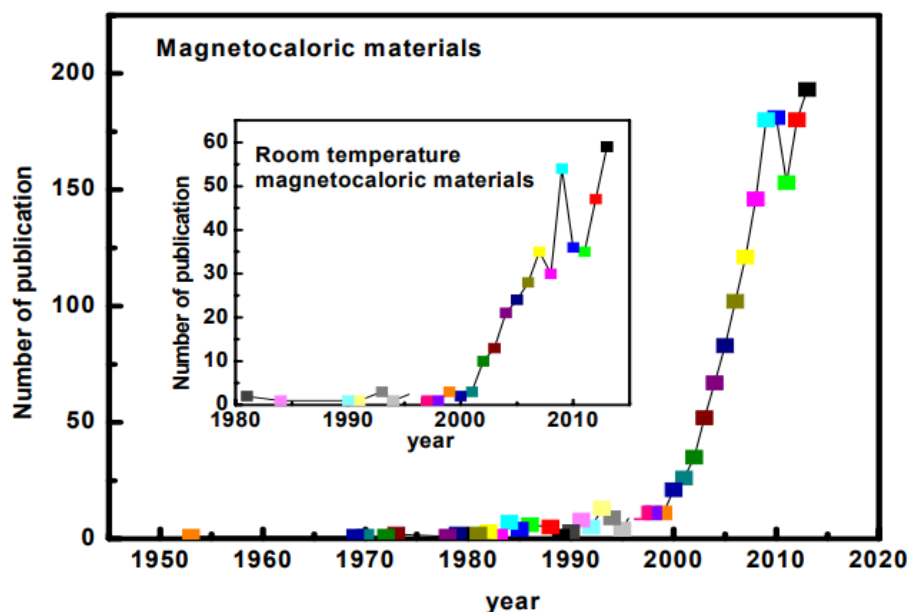
Tableau	Titre	page
<b><i>Chapitre I</i></b>		
I.1	Structures de certains matériaux pérovskites	20
<b><i>Chapitre III</i></b>		
III.1	Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ obtenues à partir de la théorie de Landau et de la relation de Maxwell.	69
III.2	Valeurs estimées des propriétés magnétocaloriques pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ de la théorie de Landau comparées à celles d'autres composés.	70
III.3	Paramètres du modèle Hamad pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ à de faibles valeurs de champ magnétique appliqué.	71
III.4	Valeurs calculées des propriétés magnétocaloriques pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	74
<b><i>Chapitre IV</i></b>		
IV.1	Paramètres du modèle de Hamad $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ à différentes valeurs de champ magnétique appliqué	85
IV.2	Paramètres du modèle de Hamad $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ à différentes valeurs de champ magnétique appliqué.	86
IV.3	Paramètres du modèle de Hamad $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ à différentes valeurs de champ magnétique appliqué.	86
IV.4	Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ du modèle Hamad et les résultats de la relation de Maxwell.	89
IV.5	Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ du modèle Hamad et les résultats de la relation de Maxwell	89

IV.6	Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ du modèle Hamad et les résultats de la relation de Maxwell	90
IV.7	Valeurs estimées des propriétés magnétocaloriques pour $\text{PrSrMnO}$ du modèle Hamad comparées à celles d'autres composés.	92
<b><i>Chapitre V</i></b>		
V.1	Résultats des analyses de Curie-Weiss.	101
V.2	Propriétés des éléments magnétiques présents dans le $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ .	102
V.3	Valeurs calculées des propriétés magnétocaloriques pour $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ .	111

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La plupart des périodes de développement technologique ont été associées à des changements dans l'utilisation des matériaux (par exemple âges de la pierre, du bronze et du fer). Ces dernières années considérées par certains comme l'âge d'or des matériaux, la force motrice du changement technologique s'est déplacée à bien des égards vers de nouveaux matériaux pour répondre à la demande humaine croissante d'une mobilité plus efficace: en tant que systèmes structurels de stockage d'énergie, promouvoir de meilleurs modes de vie et améliorer les soins de santé grâce à la surveillance et à la refonte, pour fonctionner comme un système intelligent de détection active et d'autodiagnostic, se transformer et s'adapter en réponse à l'environnement local, améliorer la durabilité des produits. Ces nouveaux matériaux sont classés comme multifonctionnels [01,02].

Un matériau multifonctionnel est défini comme étant tout matériau ou système basé sur un matériau qui combine intégralement deux ou plusieurs propriétés physiques en raison de leurs propriétés spécifiques. Nous mentionnons, l'effet piézoélectrique, l'effet piézo-magnétique, l'effet magnétocalorique et l'effet électro-calorique. Dans ce travail nous nous concentrons sur l'un de ces effets qui est l'effet magnétocalorique. Cet effet a suscité un grand intérêt dans la recherche scientifique, nous constatons donc que le nombre de publications a considérablement augmenté au fil des ans tel qu'il est illustré à la **Figure 1**. De plus, on peut également voir (encart de la **Figure 1**) que récemment les chercheurs se sont concentrés sur les matériaux magnétocaloriques pour des applications à température ambiante.



**Figure 1** : Publications sur les matériaux magnétocaloriques à l'aide de SCOPUS : "Matériaux magnétocaloriques" dans les champs "Titre de l'article, Résumé et Mots clés". L'encart montre l'intérêt croissant pour les matériaux magnétocaloriques à température ambiante [03].

L'un des facteurs les plus importants qui nous poussent à ces propriétés magnétocaloriques est qu'elles sont considérées comme la base de la réfrigération magnétique : Une technologie la plus prometteuse, qui se définit par la variation de la température ou de l'entropie d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique variable [04].

Au cours des dix dernières années, plusieurs prototypes de réfrigération magnétique ont été réalisés dans le monde, mais des progrès doivent encore être réalisés à la fois au niveau de base et au niveau pratique pour rendre cette technologie industrialisable et commercialement compétitive pour la réfrigération conventionnelle [05].

Dans ce contexte, les recherches s'organisent autour de trois axes principaux : 1 - étude et caractérisation des matériaux magnétocaloriques présentant des propriétés magnétocaloriques élevées, en particulier au voisinage de la température ambiante, 2 - modélisation des phénomènes couplés thermiques, magnétiques et hydrauliques et des cycles de réfrigération magnétique, 3 - conception, optimisation et réalisation de prototypes de réfrigération magnétique [05]. Ce travail de thèse est plus particulièrement adressé à la première tâche.

Les matériaux magnétocaloriques qui sont caractérisés par une combinaison de propriétés magnétiques et thermodynamiques, ont retenu l'attention académique depuis la découverte de l'effet magnétocalorique géante dans  $Gd_5Si_2Ge_2$  (**Figure 1**). Malheureusement, les matériaux à base de Gd sont très chers (5000\$ le kg en Gd) ce qui limite leur utilisation, c'est ce qui pousse les chercheurs à trouver des matériaux performants au moindre coût.

L'objectif de la thèse est l'étude de l'effet magnétocalorique des composés oxydes de type « pérovskite » à base de manganite qui présente des variations d'entropie magnétique ( $\Delta S_M$ ) et la puissance de refroidissement relative ( $RCP$ ) importantes. Ces oxydes de pérovskite de manganite remplissent les conditions nécessaires pour des applications pratiques car ils dévoilent une grande résistance à la corrosion, une résistance électrique élevée, une faible hystérésis et une stabilité mécanique [06].

Pour atteindre notre objectif, nous nous sommes appuyés sur différentes méthodes de calcul selon le type de transition de phase de matériau (premier ordre ou second ordre). Les méthodes utilisées sont la théorie de Landau, le modèle de Hamad et le modèle de Bean Rodbell.

Ce manuscrit met en évidence le travail effectué et les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Ce travail est divisé en deux parties principales, chaque partie comprend un groupe de chapitres comme suit :

### **PARTIE 1 : CONCEPTS FONDAMENTAUX**

- ❖ **Chapitre I :** Ce chapitre présente une généralité sur l'effet magnétocalorique et certains domaines de son application. en plus, est dédiée aux familles manganites activement étudiés.
- ❖ **Chapitre II :** Dans le deuxième chapitre, nous nous présentons les méthodes couramment utilisées pour déterminer les propriétés magnétocaloriques comme la théorie de Landau, le modèle de Hamad et le modèle de Bean Rodbell.

### **PARTIE 2: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

Cette partie présente les résultats de l'étude des propriétés magnétocaloriques de quelques matériaux pérovskites.

- ❖ **Chapitre III :** Ce chapitre présente une étude théorique des propriétés magnétocaloriques de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  sous l'effet des champs magnétiques appliqués faibles et élevés en utilisant la théorie de Landau et le modèle phénoménologique de Hamad.
- ❖ **Chapitre V :** Dans ce chapitre on présente successivement l'aimantation spontanée et l'effet magnétocalorique obtenus pour les composés  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . L'étude est réalisée par la théorie de Landau et des modèles phénoménologiques.
- ❖ **Chapitre VI :** Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnétocalorique de  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  en utilisant le modèle de Bean Rodbell. Aussi, ce chapitre porte sur les propriétés magnétiques du même matériau  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale, permet de faire un point sur les résultats obtenus tant sur les propriétés magnétocaloriques des différents matériaux, on donnant les perspectives apportées par cette étude.

## RÉFÉRENCES

- [01] Gupta, P., & Srivastava, R. K. «Overview of multi functional materials ». *New trends in technologies: Devices, computer, communication and industrial systems*, 2010.
- [02] Lendlein, A., & Trask, R. S. «Multifunctional materials: concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research». *Multifunctional Materials*, 2018, vol. 1, no 1, p. 010201.
- [03] Chaudhary, V., & Ramanujan, R. V. «Iron oxide-based magnetic nanoparticles for high temperature span magnetocaloric applications». *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2014, vol. 1708, p. mrss14-1708-vv10-08.
- [04] El Maalam, K. «Propriétés magnétocaloriques des matériaux composites ( $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x$ )  $\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{CuO}$ : De l'élaboration à l'application de la réfrigération magnétique». 2016.
- [05] Khadechi-Haj Khelifa, S. «Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures isotypes de Mn (Fe,Co)P». 2016. *Thèse de doctorat*. Université Grenoble Alpes(ComUE).
- [06] Bouhani, H. «Couches minces à base d'oxyde multiferroïque appliquées à la réfrigération magnétique». 2020. *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine.

**Partie 01**

**CONCEPTS FONDAMENTAUX**

# **CHAPITRE I**

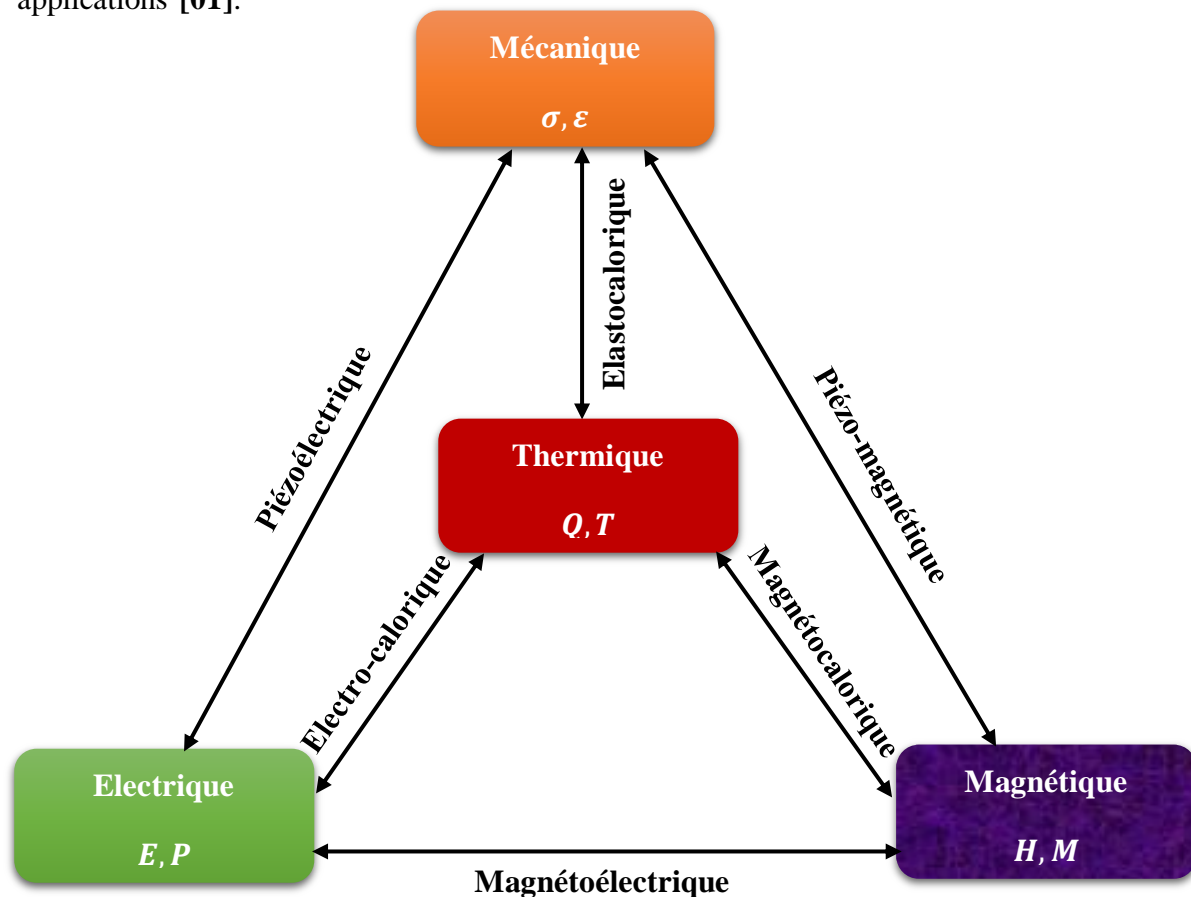
## **La multifonctionnalité et les matériaux pérovskites**

## I. 1. INTRODUCTION:

Le premier chapitre est un résumé bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce travail, il regroupe des informations basiques aux propriétés magnétocaloriques, et on va citer les types des matériaux à effet magnétocalorique, ainsi quelques applications de l'effet magnétocalorique. Ensuite il décrit la structure pérovskite de la formule générale  $ABO_3$ , et aborde les manganites et les caractéristiques magnétiques de ce type de matériaux.

## I.2. EFFETS MULTIFONCTIONNELS :

Un matériau est généralement considéré comme « fonctionnel » s'il possède une propriété physique utilisable dans une application. Actuellement, un grand nombre de recherches se concentrent sur l'étude de matériaux multifonctionnels, dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. Une des questions clés pour le futur développement et la compréhension des matériaux multifonctionnels concerne le couplage mutuel entre les différentes propriétés physiques. Par ailleurs, si un tel couplage existe, il faudra aussi se demander s'il est fort, quels sont les mécanismes mis en jeu, et s'il est exploitable dans des applications [01].



**Figure I.1:** Interactions possibles dans les matériaux multifonctionnels (E:le champ électrique,P:la polarisation électrique, H:le champ magnétique, M:l'aimantation, $\sigma$ :la contrainte, $\varepsilon$ :la déformation,Q:la chaleur,T: la température).

L'interaction entre les différents ordres présentés dans la **Figure I.1** offre une bonne opportunité de faire émerger de nouveaux phénomènes physiques et de concevoir de nouvelles fonctionnalités. En raison de cette combinaison de propriétés, ces matériaux ont un grand potentiel d'applications dans l'industrie et en même temps ils soulèvent des problèmes de physique fondamentale riches et très intéressants [02].

#### **I.2.1. Effet piézoélectrique:**

Les frères Jacques et Pierre Curie annoncent leur découverte de l'effet piézoélectrique à l'Académie française des sciences en **1880**. La piézoélectricité est un effet qui concerne la production de potentiel électrique dans une substance lorsque la pression sur celle-ci change. Le matériau le plus connu qui a un effet piézoélectrique est le  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) structuré en pérovskite, qui a trouvé d'énormes applications dans les capteurs électromécaniques, les actionneurs et les générateurs d'énergie[03,04].

#### **I.2.2. Effet piézo-magnétique:**

L'effet piézo-magnétique signifie que lorsqu'un matériau est soumis à une force externe, la contrainte interne modifie l'aimantation du matériau. Parallèlement, la perméabilité du matériau changera également. Cette caractéristique des matériaux magnétostrictifs peut être utilisée pour convertir des signaux mécaniques en signaux magnétiques [05].

#### **I.2.3. Effet magnétoélectrique:**

L'effet magnétoélectrique a été prédit pour la première fois par Landau et Lifshitzl, est un effet à deux champs couplés (ou croisés), dans lequel l'application soit d'un champ magnétique soit d'un champ électrique induit une polarisation électrique ainsi qu'une aimantation [06,07].

#### **I.2.4. Effet élastocalorique:**

En **1805**, l'effet élasto-calorique a été signalé pour la première fois par le philosophe naturaliste aveugle britannique Gough, qui a détecté le changement de température du caoutchouc rapidement étiré par ses lèvres. L'effet élasto-calorique est observé comme le changement d'entropie dans des conditions isothermes ou le changement de température dans des conditions adiabatiques lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée ou relâchée dans un matériau donné. Cet effet est également connu sous le nom d'effet de mémoire de forme (transformation induite par la température) ou effet super-élastique (transformation induite par la contrainte) [08,09].

#### **I.2.5. Effet électro-calorique:**

L'effet électro-calorique fait référence à un changement réversible de température adiabatique ou d'entropie isotherme pour un matériau diélectrique lors de l'application ou de la suppression d'un champ électrique. Généralement, si un champ électrique externe est appliqué au matériau

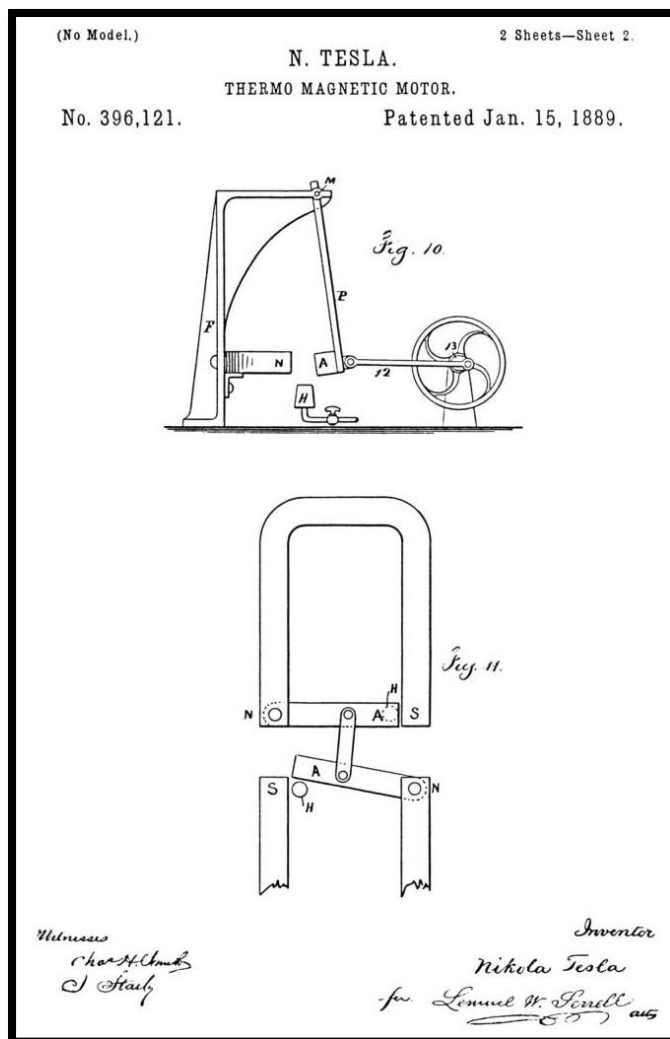
ferroélectrique dans des conditions adiabatiques, la température du matériau ferroélectrique augmente ; en revanche, si le champ électrique est supprimé, la température du matériau ferroélectrique diminue [10].

#### **I.2.6. Effet magnétocalorique:**

L'effet magnétocalorique (EMC) consiste en un réchauffement ou un refroidissement (tous deux réversibles) d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique externe autour de sa température de Curie.

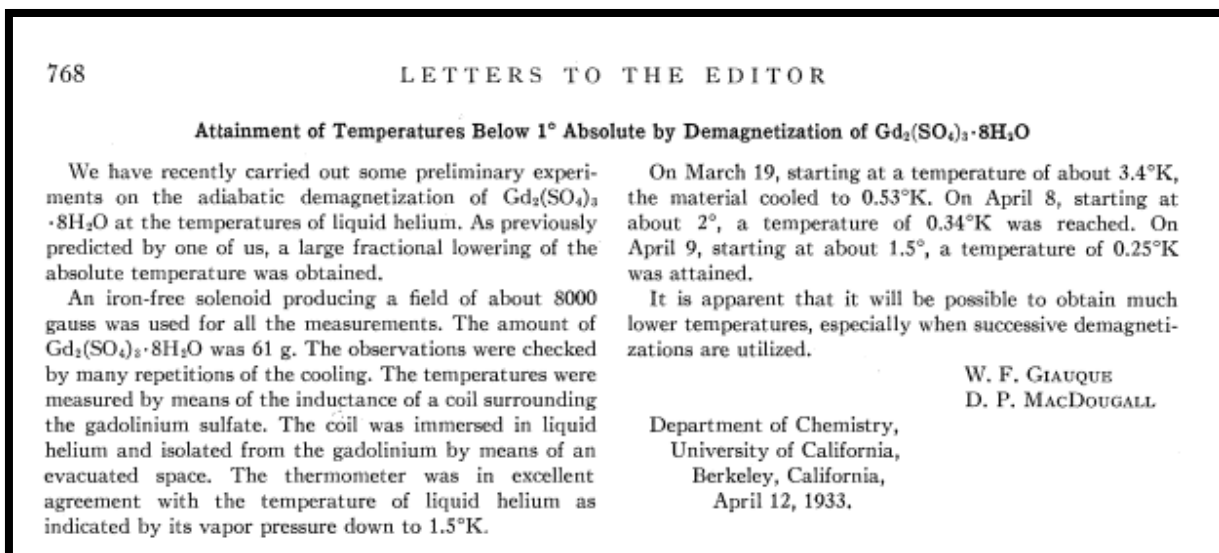
### **I.3. BREF HISTORIQUE DE L'EFFET MAGNÉTOCALORIQUE:**

Dans la revue de Franco [11], la première découverte rapportée est attribuée au physicien allemand Emil Warburg en 1881 [12]. Six ans plus tard, les deux physiciens, T. Edison et N. Tesla, présentent deux concepts utilisant l'EMC : le générateur magnétothermique et le moteur magnétothermique (**Figure I.2**), qui restent au stade de l'idée [13]. La **Figure I.2** est un diagramme schématique de cette invention où l'aimant permanent N est relié à un cadre F, supportant l'axe M, à partir des bras P est suspendu, et à l'extrémité inférieure servant à l'armature A est supportée. L'idée est d'utiliser la chaleur provenant de la source de chaleur H pour modifier l'aimantation de A. Lorsque A s'échauffe, il s'aimante et contrairement au magnétique N, effectue un mouvement linéaire sur la ligne, ce qui entraîne la roue. Dans le refroidissement, le processus est inversé. L'enchaînement de ce cycle permet donc d'obtenir de l'énergie mécanique (roue en mouvement) à partir de l'énergie thermique [13,14].



**Figure I.2:** Moteur magnétothermique de Tesla [14].

Puis en **1905** Paul Langevin [15] démontra, que la variation d'aimantation sur un élément magnétique engendrait une variation de température de ce dernier (avec réversibilité) [16]. Ce fait fut confirmé expérimentalement par, le physicien français P. Weiss et le physicien suisse A. Piccard en **1917** et **1918** [17,18], ont découvert pour la première fois un échauffement réversible d'un échantillon de nickel près de sa température de Curie (627 K) lorsqu'un champ magnétique était appliqué [19]. Debye (**1926**) [20] et Giauque (**1927**) [21] ont proposé d'utiliser un changement de température réversible dans les sels paramagnétiques pour obtenir des températures basses par démagnétisation adiabatique [22]. Peu de temps après cette découverte, un premier prototype réalisé par William Francis Giauque et P.D. McDougall (**1933**) a vérifié expérimentalement ce mécanisme. En utilisant la désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , cet appareil sous un champ de 0,8 Tesla a permis d'atteindre une température de 0,25 K à partir d'une température de 1,5 K [23,24].



**Figure I.3:** Extrait d'article rédigé par W.F. Giauque et P.D. McDougall, "Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ " [23].

Grâce à ces recherches puissantes et approfondies, W. F. Giauque a reçu le prix Nobel de chimie en 1949 (68 ans après la découverte de l'effet magnétocalorique par Emil Warburg). C'était pour ses contributions dans le domaine de la chimie thermodynamique, en particulier concernant le comportement des substances à des températures extrêmement basses (<http://www.nobelprize.org/>) [25].

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

**Figure I.4 :** Discours à l'occasion de la réception du prix Nobel de chimie par William Giauque, « Quelques conséquences de la recherche à basse température en thermodynamique chimique », Conférence Nobel, 12 décembre 1949 [26].

La découverte par Pecharsky et Gschneidner en 1997 [27] des matériaux présentant une réponse magnétocalorique remarquable à température ambiante (des alliages de Gadolinium – germanium-silicium (Ga-Ge-Si)), et le remplacement des aimants supraconducteurs par des aimants permanents en 2001 par l'Astronautics Cooperation in USA [28], ont suscité l'intérêt des scientifiques, chercheurs et entreprises autour du monde. Depuis lors, de nombreuses publications et brevets concernant des matériaux magnétocaloriques et des prototypes de réfrigérateurs magnétiques ont été réalisés, Yu et al. [29], avec la plupart des prototypes de réfrigérateurs magnétiques utilisant un cycle magnétique à régénération active (AMR) [30].

En 2014, Mohamed Balli a observé qu'un effet magnétocalorique géant peut être obtenu par une simple rotation autour d'un petit cristal de  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$ , et ce, dans un champ magnétique fixe. À la suite de cette découverte, les chercheurs de l'université de Sherbrooke ont proposé un concept innovant pour la liquéfaction de l'hélium et de l'hydrogène en utilisant l'effet magnétocalorique rotatif [31].

#### I.4. THÉORIE DE BASE DE L'EFFET MAGNÉTOCALORIQUE:

L'effet magnétocalorique (EMC) est un effet thermique intrinsèque à tous les matériaux magnétiques, il apparaît dans la chaleur émise ou absorbée lorsque le champ magnétique est appliqué à un matériau magnétique. Le champ magnétique appliqué rend sa structure instable, créant des conditions pour changer les directions actuellement existantes de ses spins vers la direction de champ magnétique. Ce passage d'un état magnétique désordonné à un état ordonné est accompagné d'une diminution de l'entropie magnétique de  $S_M$ . Dans des conditions adiabatiques, l'entropie totale reste constante. Ainsi, le matériau se réchauffe pour compenser l'entropie magnétique perdue par une augmentation de l'entropie du réseau (augmentation de l'intensité des vibrations atomiques augmentant la température du matériau) [32,33].

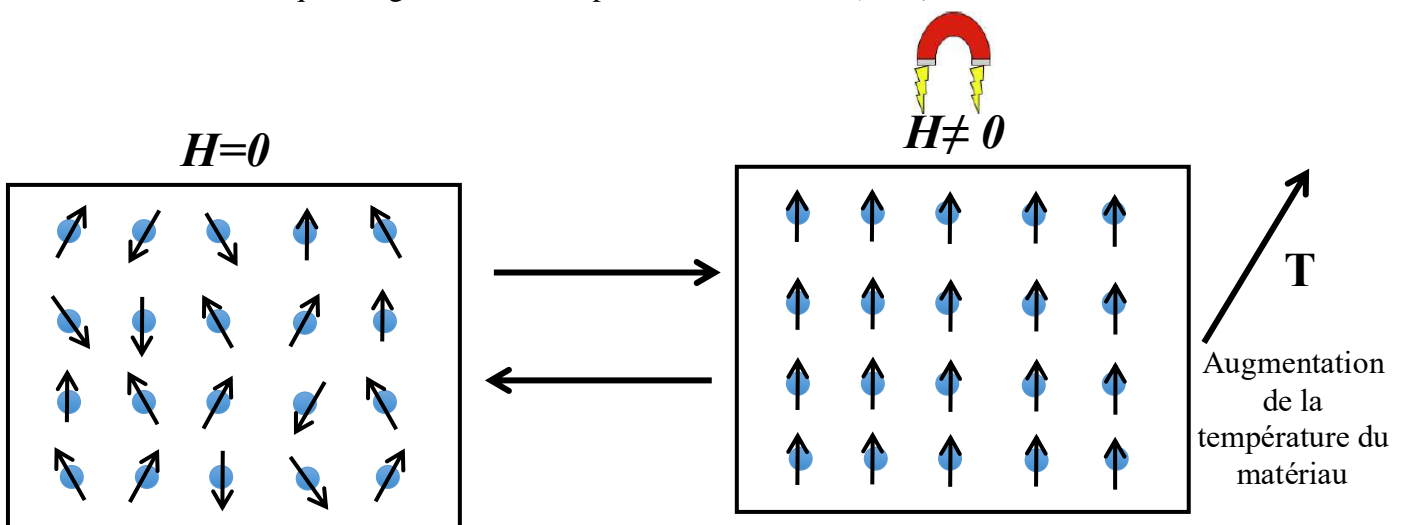


Figure I.5: Visualisation du principe de l'effet magnétocalorique.

Les matériaux à effet magnéto-calorique sont divisés en deux types, et cela se fait selon l'ordre de leur transition. Des matériaux du premier ordre (*First-order magnetic transitions* : FOMT) et des matériaux du second ordre (*Second-order magnetic transitions* : SOMT). La différence entre les matériaux de premier ordre et de second ordre est la façon dont cette transition se déroule (**Figure I.6**).

#### **I.4.1. Transition de phase de premier ordre:**

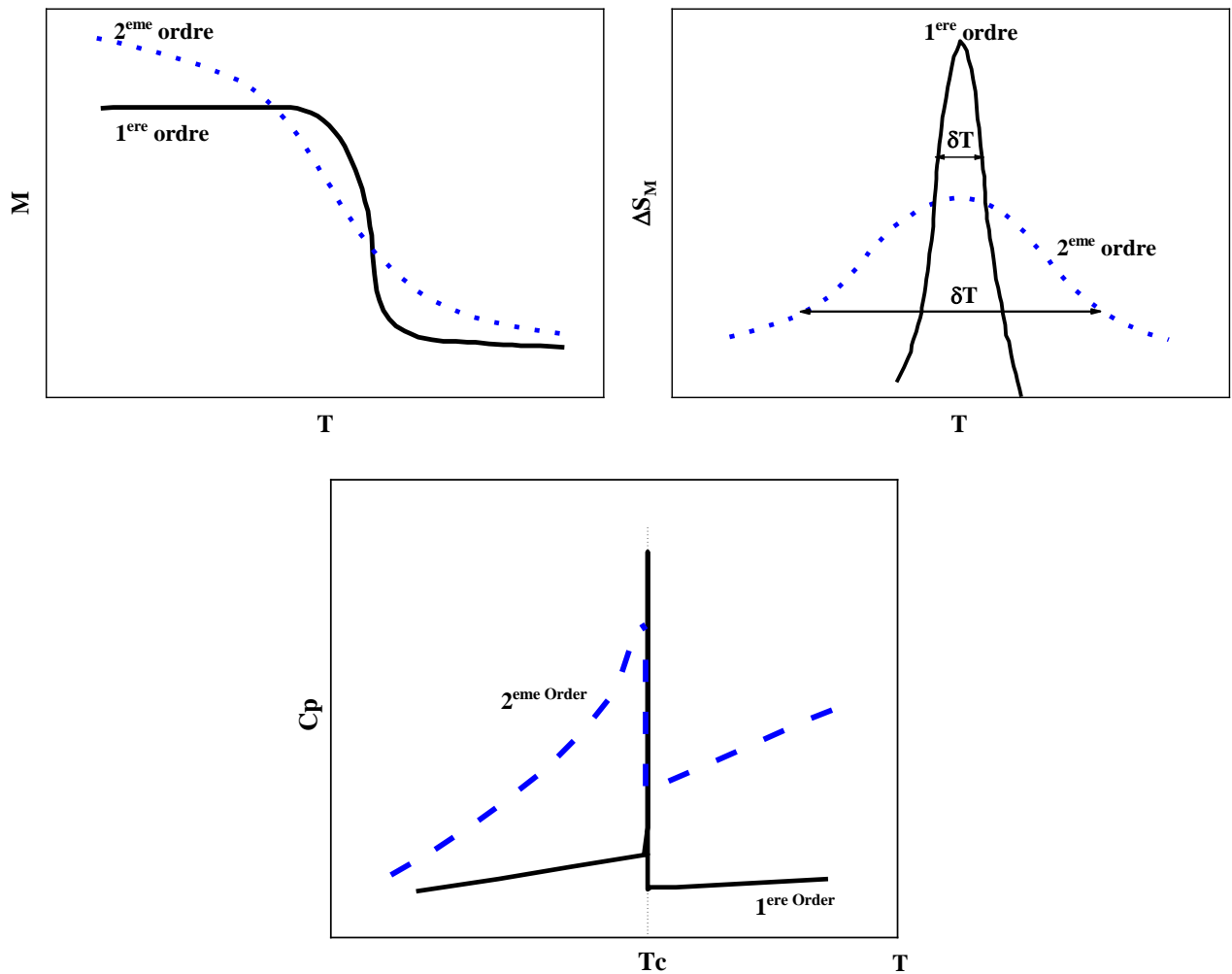
Sur la base de la classification d'Ehrenfest, la première dérivée de l'énergie de Gibbs est discontinue à travers la limite de phase [34]. Les matériaux du premier ordre sont caractérisés par un changement discontinu de l'aimantation avec la température changeante, et son changement d'entropie n'augmente que considérablement jusqu'à une certaine valeur du champ magnétique. Les transitions du premier ordre sont irréversibles, i.e. que des cycles impliquant seulement le champ ou la température ne rétablissent pas nécessairement l'état initial [35]. Pour  $C_p$ , l'augmentation du champ appliqué stabilise l'état à basse température, c'est-à-dire l'état ferromagnétique. Cela implique que le pic change de température tandis que la largeur du pic conserve sa forme nette car il s'agit toujours d'une transition de premier ordre. [34]

Les matériaux FOMT conventionnels comprennent La-Fe-Si-H, La-Fe-Mn-Si-H, La-Fe-CoSi, et Mn-Fe-P-Si [36].

#### **I.4.2. Transition de phase de second ordre:**

La caractéristique d'un matériau d'une transition de phase du second ordre est le changement continu de l'aimantation avec l'évolution de la température. En ce qui concerne son changement d'entropie magnétique, le changement d'entropie magnétique a un pic plus large que dans les matériaux de premier ordre. La transition du second ordre demeure réversible pour tous les cycles possibles [37]. Pour la chaleur spécifique  $C_p$  devrait être un paramètre discontinu car elle est proportionnelle à la première dérivée de l'entropie avec la température. Le pic dans la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température élargi avec l'augmentation du champ magnétique appliqué, et se déplace vers une température plus élevée [34].

Le matériau le plus connue à une transition de phase du second ordre c'est le Gd, est considéré comme un matériau de référence avec une température de Curie proche de la température ambiante [38].



**Figure I.6:** Transition de phase et variations d'entropie magnétique associées.

### I.3.3. Effet magnétocalorique standard et inverse:

L'effet magnétocalorique est une propriété très multiforme (différentes transitions ordre/désordre, diversités des contributions...), qui peut cependant être divisée en diverses catégories. (ii) le « signe » de l'EMC : « normal ou standard », comme le cas précédent d'un ferromagnétique avec un échauffement à l'application adiabatique du champ, ou bien inverse avec un refroidissement (ex : TN antiferromagnétique ferromagnétique) (**Figure I.7**) [39].

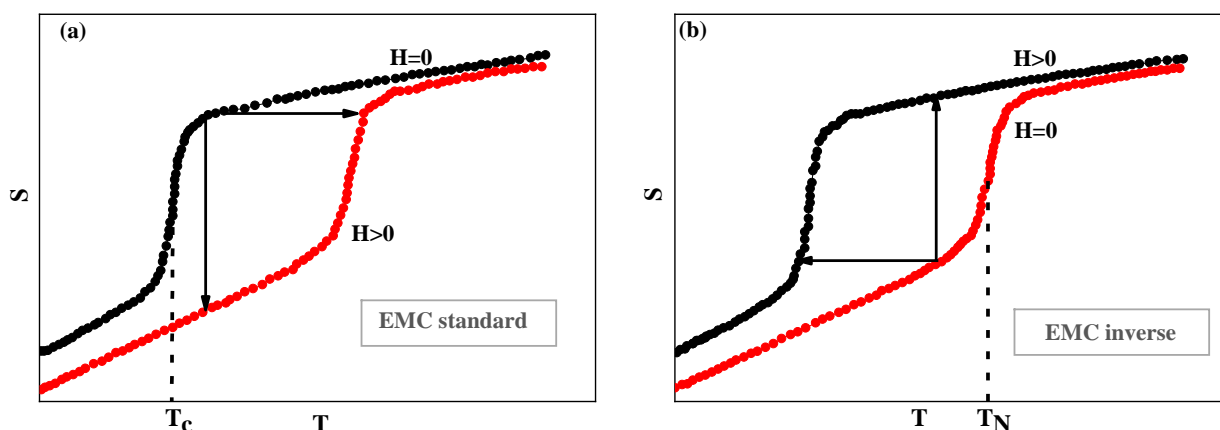


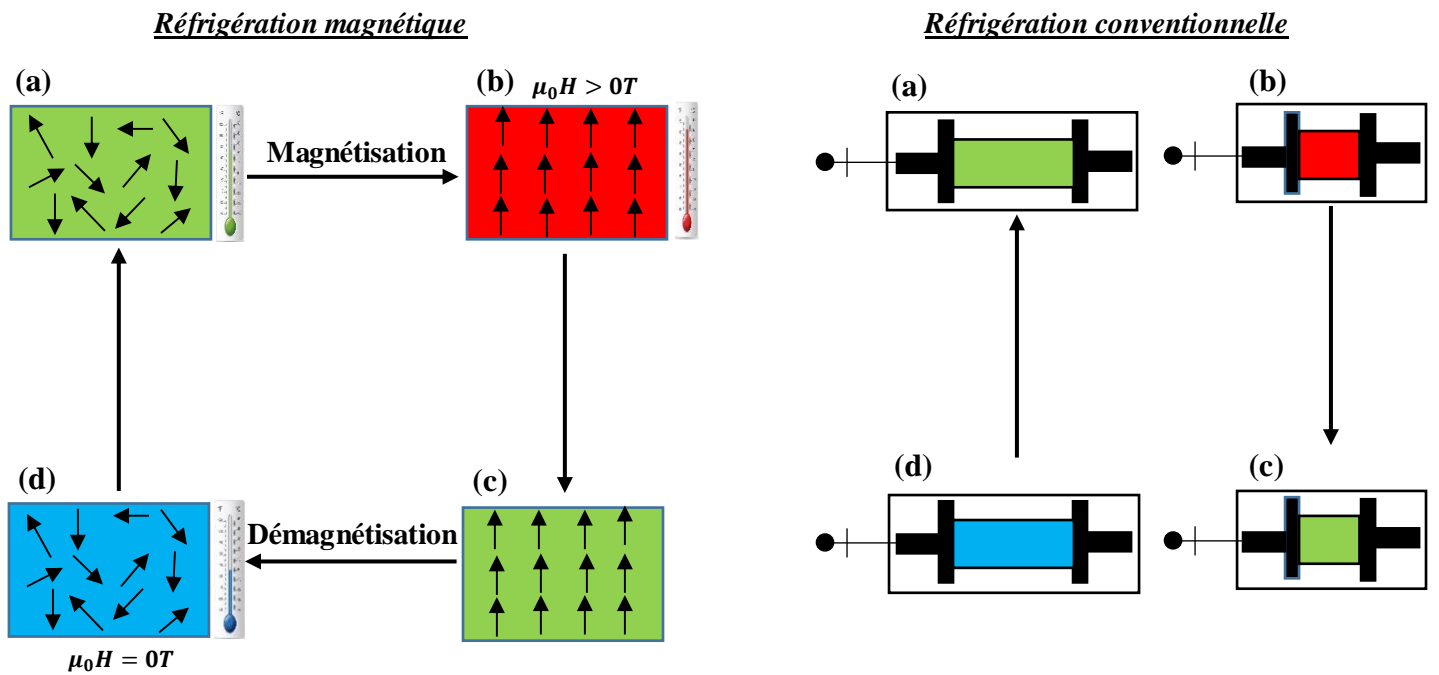
Figure I.7: Présentation schématique de (a) EMC standard, (b) EMC inverse.

## I.5. APPLICATION DE L'EFFET MAGNÉTOCALORIC (L'EMC) :

Les chercheurs sont ravis d'appliquer cette technologie au développement de technologies existantes

### I.5.1. Application à la production du froid:

Les systèmes de refroidissement existants dans les systèmes de réfrigération domestiques ou industriels...etc. dépendent de la technique conventionnelle basée sur la compression/détente du gaz pour réaliser des cycles thermodynamiques. Cette technique s'est révélée efficace sur de nombreuses années, mais a un certain nombre de défauts, parmi lesquels il est un polluant de l'environnement est une source d'émission de gaz à effet de serre (hydrochlorofluorocarbures et hydrofluorocarbures). Aussi, la présence des compresseurs dans les frigos provoque des bruits et des vibrations. Ces dernières années, la réfrigération magnétique a suscité un intérêt croissant en tant qu'alternative écologique à la réfrigération conventionnelle à cycle de vapeur. La réfrigération magnétique utilise les cycles d'aimantation et de désaimantation d'un matériau magnétique, de sorte que le développement de nouveaux matériaux à effet magnéto-calorique géant est fortement souhaité [40]. La Figure I.8 présente une analogie entre la réfrigération conventionnelle et la réfrigération magnétique.



- (a): État désordonnée  
 —> Matériau a une température  $T$
- (b) : Aimantation du matériau —> État ordonné  
 —> Echauffement :  $T + \Delta T$
- (b) —> (c): Échange avec les coté chaud  
 —> Matériau a une température  $T$
- (d): Désaimantation du matériau —> Etat désordonné  
 —> Refroidissement :  $T - \Delta T$
- (d) —> (a): Echange avec le coté froid  
 —> Matériau a une température  $T$

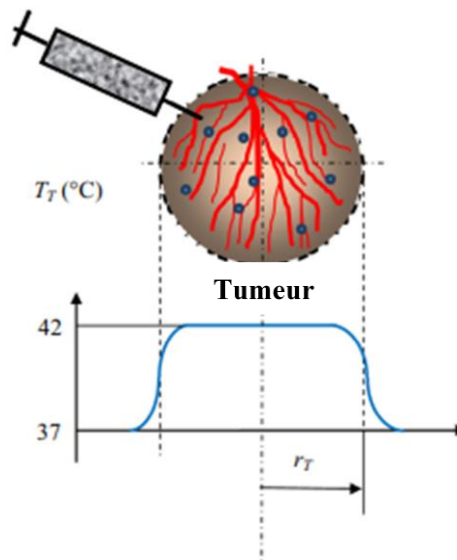
- (a): État désordonnée  
 —> Gaz a une température  $T$
- (b) : Compression du Gaz —> État ordonné  
 —> Echauffement :  $T + \Delta T$
- (b) —> (c): Échange avec les coté chaud  
 —> Gaz a une température  $T$
- (d): Détente du Gaz —> État désordonné  
 —> Refroidissement :  $T - \Delta T$
- (d) —> (a): Echange avec le coté froid  
 —> Gaz a une température  $T$

Figure I.8: Analogie entre un cycle basé sur l'effet magnéto-calorique et un cycle thermodynamique classique.

### I.5.2. Application dans le domaine médical:

L'effet magnéto-calorique peut présenter dans le domaine médical, selon d'un travail d'un groupe scientifique russes et suisses [41] ont proposé une nouvelle application médicale de l'effet magnéto-caloriques. Ils ont été signalées, presque prête à être généralisée.

L'application médicale [41] est appelée la magnétothérapie (thérapie électromagnétique hyperthermique). Son principe est de chauffer les tumeurs du cancer à l'aide de particules de matériau (nano magnétiques) avec un effet magnéto-calorique élevé ayant une température proche de la température corporelle humaine. Cette méthode permet de détruire les cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines et les matériaux sont sélectionnés de manière à être écologiquement pure et non toxique.



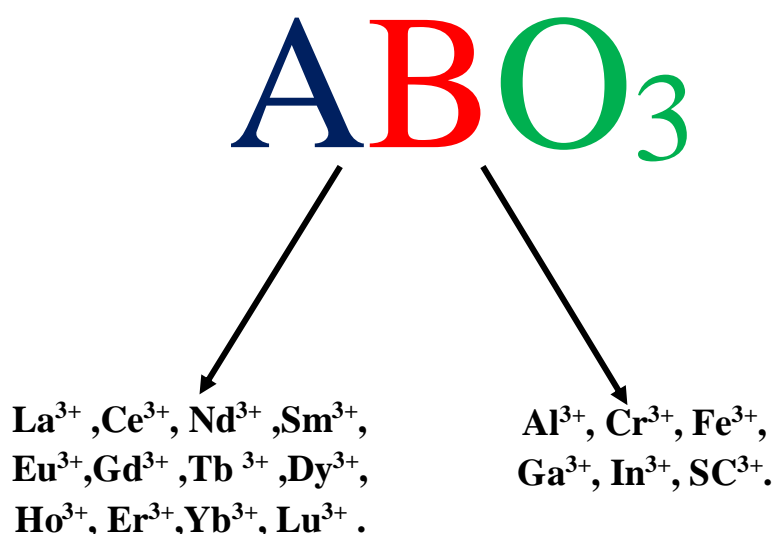
**Figure I.9 :** Tumeur sphérique avec des veines et des artères de rayon  $r_T$  et son chauffage par des nanofils de, par exemple,  $37^\circ\text{C}$  à  $42^\circ\text{C}$  sont présentées. À la frontière de la tumeur cancéreuse, par des pertes de chaleur données par diffusion de la chaleur, le profil de température diminue sur une certaine longueur de diffusion. Les lignes rouges présentent des artères et des veines avec un flux de masse de sang et un transport thermique par convection de fluide. La production de chaleur se produit par l'application de la méthode de chauffage magnétique [41].

## I.6. JUSTIFICATION DES MATÉRIAUX CHOISIE POUR L'ÉTUDE DE L'EMC :

Étant donné que la réfrigération magnétique devrait être une technologie d'avenir en raison de son efficacité énergétique et de sa sécurité environnementale, l'exploration de nouveaux matériaux avec un grand EMC est fortement souhaitée [42]. Dans notre étude nous avons basée sur les matériaux magnétiques à structure pérovskites en raison de son valeur, ils ont considéré comme un véritable trésor de la science des matériaux. Ce sont des matériaux fonctionnels aux propriétés adaptées [43]. Par exemple par rapport aux métaux des terres rares et à leurs alliages, le type pérovskite les oxydes présentent une hystérésis magnétique considérablement plus petite, une stabilité chimique plus élevée et une résistivité électrique plus élevée qui favorise une valeur plus faible de chauffage par courants de Foucault. En d'autres termes ; les oxydes de type pérovskite semblent être des candidats plus appropriés pour la réfrigération magnétique à haute température, en particulier près de la température ambiante [44].

## I.7. STRUCTURE CRISTALLINE DES PÉROVSKITES:

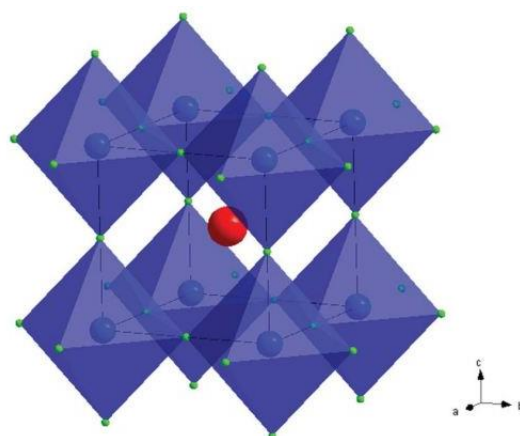
La pérovskite est un minéral naturel de formule générale  $ABO_3$ . Le nom pérovskite vient du nom du minéralogiste russe Lew Alexejewitsch Von Perowski qui découvrit le cristal  $CaTiO_3$  en 1839. Le site **A** peut être occupé par une terre rare ou encore un alcalino-terreux qui ont le numéro de coordination 12. Pour ce qui est du site **B**, il s'agit d'un métal de transition 3d, 4d ou 5d (ont le numéro de coordination 6). Cette grande variété d'éléments pour les sites **A** et **B** permet de produire une multitude de matériaux différents, par exemple le cas des matériaux manganites le site **B** occupé par le manganèse un métal de transition dans.



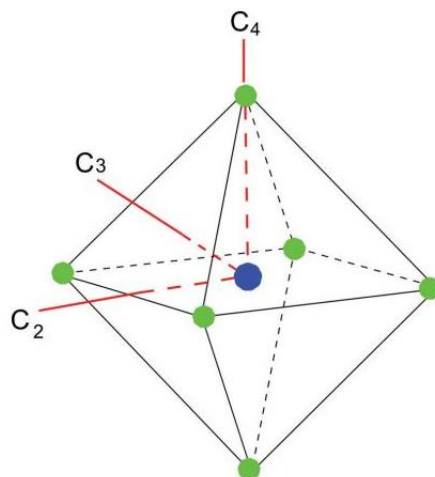
**Figure I.10** : Certains éléments chimiques pouvant occuper les sites **A** et **B**.

### I.7. 1. Structure pérovskite idéale:

Généralement, les oxydes idéaux à structure pérovskite sont cubiques à température ambiante. Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est un cubique simple, centro-symétrique, de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (221). Dans la maille élémentaire cubique de la structure pérovskite idéale (**Figure I.11**), les plus gros cations **A** sont placés aux sommets du cube, le plus petit cation **B** au centre du cube de charge plus importante, et les anions  $\text{O}^{2-}$  situés au centre de chaque face du cube forment un octaèdre régulier [45,46].



**Figure I. 11:** Cadre octaédrique de la structure de pérovskite cubique idéale, dans laquelle la boule rouge indique l'ion  $\text{A}^{2+}$ , les boules bleues représentent les ions  $\text{B}^{4+}$  et les ions oxygène sont représentés par des boules vertes. Les lignes pointillées montrent la cellule cubique [47]



**Figure I. 12:** Déplacements potentiels du cation du site **B** (cercle bleue) dans un cadre octaédrique de structure pérovskite cubique idéale. Les ions oxygène sont représentés par des boules vertes et les lignes rouges montrent des axes de symétrie élevés le long duquel se déplace le cation du site **B** [47].

### I.7.2. Structure pérovskite déformée :

Les manganites cristallisent généralement selon des structures déformées (quadratiques, monocliniques, tricliniques, orthorhombiques et rhomboédriques), le **Tableau I.1** donne les structures de quelques matériaux pérovskites.

Parmi les structures déformées les plus fréquentes, on peut citer le cas de la structure orthorhombique qui a été observée pour la première fois dans le monocristal de ferrite de gadolinium  $GdFeO_3$ . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace. La structure rhomboédrique est aussi fréquente pour les manganites de type pérovskite. Elle a été identifiée dans la cobaltite de lanthane  $LaCoO_3$  qui cristallise selon le groupe d'espace  $\bar{3}c$ . Les deux structures précédemment décrites peuvent être obtenues à partir de la structure cubique. Une distorsion orthorhombique résulte d'une double rotation des octaèdres : la première selon l'axe  $c$  et la deuxième selon l'axe  $a$ , l'angle de rotation dépend du cristal, mais il est généralement compris entre  $9^\circ$  et  $17^\circ$ . Par contre, on obtient une déformation rhomboédrique suite à un déplacement des anions oxygène [56].

En général, on peut expliquer ces déformations soit par la variation de la taille relative des cations entraînant une déformation des polyèdres de coordination, soit par des phénomènes d'ordre électronique tel que l'effet Jahn-Teller [57].

**Tableau I.1:** Structures de certains matériaux pérovskites

Matériau pérovskite	Structure à température ambiante	Références
$BiCoO_3$	Triclinique	[48]
$BiNiO_3$	Orthorhombique	[49]
$CeFeO_3$	Orthorhombique	[50]
$LaAlO_3$	Rhomboédrique	[51]
$YMnO_3$	Hexagonale	[52]
$YCuO_3$	Cubique	[53]
$BaSnO_3$	Cubique	[54]
$CaTiO_3$	Orthorhombique	[55]

## I.8. ETATS ÉLECTRONIQUES DES MANGANITES:

En 1950 Jonker et Van Santen [58], ont mis en évidence le terme « manganite » pour les substances de formule chimique  $T_{1-x}D_xMnO_3$  (T = terre rare, D = divalent).

### I.8.1. Effet du champ cristallin:

L'atome de manganèse à l'état libre possède la configuration électronique de la couche externe  $3d^5 4s^2$ , où les cinq orbitales 3d, soit  $x^2 - y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  et  $yz$ , sont occupées par un électron de spin parallèle. Dans les manganites dopés, le manganèse se trouve sous forme d'ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  ont deux structures électroniques différentes, de configurations électroniques respectives  $3d^4$  et  $3d^3$ . Le champ cristallin lève partiellement la dégénérescence des cinq états 3d en 2 sous niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ . En fait, la nature des liaisons Mn-O-Mn dans les manganites dépend de la valence du manganèse et du recouvrement des orbitales 3d du Mn 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. Pour une structure pérovskite, les cations Mn sont sous l'effet du champ cristallin engendré par les six anions oxygène de l'octaèdre  $MnO_6$ . Les interactions coulombiennes dues au champ cristallin lèvent la dégénérescence du niveau 3d en deux sous niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ . 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  $\Delta$  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 rempli. Autrement dit, il s'agit d'un trou (absence d'un électron) sur ce niveau électronique. C'est pour cela 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  $Mn^{4+}$ .

Ces électrons présentent un état de spin haut avec un couplage fort de Hund ( $J_H > 0$ ). Ce couplage de Hund est dû aux corrélations intra-atomiques assurant un alignement parallèle des spins des électrons dont l'énergie d'échange correspondante, de l'ordre de 2.5 eV est plus grande que l'écart  $\Delta$  introduit par le champ cristallin. A l'origine de l'aimantation macroscopique, La structure électronique de l'ion  $Mn^{3+}$  est :  $(Ar)3d^4(t_{2g}^3 e_g^1, S = 2)$  alors que celle de l'ion  $Mn^{4+}$  est  $(Ar)3d^3(t_{2g}^3 e_g^0, S = \frac{3}{2})$ . Leurs moments magnétiques sont respectivement  $4\mu_B$  et  $3\mu_B$  tout en négligeant la faible contribution du moment orbital [59,60].

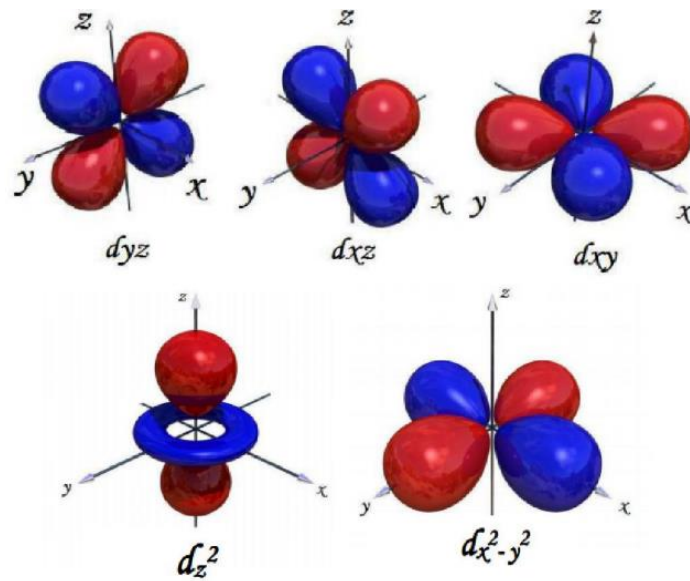


Figure I. 13: Représentation schématique des orbitales 3d de l'ion manganèse [59]

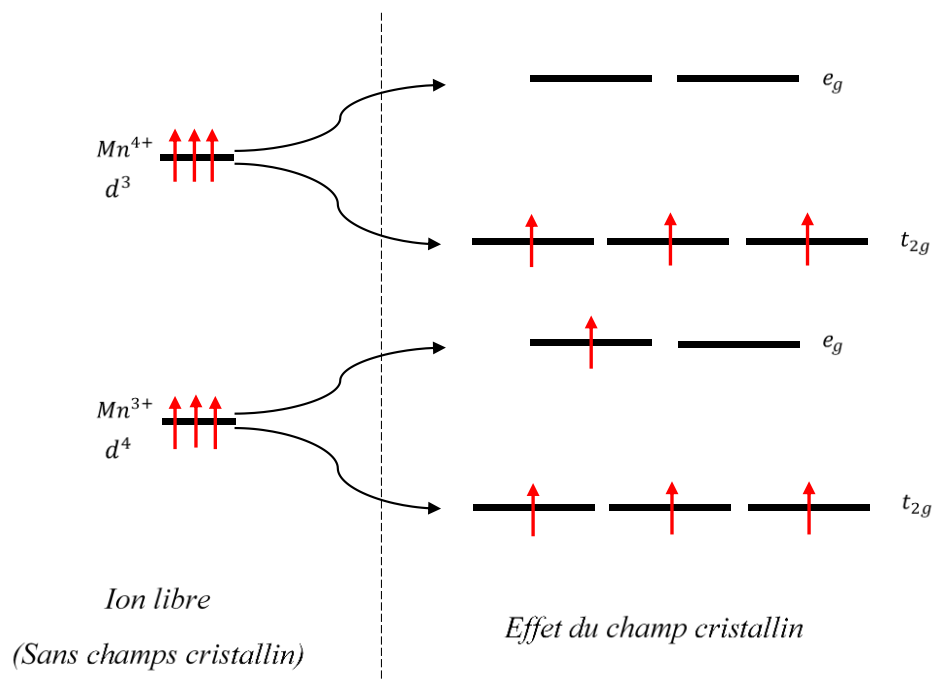
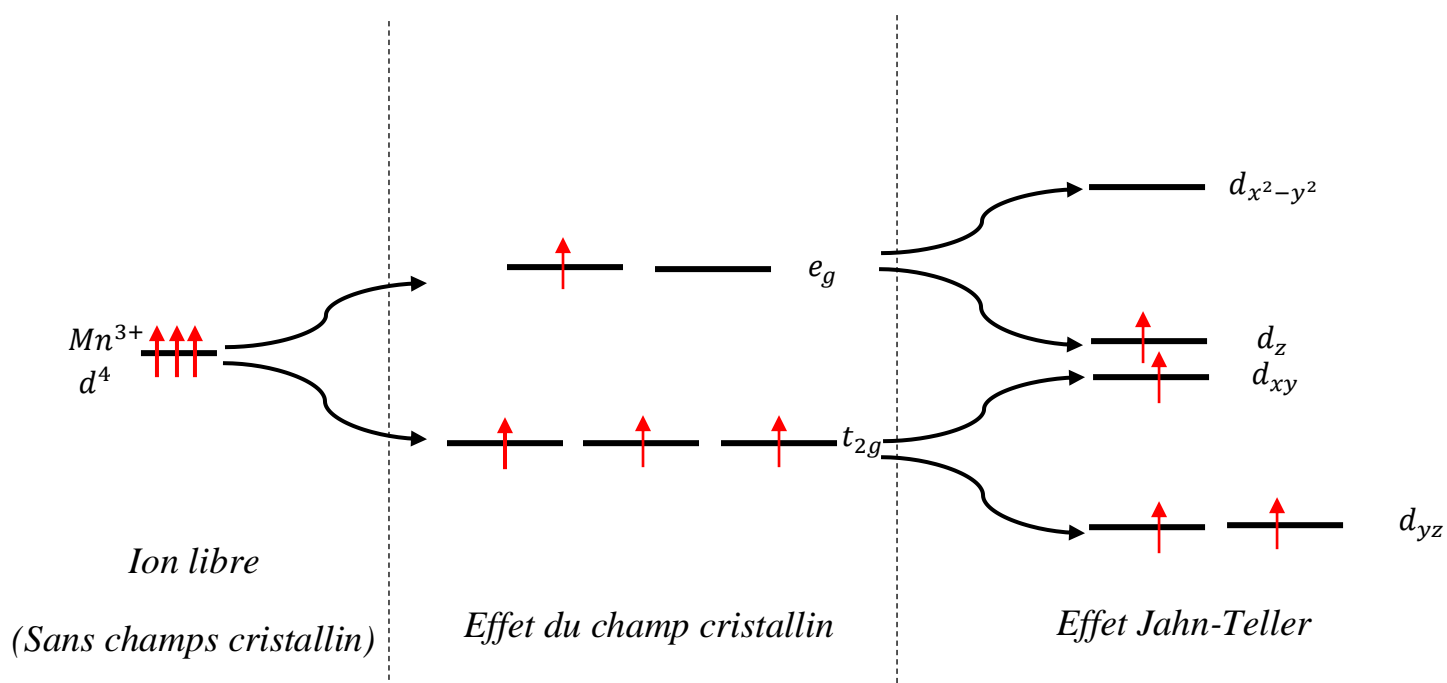


Figure I.14: Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  en un niveau de plus basse énergie  $t_{2g}$  et un niveau de plus haute énergie  $e_g$ .

### I.8.2. Effet Jahn-Teller:

Dans le cas des manganites, seul l'ion  $Mn^{3+}$  présente un tel effet, en raison de son état électronique  $3d^4$ . Lorsqu'il y a occupation asymétrique des orbitales d dégénérées, il y a ambiguïté en ce qui concerne l'orbitale qui sera préférentiellement occupée. Ainsi, dans le cas de l'ion  $Mn^{3+}$ , de configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^1$ , les trois premiers électrons vont chacun occuper une orbitale du niveau  $t_{2g}$  et le quatrième aura le choix entre les deux orbitales dégénérées du niveau  $e_g$ . Cette situation est traitée en 1937 par le théorème de Jahn-Teller [61] qui dit que les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, et ainsi leur dégénérescence sera levée (voir **Figure 1.15**) [62].



**Figure I. 15:** Levée de dégénérescence par effet Jahn-Teller.

### I.9. PHASES MAGNÉTIQUES DANS LES MANGANITES :

L'origine du magnétisme réside dans les mouvements orbitaux et de spin des électrons et dans la façon dont les électrons interagissent les uns avec les autres. La meilleure façon d'introduire différents types de magnétisme est de décrire comment les matériaux diffèrent dans leur réponse au magnétisme. La principale distinction est que dans certains matériaux, il n'y a pas d'interaction collective des moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il existe une très forte interaction entre les moments atomiques [63]. Les moments magnétiques

peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation  $M$  proportionnelle au champ d'induction  $\mu_0 H$ .

$$M = \chi \mu_0 H \tag{I.01}$$

Tel que :  $\chi$  présente le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique.

Le comportement magnétique des matériaux peut être classé dans les cinq grands groupes suivants, Ceux-ci sont :

- Diamagnétisme
- Paramagnétisme
- Ferromagnétisme
- Antiferromagnétisme

La figure suivante résume la classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante.

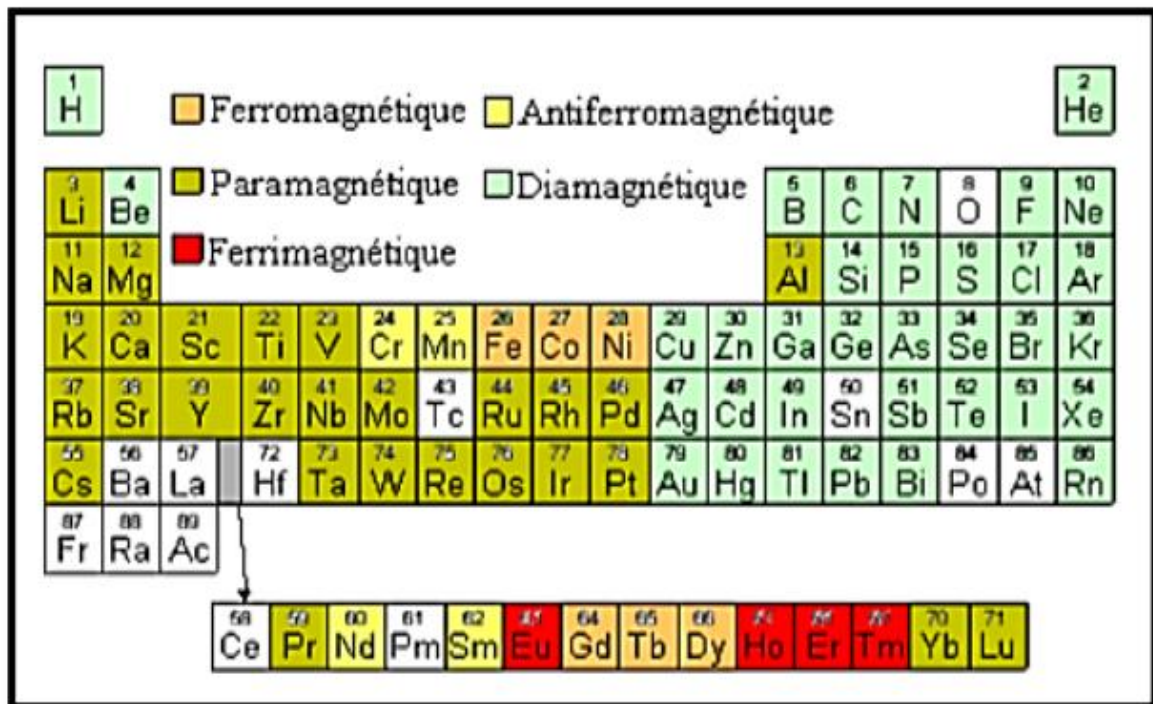
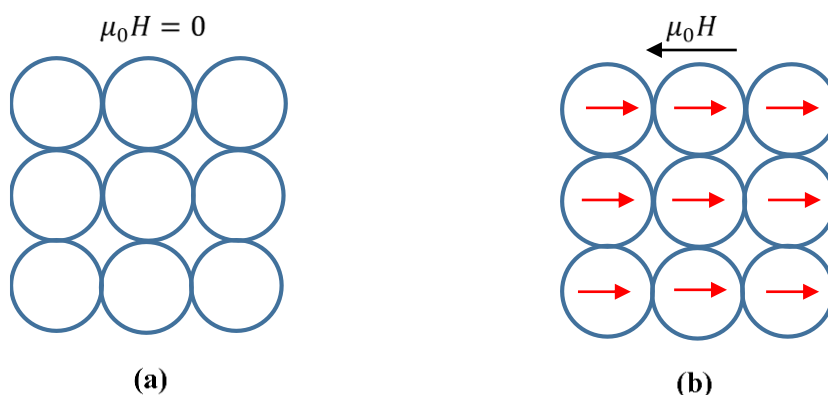


Figure I.16 : Comportement magnétique des éléments du tableau périodique [64].

### I.9.1. Phase diamagnétique (DM)

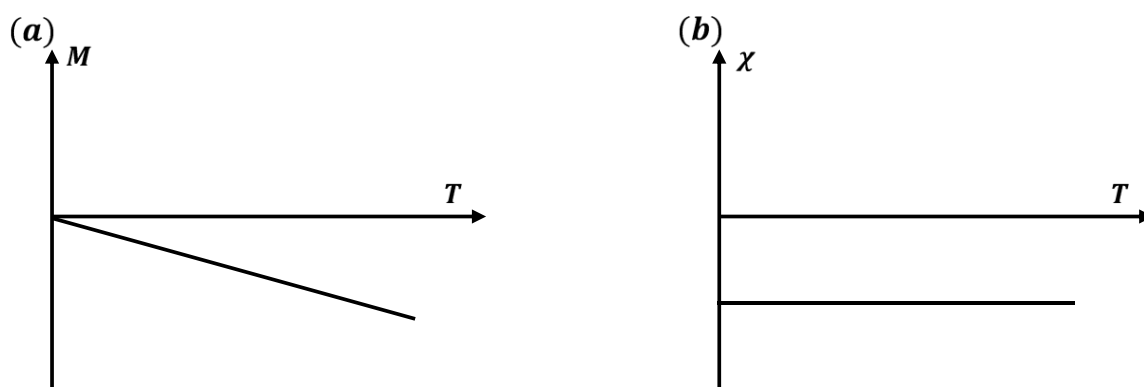
Dans la théorie classique, le mouvement d'un électron autour d'un atome est modélisé par une spire supraconductrice, c'est à dire sans résistance. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, ce modèle permet de comprendre la modification du courant dans la spire par application de la loi de Lenz. Cette modification est telle qu'il en résulte un flux s'opposant au champ inducteur. Il apparaît donc un moment magnétique atomique. La somme de tous les moments induits se

traduit par une aimantation globale du corps dite diamagnétisme et qui est en opposition au champ inducteur (**Figure I.17**) [65]



**Figure I. 17 :** Matériau diamagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. (b) en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.

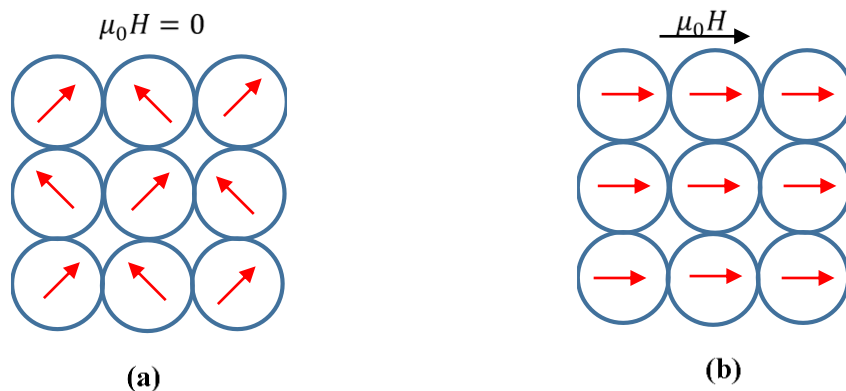
De par sa nature même, le diamagnétisme est une réponse de l'ensemble des atomes de la matière à une excitation magnétique. Les théories et mesures actuelles permettent de montrer que la susceptibilité diamagnétique est négative (**Figure I.18**) et varie entre  $10^{-6}$  et  $10^{-4}$ , selon le matériau [65].



**Figure I.18:** En (a) L'aimantation en fonction du champ magnétique externe et en (b) la susceptibilité en fonction de la température dans le matériau diamagnétique.

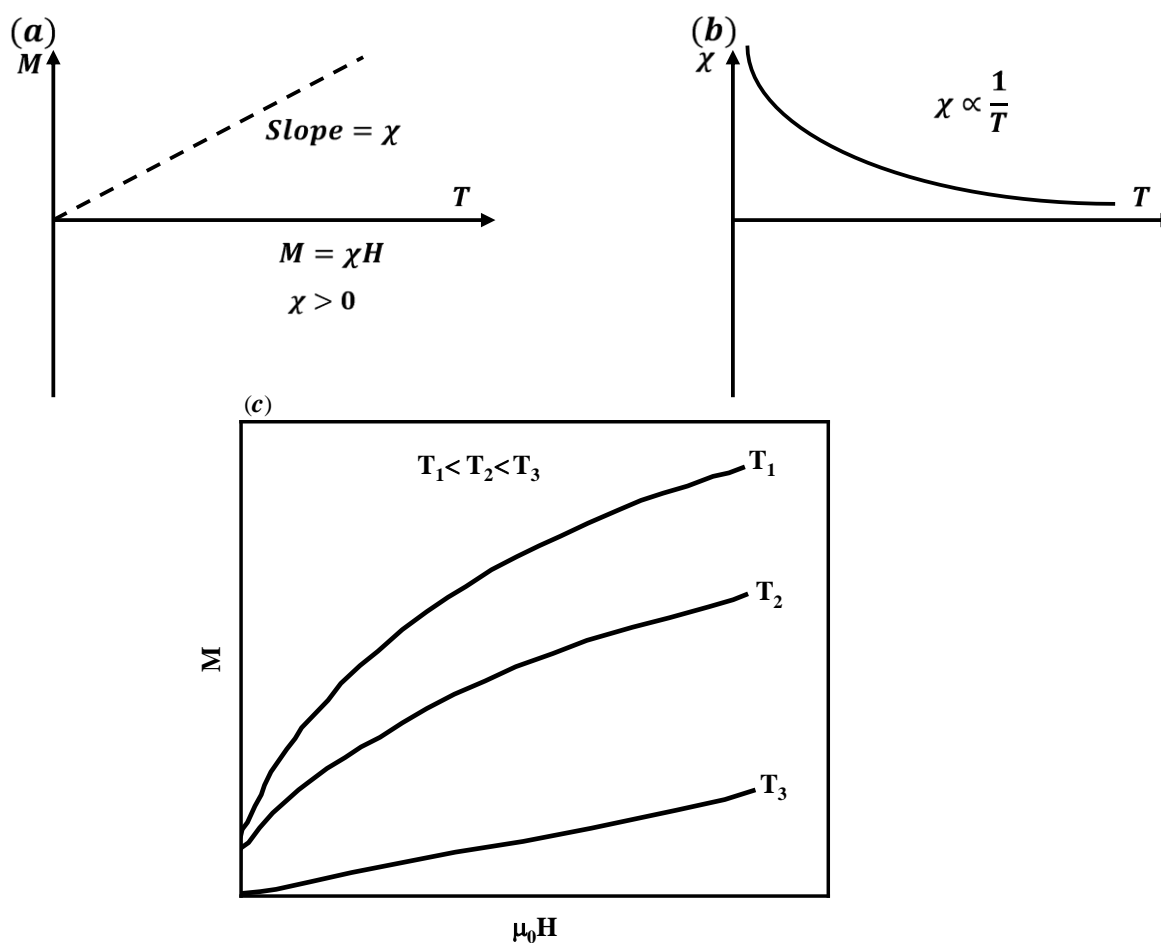
### I.9.2. Phase paramagnétique (PM)

Au niveau microscopique, les atomes de ce type de matériau possèdent un moment magnétique permanent  $M$  qui, placé dans un champ magnétique  $\mu_0 H$  tend à s'aligner dans la direction du champ appliqué. Toutefois, l'agitation thermique vient perturber cet alignement et ce d'autant plus que les atomes se comportent en membres isolés. Ces matériaux magnétiques présentent une susceptibilité magnétique faible mais positive. Dans le domaine d'application de la conversion d'énergie, la loi de comportement de ces matériaux est linéaire et peut être assimilée à celle du vide (**Figure I.19**) [66].



**Figure I.19** : Matériau paramagnétique : (a) en l'absence du champ (b) en présence du champ  $\mu_0 H$  externe.

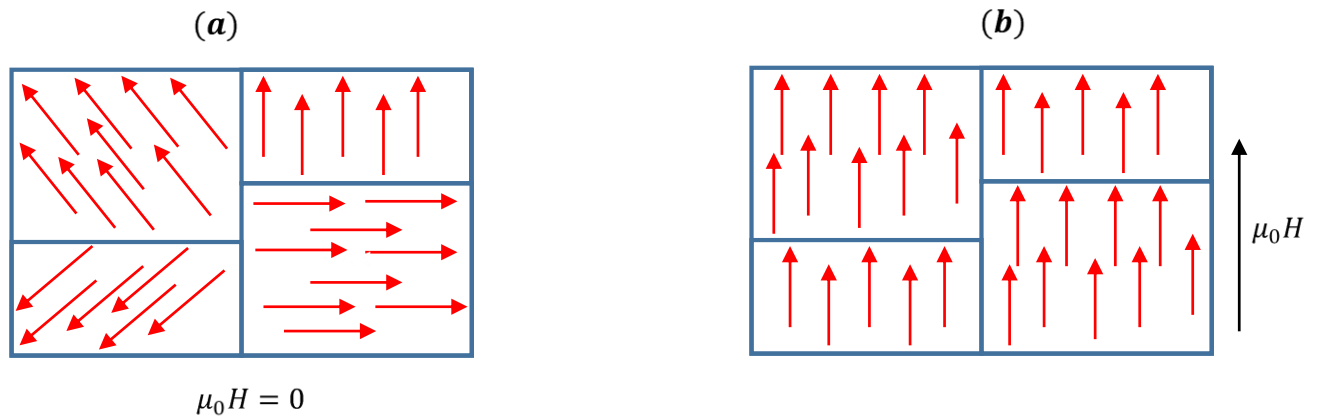
Dans un matériau paramagnétique la susceptibilité magnétique supérieure à zéro ( $\chi > 0$ ). Les atomes ont un moment magnétique non nul, et sont désordonné dans toutes les directions du fait de l'agitation thermique. Sous l'influence d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent et augmentent le champ  $\mu_0 H$  appliqué. Contrairement au diamagnétisme, la réponse d'un matériau paramagnétique vise à renforcer l'action du champ  $\mu_0 H$  extérieur. Notons que ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désorientent les dipôles magnétiques élémentaires. Les argiles contenant du fer sont paramagnétiques. En absence du champ magnétique, les moments magnétiques sont disposés au hasard et se compensent en moyenne de telle sorte que l'aimantation totale soit nulle. Ce dernier est non nul si on applique un champ magnétique  $B$  qui devient de plus en plus importante vers les très basses températures (**Figure I.20**) [57].



**Figure I.20:** Aimantation en fonction du champ magnétique externe est à gauche tandis que la susceptibilité en fonction de la température est à droite (c) aimantation en fonction de du champ magnétique pour différentes températures.

### I.9.3. Phase ferromagnétique (FM)

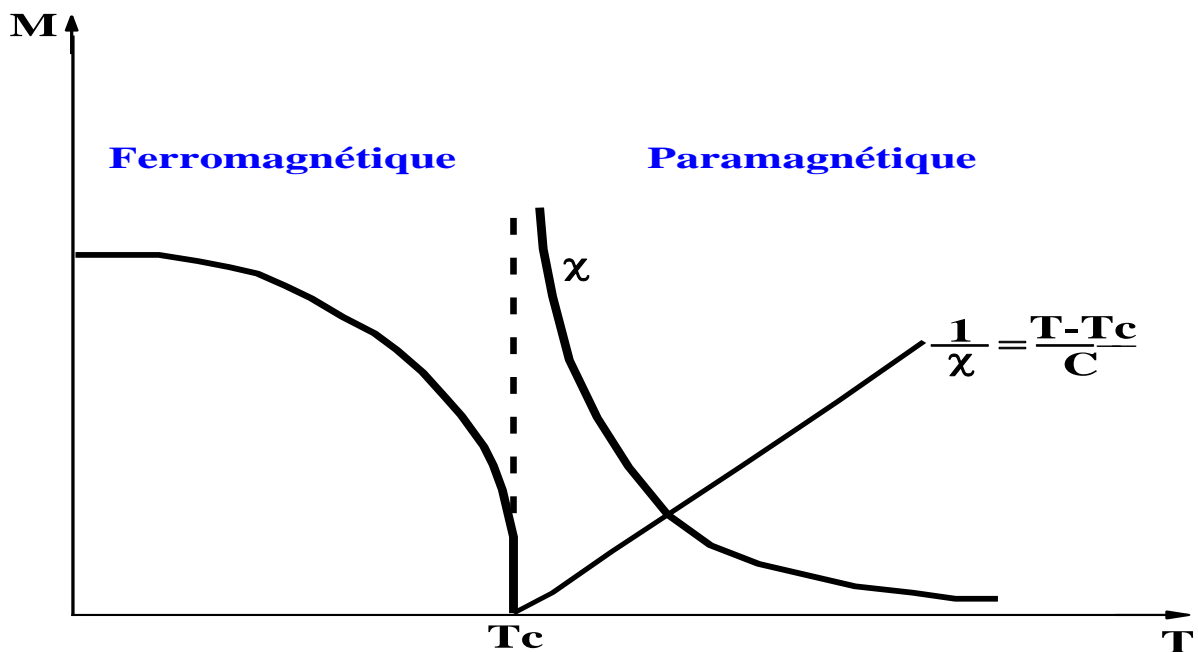
Contrairement au cas d'un matériau paramagnétique, les moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique sont orientés parallèlement aux autres même en l'absence du champ magnétique appliqué. Il a donc une aimantation globale non nulle. Dans de tels matériaux, les moments magnétiques sont orientés selon une direction similaire à l'orientation de la polarisation dans les domaines ferroélectriques. Ces domaines magnétiques sont séparés par des parois appelées paroi de Bloch qui sont en réalité des zones de transitions dans lesquelles les spins changent progressivement leurs directions [67].



**Figure I.21:** Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique.

Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique est très élevée de l'ordre  $10^5$  ampères par mètre et varie avec le champ magnétique. Par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée. La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie-Weiss :  $\chi = \frac{C}{T-T_c}$  avec  $T_c$  est la température critique appelée température de Curie.

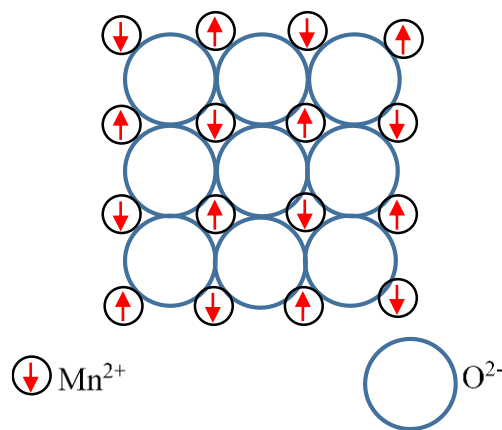
Après de la température de Curie  $T_c$  le matériau perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique



**Figure I.22:** Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux FM.

#### I.9.4. Phase antiferromagnétique (AFM)

Dans ces matériaux, les moments magnétiques atomiques présentent des interactions très fortes, produites par des forces d'échange électroniques qui ont des origines quantiques. Cette force d'échange entraîne l'alignement parallèle ou antiparallèle des moments atomiques. La constante de couplage d'échange dépend du rapport entre la distance interatomique et le diamètre atomique. Lorsque les distances interatomiques sont suffisamment petites, la force d'échange entre les moments voisins est négative et antiparallèle alors les atomes s'organisent de façon que deux atomes voisins puissent avoir des moments opposés et par conséquent le moment net du matériau est nul. Quand la température augmente, l'énergie thermique surmonte l'échange et randomise les moments et le matériau se comporte comme un paramagnétique [68].



**Figure I.23 :** Structure antiferromagnétique

L'expression de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétique est donnée par la loi de Néel:  $\chi = \frac{C}{T-T_N}$  avec  $T_N$  est la température de transition, appelée température de Néel. Lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel  $T_N$ . Pour  $T > T_N$ , le composé devient paramagnétique [57].

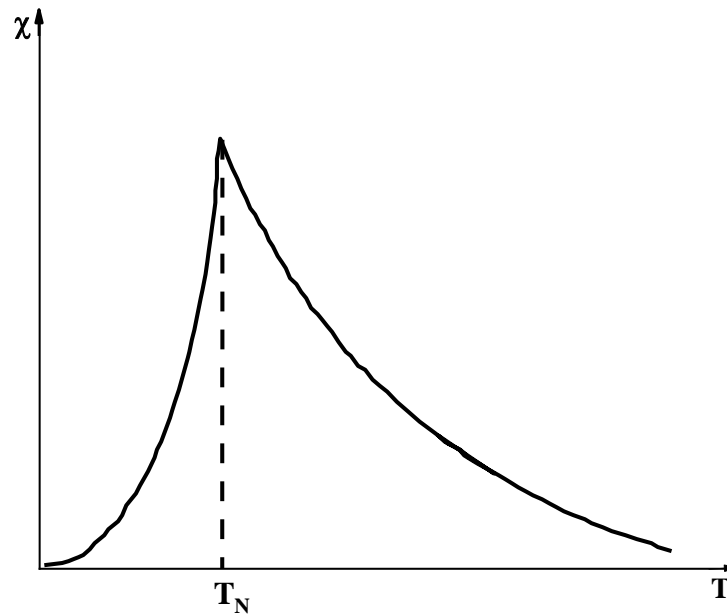


Figure I.24: Susceptibilité magnétique en fonction de la température des matériaux

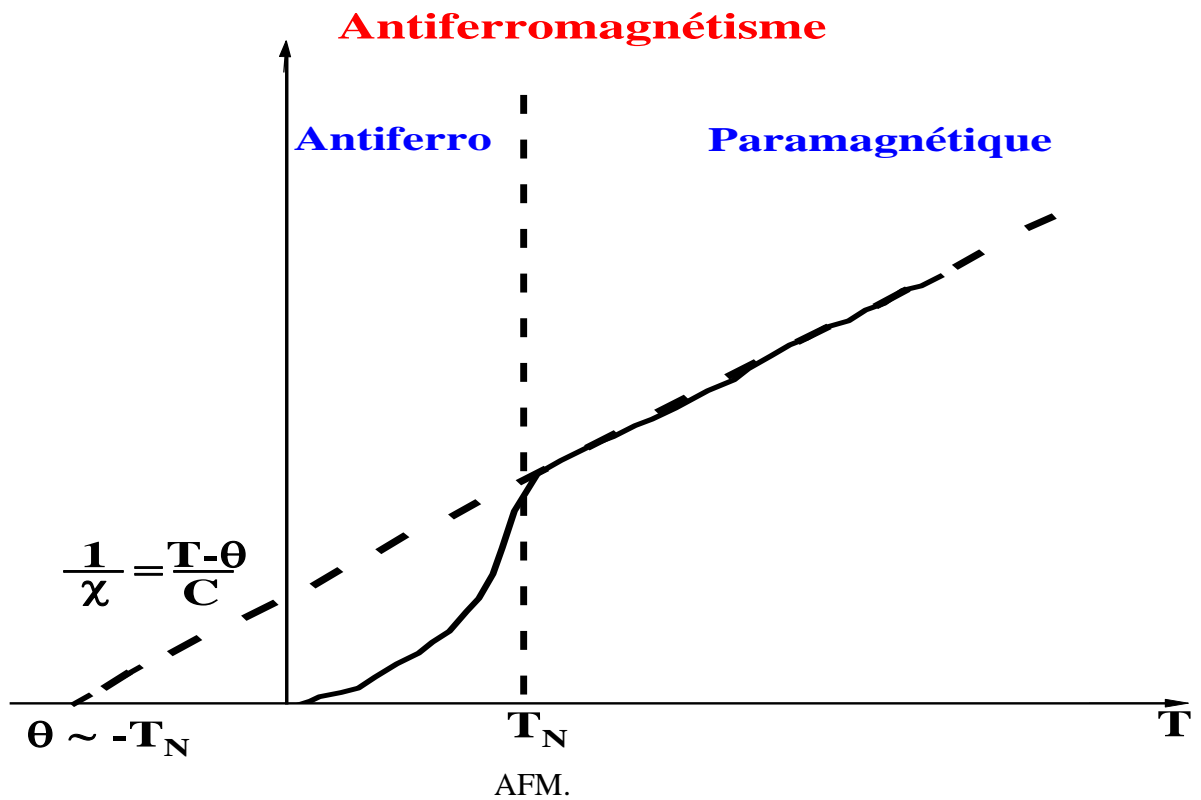
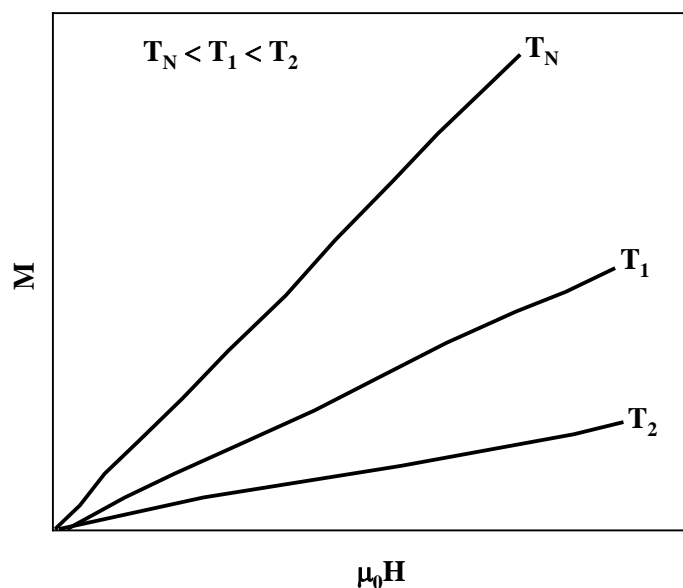


Figure I.25: Variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

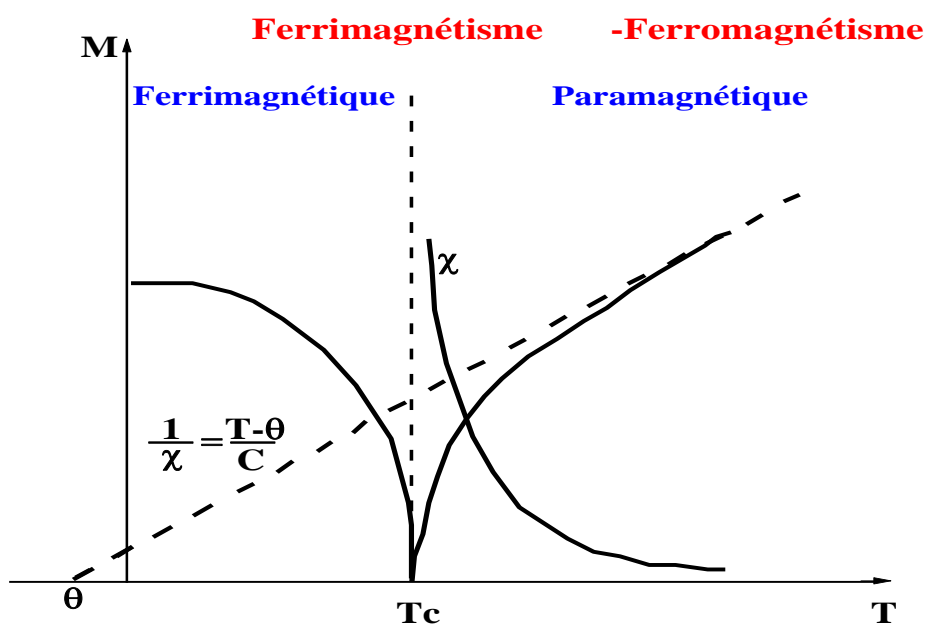


**Figure I.26:** Aimantation en fonction de du champ magnétique pour différentes températures.

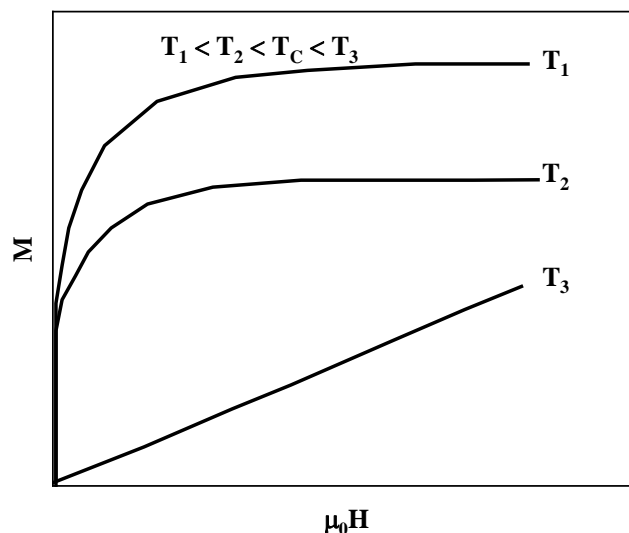
### I.9.5. Phase ferrimagnétique (FRI)

Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés ; le moment résultant étant positif, ou négatif.

Dans les matériaux ferrimagnétiques, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique [69].



**Figure I.27:** Variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température.



**Figure I.28:** Aimantation en fonction de du champ magnétique pour différentes températures.

## I.10. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MANGANITES:

L'origine du magnétisme réside dans les mouvements orbitaux et de spin des électrons et dans la façon dont les électrons interagissent les uns avec les autres. La meilleure façon d'introduire différents types de magnétisme est de décrire comment les matériaux diffèrent dans leur réponse au magnétisme. La principale distinction est que dans certains matériaux, il n'y a pas d'interaction collective des moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il existe une très forte interaction entre les moments atomiques.

### I.10.1. Modèle de super échange:

Pour expliquer les propriétés de transport et de magnétisme instaurées dans les manganites plusieurs modèles ont été développés. Ces modèles sont appuyés sur l'aspect qualitatif des propriétés à savoir la résistance et la polarisation des spins. Parmi ces modèles, le modèle de super échange a été proposé pour la première fois par Hendrik Kramers en 1934 et rediscute par la suite par Philip Anderson en 1950. Les interactions de super échange peuvent être décrites par l'Hamiltonien suivant:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{I.02})$$

$\vec{S}_i, \vec{S}_j$  sont les spins localisées sur les sites  $i$  et  $j$ .  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre spins. Une intégrale d'échange positive est associée à un couplage ferromagnétique (FM). Tous les spins sont orientés dans la même direction et dans le même sens (FM). Si l'intégrale est négative, le couplage entre les atomes sera antiferromagnétique (AFM). Les spins sont dans des directions

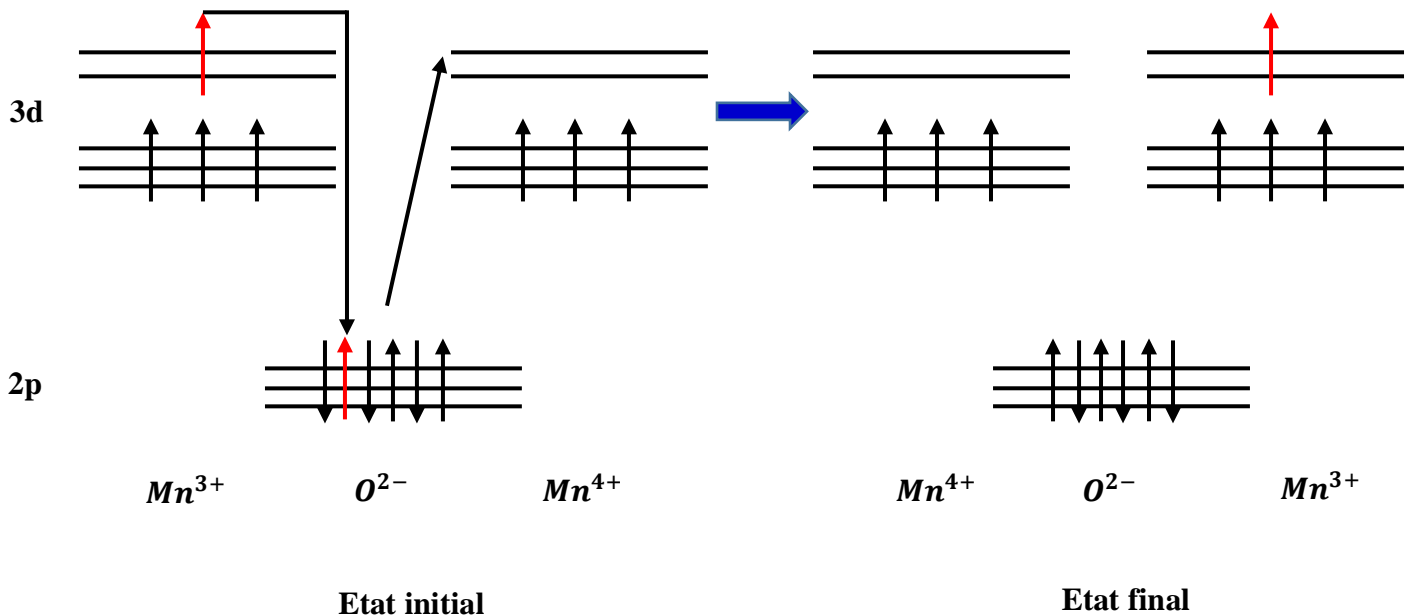
opposées (AFM). Les règles de Goodenough-Kanamori permettent de définir le type d'interactions entre les atomes si les configurations électroniques sont connues, **Figure I.29** présente les règles de Goodenough-Kanamori pour l'ion Mn. Ce type d'échange est le plus souvent antiferromagnétique et est notamment dominé par la liaison  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  [70].

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par super-échange
1		<p>Couplage antiferromagnétique fort</p>
2		<p>Couplage antiferromagnétique faible</p>
3		<p>Couplage ferromagnétique faible</p>

**Figure I.29:** Représentation de l'interaction semi-covalente de Goodenough.

### I.10.2. Modèle de double échange:

Le modèle de super échange n'était pas le seul modèle donnant une explication des propriétés de transport et du magnétisme dans les manganites, il y a aussi d'autres modèles ont été développés qui est le modèle de double échange (DE). Ce modèle était présenté pour la première fois par Zener [71], en suit a été présenté autrement par Anderson et Hasegawa [72]. Suivant leur modèle, le processus se produit dans le cas de la configuration  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , pour laquelle les ions manganèse peuvent échanger leur valence par deux sauts simultanés de l'électron eg de  $Mn^{3+}$  sur l'orbitale p de l'oxygène; et de l'orbitale p de l'oxygène vers l'orbitale eg vide de  $Mn^{4+}$  (**Figure I.30**). En plus, le spin de l'électron est considéré comme classique. Ce dernier fait un angle  $\theta$  avec son plus proche voisin. Pour tenir compte de la déformation du réseau ou bien d'un environnement antiferromagnétique, Anderson et Hasegawa ont postulé que le terme de saut était proportionnel à  $\cos(\theta/2)$ . En effet, le saut est interdit c.-à-d. ne peut pas être effectué si l'angle  $\theta$  est égal  $180^\circ$  c'est une caractéristique d'un environnement antiferromagnétique. Par contre, le saut est maximum si l'angle  $\theta$  est nul. Ce mécanisme simple qui sous-entend un couplage de Hund important permet de tenir compte du comportement isolant des manganites lorsque l'environnement est antiferromagnétique. Ce processus de DE a été développé d'une manière quantique par Kubo et Ohata [73,43].



**Figure I.30:** Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échange entre  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  via l'anion  $O^{2-}$

**CONCLUSION:**

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les différentes notions fondamentales permettant de décrire, d'un côté, l'effet magnétocalorique qui est utilisé dans différents domaines d'applications telles que la réfrigération magnétique. D'un autre côté, nous nous sommes concentrés sur certaines propriétés électroniques et magnétiques des matériaux pérovskites à base de manganite. Les méthodes de calcul sont décrites dans le chapitre suivant.

## RÉFÉRENCES

- [01] Kreisel, J., Kleemann, W., & Haumont, R. «Les matériaux multiferroïques-I-Le défi du couplage entre magnétisme et ferroélectricité ». *Reflets de la Physique*, 2008, no 8, p. 10-13.
- [02] Bouhani, H. «Multiferroic oxide-based thin films applied to magnetic refrigeration». 2020. *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine; Université Mohammed V (Rabat).
- [03] Bera, B., & Sarkar, M. D. «Piezoelectric effect, piezotronics and piezophotonics: a review». *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)*, 2016, vol. 2, no 11, p. 1407-1410.
- [04] Katzir, S. «The discovery of the piezoelectric effect». In : *The beginnings of piezoelectricity*. Springer, Dordrecht, 2006. p. 15-64.
- [05] Li, R., Liu, J., Xu, J., Ding, X., Cheng, Y., & Liu, Q. «Study on Piezomagnetic Effect of Iron Cobalt Alloy and Force Sensor». *Processes*, 2022, vol. 10, no 6, p. 1218.
- [06] Nan, C. W. «Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases». *Physical Review B*, 1994, vol. 50, no 9, p. 6082.
- [07] Gehring, G.A. «On the microscopic theory of the magnetolectric effect». *Ferroelectrics*, 1994, vol. 161, no 1, p. 275-285.
- [08] Tušek, J., Engelbrecht, K., Mikkelsen, L. P., & Pryds, N. «Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device». *Journal of Applied Physics*, 117(12), 124901.
- [09] Chen, J., Lei, L., & Fang, G. «Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review». *Materials Today Communications*, 2021, vol. 28, p. 102706.
- [10] Zhang, J., Hou, X., Zhang, Y., Tang, G., & Wang, J. «Electrocaloric effect in ferroelectric materials: From phase field to first-principles based effective Hamiltonian modeling». *Materials Reports: Energy*, 2021, vol. 1, no 3, p. 100050.
- [11] Gschneidner Jr, K. A., & Pecharsky, V. K. «Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects». *International journal of refrigeration*, 2008, vol. 31, no 6, p. 945-961.
- [12] Warburg, E. «Magnetische untersuchungen». *Annalen der Physik*, 1881, vol. 249, no 5, p. 141-164.
- [13] Legait, U. «Caractérisation et modélisation magnétothermique appliquée à la réfrigération magnétique». 2011. *Thèse de doctorat*. Université de Grenoble.
- [14] Site NIKOLA TESLA UNIVERSE: <https://teslauniverse.com/nikola-tesla/patents/us-patent-396121-thermo-magnetic-motor>

- [15] Langevin, P. «Magnétisme et théorie des électrons». *Ann. chim. et phys.*, 1905, no 8, p. 203.
- [16] Plait, A. «Modélisation multiphysique des régénérateurs magnéto-caloriques». 2019. *Thèse de doctorat*. Bourgogne Franche-Comté.
- [17] Weiss, P., & Piccard, A. «Le phénomène magnéto-calorique». *J. Phys. Theor. Appl.*, 1917, vol. 7, no 1, p. 103-109.
- [18] Weiss, P., & Piccard, A. «Sur un nouveau phénomène magnéto-calorique». *Comptes Rendus*, 1918, vol. 166, p. 352-354.
- [19] Hai, X. «Matériaux magnéto-caloriques pour la réfrigération magnétique à température ambiante». 2016. *Thèse de doctorat*. Université Grenoble Alpes (ComUE).
- [20] Debye, P. «Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur». *Annalen der Physik*, 1926, vol. 386, no 25, p. 1154-1160.
- [21] Giauque, W. F. «A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute». *Journal of the American Chemical Society*, 1927, vol. 49, no 8, p. 1864-1870.
- [22] Tishin, A. M., & Spichkin, Y. I. «The magnetocaloric effect and its applications». CRC Press, 2016.
- [23] Giauque, W. F., & MacDougall, D. P. «Attainment of Temperatures Below 1 Absolute by Demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ». *Physical Review*, 1933, vol. 43, no 9, p. 768.
- [24] Giauque, W. F., & MacDougall, D. P. «The production of temperatures below one degree absolute by adiabatic demagnetization of gadolinium sulfate». *Journal of the American Chemical Society*, 1935, vol. 57, no 7, p. 1175-1185.
- [25] Endichi, A. «Thin films based on Gadolinium applied to the magnetic refrigeration». 2020. *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine; Université Mohammed V (Rabat).
- [26] Giauque, W. F. «Some consequences of low temperature research in chemical thermodynamics». *Prix Nobel*, 1949, p. 91-114.
- [27] Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. «Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ ». *Physical review letters*, 1997, vol. 78, no 23, p. 4494.
- [28] Zimm, C. B., Sternberg, A., Jastrab, A. G., Boeder, A. M., Lawton, L. M., & Chell, J. J. «Rotating bed magnetic refrigeration apparatus». *U.S. Patent No 6,526,759*, 4 mars 2003.
- [29] Yu, B., Liu, M., Egolf, P. W., & Kitanovski, A. «A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010». *International Journal of refrigeration*, 2010, vol. 33, no 6, p. 1029-1060.

- [30] Gómez, J. R., Garcia, R. F., Catoira, A. D. M., & Gómez, M. R. «Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 17, p. 74-82.
- [31] Balli, M., Jandl, S., Fournier, P., & Gospodinov, M. M. «Anisotropy-enhanced giant reversible rotating magnetocaloric effect in  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$  single crystals». *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, no 23, p. 232402.
- [32] Vodyanoy, V. J., & Mnyukh, Y. «The physical nature of "giant" magnetocaloric and electrocaloric effects». *arXiv preprint arXiv:1012.0967*, 2010.
- [33] Balli, M., Mahmed, C., Duc, D., Nikkola, P., Sari, O., Hadorn, J. C., & Rahali, F. «Le renouveau de la réfrigération magnétique». *Revue Générale du Froid*, 2012, vol. 102, no 1121, p. 45-54.
- [34] Hai, X. «Magnetocaloric materials for magnetic refrigeration at room temperature». 2016. *Thèse de doctorat*. Université Grenoble Alpes.
- [35] Giguère, A. «Transitions de phase magnétiques du premier ordre, métamagnétisme et effet magnétocalorique dans des alliages intermétalliques choisis». 1998. *Thèse de doctorat*. Université du Québec à Trois-Rivières.
- [36] Kitanovski, A. «Energy applications of magnetocaloric materials». *Advanced Energy Materials*, 2020, vol. 10, no 10, p. 1903741.
- [37] Giguère, A. «Transitions de phase magnétiques du premier ordre, métamagnétisme et effet magnétocalorique dans des alliages intermétalliques choisis». 1998. *Thèse de doctorat*. Université du Québec à Trois-Rivières.
- [38] Lebouc, A., Allab, F., Fournier, J. M., & Yonnet, J. P. «Réfrigération magnétique». *Techniques de l'Ingénieur*, 2005, vol. 28, p. 16.
- [39] Guillou, F. «Différents matériaux à effet magnétocalorique: Aspects fondamentaux et applicatifs». 2011. *Thèse de doctorat*. Université de Caen.
- [40] Wada, H., Morikawa, T., Taniguchi, K., Shibata, T., Yamada, Y., & Akishige, Y. «Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  in the vicinity of first-order magnetic transition». *Physica B: Condensed Matter*, 2003, vol. 328, no 1-2, p. 114-11
- [41] Tishin, A. M., Spichkin, Y. I., Zverev, V. I., & Egolf, P. W. «A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: new materials and local heating and cooling inside the human body». *International Journal of Refrigeration*, 2016, vol. 68, p. 177-186.
- [42] Wada, H., & Tanabe, Y. «Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ». *Applied physics letters*, 2001, vol. 79, no 20, p. 3302-3304.

- [43] M'Nassri, R. «Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnetocalorique». 2013. *Thèse de doctorat*. Université de Grenoble.
- [44] Zhong, W., Au, C. T., & Du, Y. W. ZHONG, Wei, AU, Chak-Tong, et DU, You-Wei. «Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides». *Chinese Physics B*, 2013, vol. 22, no 5, p. 057501.
- [45] Boumala, F., & Boufligha, S. E. «Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé  $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ ». 2019. *Thèse de doctorat*. Université de Jijel.
- [46] Roukos, R. «Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas du système  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\text{CaTiO}_3$ ». 2015. *Thèse de doctorat*. Université de Bourgogne.
- [47] Liu, H., & Yang, X. «A brief review on perovskite multiferroics. *Ferroelectrics*», 2017, vol. 507, no 1, p. 69-85.
- [48] Pan, Z., Jiang, X., Nishikubo, T., & al. «Pronounced negative thermal expansion in lead-free  $\text{BiCoO}_3$ -based ferroelectrics triggered by the stabilized perovskite structure». *Chemistry of Materials*, 2019, vol. 31, no 16, p. 6187-6192.
- [49] Liu, Y., Wang, Z., Chang, D., Sun, Q., Chao, M., & Jia, Y. «Charge transfer induced negative thermal expansion in perovskite  $\text{BiNiO}_3$ ». *Computational Materials Science*, 2016, vol. 113, p. 198-202.
- [50] Petschnig, L. L., Fuhrmann, G., Schildhammer, D., Tribus, M., Schottenberger, H., & Huppertz, H. «Solution combustion synthesis of  $\text{CeFeO}_3$  under ambient atmosphere». *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no 3, p. 4262-4267.
- [51] Rizwan, M., Gul, S., Iqbal, T., Mushtaq, U., & al. «A review on perovskite lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3$ ), its properties and applications». *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no 11, p. 112001.
- [52] Van Aken, B. B., Palstra, T., Filippetti, A., & Spaldin, N. A. «The origin of ferroelectricity in magnetoelectric  $\text{YMnO}_3$ ». *Nature materials*, 2004, vol. 3, no 3, p. 164-170.
- [53] Yanase, A., Yamasaki, T., Onozaki, M., Terakura, K., & Park, K. T. «Electronic structure of superconducting oxide-effect of non-metallic elements». *Physica B+ C*, 1987, vol. 148, no 1-3, p. 385-387.
- [54] Avinash, M., Muralidharan, M., & Sivaji, K. «Structural, optical and magnetic behaviour of Cr doped  $\text{BaSnO}_3$  perovskite nanostructures». *Physica B: Condensed matter*, 2019, vol. 570, p. 157-165.
- [55] Moreira, M. L., Paris, E. C., do Nascimento, G. S., Longo, V. M., & al. «Structural and optical properties of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite-based materials obtained by microwave-assisted

hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight». *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, no 17, p. 5174-5185.

[56] Smari, M. «étude de l'effet de la substitution et de la méthode d'élaboration sur les propriétés magnétiques et électriques des manganites de type pérovskite semidopees». *Thèse de doctorat*. Université de Bourgogne.

[57] Issaoui, F. «Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $A_2BO_4$ ) et monocristaux ( $RMX_5$ )». 2012. *Thèse de doctorat*. Grenoble.

[58] Jonker, G. H., & Van Santen, J. H. « Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure». *physica*, 1950, vol. 16, no 3, p. 337-349.

[59] Turki Dorra, thèse de doctorat, Université de Sfax.

[60] Baazaoui, M. «Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites». 2012. *Thèse de doctorat*. Grenoble.

[61] Jahn, H. A., & Teller, E. «Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—I—Orbital degeneracy». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 1937, vol. 161, no 905, p. 220-235.

[62] Perca, C. «Structure cristalline et magnétique de perovskites  $RBaMn_2O_{6-d}$  (où  $d=0$  et  $0.5$ )». 2005. *Thèse de doctorat*. Université Paris Sud-Paris XI.

[63] Mbulunge, M. H. «Giant Magnetocaloric effect and Magnetic Properties of selected Rare-Earth compounds». 2021.

[64] Dakiche, M. «Synthèse et caractérisation de composés intermétalliques nanostructurés à base de Mn». 2020. *Thèse de doctorat*.

[65] Pigot, C. «La lévitation diamagnétique à l'échelle micrométrique: applications et possibilités». 2008. *Thèse de doctorat*. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG.

[66] YAKHLEF, M. «Développement d'un Code de Calcul des Phénomènes Electromagnétiques par la Méthode des Eléments Finis dans les Structures Electrotechniques-L'hystérésis Magnétique Sous l'Effet des Contraintes Magnétique et Mécanique». 2016. *Thèse de doctorat*. Université de Batna 2.

[67] Saoudi, H. «Synthèse et caractérisation des matériaux  $La_{0,8}Ca_{0,1}Pb_{0,1}Fe_{1-x}Co_xO_3$  ( $0,00 \leq x \leq 0,20$ ): application dans le domaine de capteurs de gaz de  $NH_3$  et  $CO$ : Synthesis and characterization of  $La_{0,8}Ca_{0,1}Pb_{0,1}Fe_{1-x}Co_xO_3$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) materials: application in the  $NH_3$  and  $CO$  gas sensors». 2018. *Thèse de doctorat*. Aix-Marseille; Université de Sfax. Faculté des sciences.

- [68] SAAD ESSAOUD, S. « Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques». 2020. *Thèse de doctorat*. Université de M'sila.
- [69] Dakiche, M. «Synthèse et caractérisation de composés intermétalliques nanostructurés à base de Mn». 2020. *Thèse de doctorat*.
- [70] Autret, C. «Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnéto-résistance colossale». 2002. *Thèse de doctorat*. Caen.
- [71] Zener, C. «Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure». *Physical Review*, 1951, vol. 82, no 3, p. 403.
- [72] Anderson, P. W., & Hasegawa, H. «Considerations on double exchange». *Physical Review*, 1955, vol. 100, no 2, p. 675.
- [73] Kubo, K., & Ohata, N. «A quantum theory of double exchange. I». *Journal of the Physical society of Japan*, 1972, vol. 33, no 1, p. 21-32.

## **CHAPITRE II**

# **L'effet magnétocalorique : Méthodes théoriques et empiriques**

## II.1. INTRODUCTION:

L'effet magnétocalorique (EMC) est représenté par un changement de température adiabatique ( $\Delta T_{ad}$ ) ou un changement d'entropie magnétique isotherme ( $\Delta S_M$ ), qui est fonction de la température et du changement de champ magnétique ( $\Delta \mu_0 H$ ). Pour déterminer l'effet magnétocalorique, il existe plusieurs méthodes. Dans ce chapitre, nous allons rappeler les modèles et approches habituellement utilisés pour l'étude de l'effet magnétocalorique (EMC), tels que les approches thermodynamiques, la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre et les deux modèles, le modèle de Bean Rodbell et le modèle de Hamad.

## II.2. MESURE EXPÉRIMENTALE:

Pour déterminer expérimentalement une valeur EMC, il existe deux types de mesure, soit estimée par la mesure directe d'un changement de température d'un échantillon  $\Delta T$  lors de l'application du champ magnétique externe  $\Delta \mu_0 H = \mu_0 H_f - \mu_0 H_i$  ( $\mu_0 H_f$  est une valeur final du champ,  $\mu_0 H_i$  est le champ initial) soit par le calcul indirect en utilisant les relations de Maxwell à partir de mesures d'aimantation.

### II.2.1. Mesure directe:

Weiss a été le premier à proposer la mesure directe de l'EMC dès 1921. Il s'agit de mesurer grâce à un capteur de température en contact direct avec l'échantillon, l'échauffement de ce dernier lorsqu'on le place dans un champ magnétique. Ce principe ne permet que des mesures à température fixe et à des champs relativement faibles (de l'ordre de 1 T) [01,02].

Au cours des dernières années, diverses techniques de mesure EMC, ont été développées, qui éliminent en partie les inconvénients des mesures traditionnelles. Des dispositifs plus sophistiqués ont été mis au point. Le principe de la plupart de ces méthodes est l'application d'un champ magnétique alternatif au matériau magnétocalorique, qui induit les oscillations de température dans ce dernier. Le signal alternatif peut être mesuré avec une plus grande précision que le signal continu. Comme les méthodes proposées sont de haute sensibilité, un changement de température ne peut pas être mesuré directement par la plupart d'entre eux et il est estimé de différentes manières à partir de la réponse de température d'un échantillon au changement de champ magnétique [01,02].

II.2.2. Mesure indirecte:

La méthode de mesure indirecte est la mesure de l'aimantation  $M$ . Ensuite, sur la base des relations de Maxwell, les propriétés magnétocaloriques sont déduites.

Parmi les appareils qui sont habituellement utilisés en mesure indirecte, il y a l'appareil Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM : Vibration Sample Magnetometer), qui est un appareil qui permet de déterminer en fonction du champ appliqué et de la température, les propriétés magnétiques des matériaux : oxydes magnétiques, métaux, couches minces, petits cristaux de nature diverse... Le principe de cet appareil repose sur une méthode de flux qui consiste à mesurer le flux induit  $F$  dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (axe  $z$ ) à une fréquence  $f$  un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique  $\mu$  est obtenue à partir du théorème de réciprocité [03].

$$F = (B/I)\mu \quad (\text{II.1})$$

Où  $B$  est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif  $I$  circulant dans les bobines de détection.

La tension induite est donnée par la relation suivante :

$$e = -dF/dt = -\mu d(B/I)/dz \cdot dz/dt \quad (\text{II.2})$$

### II.3. APPROCHE THERMODYNAMIQUE GÉNÉRALE:

Pour la description de l'effet magnétocalorique qui caractérise les matériaux magnétiques, nous utilisons les différentes fonctions thermodynamiques qui sont : l'énergie interne  $U$ , l'énergie libre  $F$  et l'énergie libre de Gibbs  $G$ .

L'énergie interne  $U$  du système peut être représentée en fonction de l'entropie  $S$ , du volume  $V$  et du champ magnétique  $\mu_0 H$  [04-06].  $U = U(S, V, \mu_0 H)$ , ou bien en fonction de  $S$ ,  $V$  et l'aimantation  $M$   $U = U(S, V, M)$ . En conséquence, le différentiel total de  $U$  peut avoir les formes

$$dU = TdS - pdV - Md\mu_0 H \quad (\text{II.3})$$

$$dU = TdS - pdV - \mu_0 HdM \quad (\text{II.4})$$

Tel que:  $p$  est la pression,  $T$  est la température absolue.

Le champ magnétique  $\mu_0 H$  est généralement utilisé comme paramètre externe dans l'énergie libre de Helmholtz  $F$  et l'énergie libre  $F$  de Gibbs  $G$ .

$$F = U - TS \quad (\text{II.5})$$

Son différentiel total a la forme:

$$dF = -SdT - pdV - Md\mu_0H \quad (\text{II.6})$$

L'énergie libre de Gibbs  $G$  est fonction de  $T$ ,  $p$  et  $\mu_0H$  et est utilisée pour les systèmes à pression constante [04-06]:

$$G = U - TS + pV - M\mu_0H \quad (\text{II.7})$$

Avec le différentiel total:

$$dG = Vdp - SdT - Md\mu_0H \quad (\text{II.8})$$

Pour l'énergie libre  $F$  les paramètres internes  $S$ ,  $p$  et  $M$  (grandeurs thermodynamiques généralisées), conjugués aux variables externes  $T$ ,  $V$  et  $\mu_0H$ , peuvent être déterminés par les équations d'état suivantes :

$$S(T, \mu_0H, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mu_0H, V} \quad (\text{II.9})$$

$$M(T, \mu_0H, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial \mu_0H} \right)_{V, T} \quad (\text{II.10})$$

$$p(T, \mu_0H, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\mu_0H, T} \quad (\text{II.11})$$

De manière analogue, pour l'énergie libre de Gibbs, nous avons les équations suivantes:

$$S(T, \mu_0H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mu_0H, p} \quad (\text{II.12})$$

$$M(T, \mu_0H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial \mu_0H} \right)_{T, p} \quad (\text{II.13})$$

$$V(T, \mu_0H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\mu_0H, T} \quad (\text{II.14})$$

Si l'aimantation magnétique  $M$  est choisi dans  $G$  comme variable externe au lieu du champ magnétique  $\mu_0H$ , alors  $\mu_0H$ :

$$\mu_0H = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p} \quad (\text{II.15})$$

On sait que l'EMC est caractérisé par un changement de température adiabatique ( $\Delta T_{ad}$ ) et un changement d'entropie magnétique isotherme ( $\Delta S_M$ ), induits par une variation du champ magnétique externe [07]. Les équations dites de Maxwell [04-06]:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \mu_0H} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0H, p} \quad (\text{II.16})$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, \mu_0H} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mu_0H, p} \quad (\text{II.17})$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial \mu_0H}{\partial T} \right)_{M, p} \quad (\text{II.18})$$

A partir de l'équation (II.14) il est possible de déterminer la variation d'entropie

$$\Delta S_M(T, \Delta\mu_0 H) = S_M(T, \mu_0 H) - S_M(T, 0) = \int_0^{\mu_0 H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} d\mu_0 H \quad (\text{II.19})$$

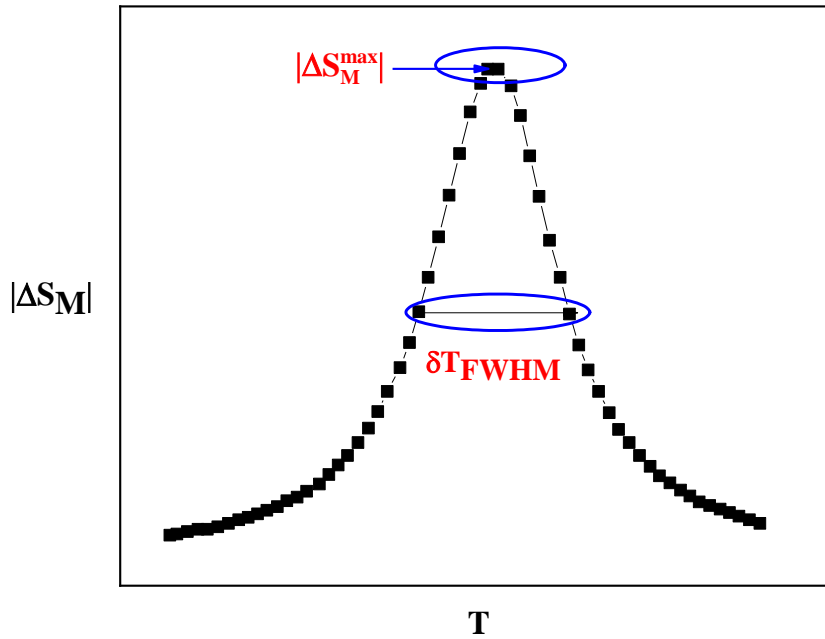
L'entropie  $S$  est une mesure du désordre d'un système, plus le désordre est important plus l'entropie est élevée. Le changement de l'entropie magnétique suivant l'équation (II.19) est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température et à la variation du champ magnétique, cet effet est maximal autour de la température ordre-désordre (température de Curie  $T_C$  dans le cas d'une transition Ferro-Paramagnétique et température de Néel  $T_N$  dans le cas d'une transition antiferro-paramagnétique). Au voisinage de cette température critique, les variations d'aimantation sont très importantes et se traduisent par de fortes évolutions de l'entropie magnétique. En plus du champ magnétique appliqué, l'effet magnétocalorique dépend aussi très sensiblement de la nature de la transition magnétique dans le matériau [08].

L'intégration numérique de ce dernier donne les valeurs de  $\Delta S_M$  en fonction de  $M_{i+1}$  et  $M_i$  étant les valeurs d'aimantation mesurées aux températures  $T_{i+1}$  et  $T_i$  à différentes valeurs de champs selon l'équation suivante [09]:

$$\Delta S_M(T, \Delta\mu_0 H) = \sum \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} d\mu_0 H \quad (\text{II.20})$$

L'efficacité des matériaux dans l'application magnétocalorique en fonction de l'évolution de l'entropie magnétique définie par un paramètre appelé puissance relative de refroidissement ( $RCP$ ), est donnée par [10,11]:

$$RCP = -\Delta S_M^{max}(T, \mu_0 H_{max}) \times \delta T_{FWHM} \quad (\text{II.21})$$



**Figure II.1:** Illustration de la méthode pour la détermination de la puissance frigorifique des matériaux par le *RCP*

Dans les matériaux à grande EMC, la transition de phase magnétique s'accompagne généralement des transitions structurales. Les méthodes indirectes dans ce cas conduisent à une estimation erronée d'EMC car les relations de Maxwell sous-jacentes aux méthodes indirectes sont applicables aux transitions du second ordre. Il en résulte souvent des valeurs surestimées [02]. C'est pourquoi il existe d'autres théories et modèles qui peuvent être utilisés pour déterminer les propriétés magnétiques.

#### II.4. THÉORIE DE LANDAU :

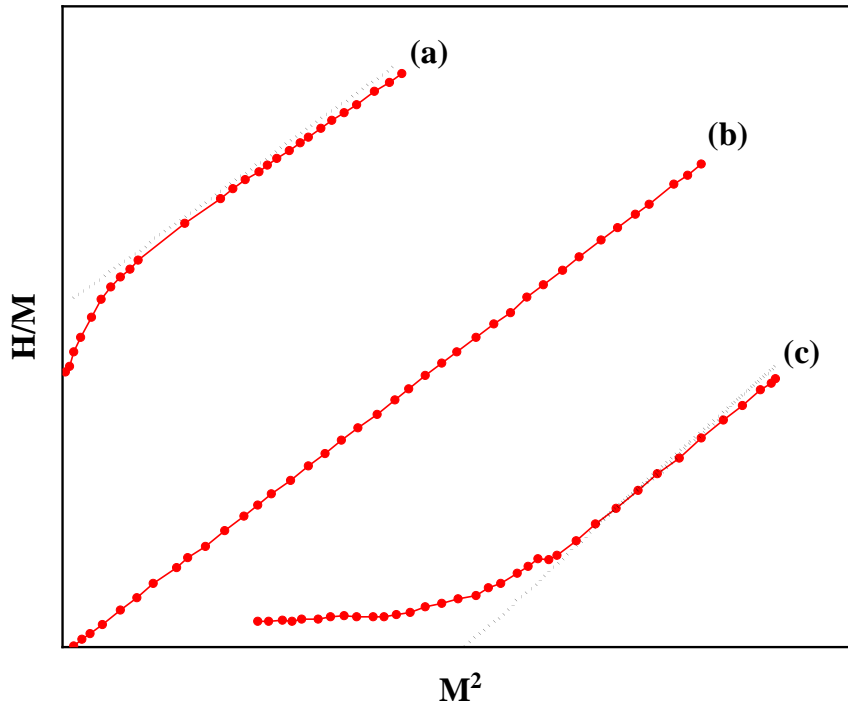
L'idée de la théorie de Landau, dans sa forme générale originale, est simplement que, parmi toutes les complexités de la mécanique statistique, on peut (par exemple la théorie des champs moyens) réduire le comportement d'un système subissant une transformation de phase à celui de quelques ordres. Paramètres régis par une fonction d'énergie libre ( $\alpha$ ) qui dépend de ces paramètres d'ordre, des températures et de la pression [12]. Selon cette théorie, Amaral et al [13,14] ont proposé un modèle avec une contribution de l'interaction magnétoélastique et électronique dans les manganites, où l'énergie libre dépend de trois coefficients  $A(T)$ ,  $B(T)$  et  $C(T)$ . Pour réduire la différence entre les résultats expérimentaux et les résultats de ce modèle [15], Hsini et al [16] ont ajouté un autre coefficient  $D(T)$ , et le développement de l'énergie libre sera du huitième ordre comme suit:

$$G(T, M) \cong G_0 + \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 + \frac{1}{6}C(T)M^6 + \frac{1}{8}D(T)M^8 \dots - \mu_0HM \quad (\text{II.22})$$

Après la minimisation de l'équation (01) ( $\partial G / \partial M = 0$ ), l'équation magnétique d'état trouvée est:

$$\frac{H}{M} = A(T) + B(T)M^2 + C(T)M^4 + D(T)M^6 \quad (\text{II.23})$$

Les paramètres  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  et  $D(T)$  représentent les coefficients de Landau que nous avons déterminé à partir de l'équation (II.23) en traçant  $\mu_0H/M$  vs  $M^2$ . Lorsque  $\mu_0H/M$  est exprimé graphiquement en fonction de  $M^2$ , la relation est linéaire dans la région où le champ est assez fort pour contrer les effets des domaines et ainsi considérer l'échantillon comme un seul domaine magnétique (condition essentielle à la théorie). La figure suivante montre les courbes typiques pour un matériau ferromagnétique [17].



**Figure II.2:** Courbes typiques pour le graphe  $H/M$  vs  $M^2$  pour un matériau ferromagnétique à (a)  $T > T_c$ , (b)  $T = T_c$ , (c)  $T < T_c$ .

Le changement d'entropie magnétique est obtenu à partir de la différenciation de la partie magnétique de l'énergie libre par rapport à la température:

$$S(T, M) = \left( \frac{\partial G(\mu_0H, T)}{\partial T} \right)_H \cong \frac{1}{2}A'(T)M^2 + \frac{1}{4}B'(T)M^4 + \frac{1}{6}C'(T)M^6 + \frac{1}{8}D'(T)M^8 \quad (\text{II.24})$$

Tel que:  $A'(T) = \frac{\partial A}{\partial T}$ ,  $B'(T) = \frac{\partial B}{\partial T}$ ,  $C'(T) = \frac{\partial C}{\partial T}$ ,  $D'(T) = \frac{\partial D}{\partial T}$

Sur la base de l'approche du groupe de renormalisation de la mise à l'échelle [18], Dong et al[19] ont rapporté que la variation d'entropie sous un champ magnétique nul n'est pas nulle.

Donc il écrit comme suit:

$$-\Delta S_M(T, \mu_0 H) = S_M(T, \mu_0 H) - S_M(T, 0) = \frac{1}{2} A'(T)(M^2 - M(0)^2) + \frac{1}{4} B'(T)(M^4 - M(0)^4) + \frac{1}{6} C'(T)(M^6 - M(0)^6) + \frac{1}{8} D'(T)(M^8 - M(0)^8) \quad (\text{II.25})$$

Le RCP est donné comme:

$$RCP = -\Delta S_M^{max}(T, \mu_0 H_{max}) \times \delta T_{FWHM} \quad (\text{II.26})$$

- **Analyse de Landau : Nature de transition et détermination de l'entropie magnétique :**

Selon le critère de Banerjee [20], pour classer les matériaux selon la transition, le paramètre  $A(T)$  et le paramètre  $B(T)$  sont utilisés. Tout d'abord, la température correspondant à un minimum de  $A(T)$  est déterminée, ce qui correspond à la susceptibilité magnétique maximale, et cette valeur représente  $T_C$ . Ensuite, le signe de  $B$  à  $T_C$  est identifié. Si  $B(T_C)$  est négatif, la transition magnétique est du premier ordre, autrement elle est du second ordre (Figure II.3).

Les paramètres  $A(T), B(T), C(T)$  peuvent être déterminés par un ajustement cubique des courbes  $\frac{H}{M} = f(M^2)$ .

## II.5. MÉTHODE DE MONTE CARLO:

La méthode de Monte Carlo est souvent utilisée dans le but d'étudier l'effet magnétocalorique et les propriétés magnétiques des matériaux magnétiques tels que : les matériaux oxydants, les matériaux intermétalliques et les matériaux spinelles. Cette méthode est basée sur l'algorithme de Metropolis qui permet d'obtenir des configurations flexibles aux statistiques de Boltzmann [21]. Le facteur de Boltzmann normalisé qui décrit le poids statistique avec lequel la configuration  $x$  apparaît à l'équilibre thermique est :

$$P(X) = \frac{1}{Z} e^{-\left(\frac{H(X)}{T}\right)} \quad (\text{II.27})$$

Où  $Z$  est la fonction de partition et  $H$  est l'énergie du système. Par contre, en physique statistique, le modèle d'Ising est le plus utilisé pour écrire l'énergie du système en raison de sa simplicité et de sa richesse. L'hamiltonien,  $H$  de ce matériau s'écrit comme suit :

Partant du modèle bien connu d'Ising, l'hamiltonien du système est donné par :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j - H \sum_i S_i \quad (\text{II.28})$$

avec  $J_{i,j}$  représente l'intégrale d'échange résultant de l'interaction coulombique entre les charges correspondantes portées par ces spins. En fait, le  $J_{i,j}$  dépend de la distance séparant les spins en interaction.  $S_i S_j$  indique respectivement le spin au site de réseau  $i$  et au site  $j$ .  $H$  est le champ magnétique [22].

L'étude des propriétés magnétiques et de l'effet magnétocalorique du système peut être obtenue à partir de l'aimantation  $M = \frac{1}{N} \langle \sum_i \sigma_i \rangle$  et de l'énergie interne d'un système donné  $E = \frac{1}{N} \langle H \rangle$ . Ces propriétés magnétiques sont définies dans ce qui suit :

La contribution magnétique à la susceptibilité est donnée par :

$$\chi = \frac{N}{K_B T} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2] \quad (\text{II.29})$$

Où  $T$  désignent la température absolue et  $K_B$  la constante de Boltzmann.

La contribution magnétique à la chaleur spécifique magnétique est donnée par :

$$C_p = \frac{\beta^2}{N} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] \quad (\text{II.30})$$

Tel que  $\beta = \frac{1}{K_B T}$

L'EMC d'un matériau magnétique est caractérisé par deux grandeurs : la variation de température adiabatique et la variation d'entropie isotherme. Ces deux propriétés peuvent être calculées à partir de l'aimantation ou de la chaleur spécifique.

L'entropie magnétique est donnée par :

$$S(T, h) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.31})$$

La variation d'entropie induite par le champ magnétique est donnée par :

$$\Delta S(T, H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{II.32})$$

## II.6. MODÈLE DE BEAN-RODBELL:

Dans les années soixante, Bean et Rodbell [23] ont proposé un modèle phénoménologique pour expliquer la nature de la transition magnétique dans le composé MnAs. D'après le modèle de Bean-Rodbell, si les interactions d'échange dépendent fortement des distances interatomiques, la température de Curie dépend du volume. En effet, ce modèle associe les changements de la structure cristalline aux effets magnéto-élastiques importants qui caractérisent la transition magnétique. Par conséquent, les interactions d'échange sont sensiblement modifiées par la variation des distances interatomiques. C'est généralement le cas des matériaux qui présentent des transitions de premier ordre [24].  $T_C$  peut alors s'écrire sous la forme :

$$T_C = T_0(1 + \beta(V - V_0)/V_0) \quad (\text{II.33})$$

$T_0$  est la température de Curie en absence de déformation,  $V_0$  est le volume en absence d'interaction d'échange et enfin  $\beta$  est la pente de dépendance de  $T_C$  au volume .  $\beta$  peut être exprimé comme:

$$\beta = \frac{d\left(\frac{T_C}{T_0}\right)}{d\left(\frac{V}{V_0}\right)} \quad (\text{II.34})$$

L'énergie libre de Gibbs par unité de volume peut être exprimée en termes d'interactions d'échange, d'effet Zeeman, de distorsion et d'effet de pression [23], sous la forme suivante :

$$G = G_{Zeeman} + G_{elastic} + G_{press} + G_{entropy} - G_{exch} \quad (\text{II.35})$$

Les cinq termes sont donnés par les relations ci-après:

$$G_{exch} = -\frac{3}{2}\left(\frac{J}{J+1}\right)NK_B T_C \sigma^2 \quad (\text{II.36})$$

$$G_{Zeeman} = -\mu_0 H g \mu_B J N \sigma \quad (\text{II.37})$$

$$G_{elastic} = \frac{1}{2K} w^2 \quad (\text{II.38})$$

$$G_{press} = Pw \quad (\text{II.39})$$

$$G_{entropy} = -TS \quad (\text{II.40})$$

Sans pression extérieure, l'énergie libre de Gibbs d'un système ferromagnétique est donnée par:

$$G = \frac{3}{2}\left(\frac{J}{J+1}\right)NK_B T_C \sigma^2 - \mu_0 H g \mu_B J N \sigma + \frac{1}{2K} w^2 - TS \quad (\text{II.41})$$

Dans cette équation,  $J$  est le moment cinétique total des ions dans le réseau,  $N$  est le nombre d'ions magnétiques par unité de volume,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $\sigma = M/g\mu_B J N$  est l'aimantation normalisée à la température absolue,  $g$  est le facteur de Landé,  $\mu_0 H$  est le champ magnétique externe,  $K$  est la compressibilité (inverse du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ )), et  $S$  est l'entropie magnétique.

En utilisant les deux équations précédentes (l'équation. (II.33) et (II.41)), et en minimisant l'énergie libre par rapport au volume, l'expression  $w$  qui présente le changement de volume sous l'influence de l'aimantation et du changement de pression peut être déduit :

$$w = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} NK_B K T_0 \beta \sigma^2 \quad (\text{II.42})$$

Par insertion de (II.42) dans l'équation (II.41) et après en minimisant  $G$  par rapport à  $w$  (à  $P = 0$ ), on retrouve l'équation d'état magnétique qui décrit l'évolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique comme dans l'article de Zach et ses collaborateurs [25]:

$$\sigma = B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{1}{2J}y\right) \quad (\text{II.43})$$

Tel que:

$$y = \frac{1}{T} \left[ 3T_0 \left(\frac{J}{J+1}\right) \sigma + \left(\frac{g\mu_B J}{K_B}\right) \mu_0 H + \frac{9}{5} \left(\frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4}\right) T_0 \eta \sigma^3 - 3 \left(\frac{J\beta PK}{J+1}\right) T_0 \sigma \right] \quad (\text{II.44})$$

Ici  $B_J$  est la fonction de Brillouin. Le dernier terme de l'argument de la fonction de Brillouin provient de la déformation élastique. Le paramètre  $\eta$  contrôle l'ordre des transitions de phase magnétique et est donné par:

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)^2]}{[(2J+1)^4 - 1]} N K_B K T_0 \beta^2 \quad (\text{II.45})$$

Dans la **Figure II.3**, nous avons tracé l'aimantation relative  $\sigma$  à champ et à pression nulle pour différentes valeurs de  $\eta$ . D'après les courbes tracées on peut distinguer facilement la nature de la transition selon la valeur de  $\eta$ . Pour  $\eta < 1$ , l'aimantation évolue lentement avec la température même au voisinage de la transition magnétique. Il s'agit donc d'une transition du second ordre. Pour des valeurs de  $\eta > 1$ , l'aimantation chute brusquement à la température de Curie donnant lieu à une discontinuité de  $M(T)$ , alors la transition de phase magnétique du première ordre se produit [24].

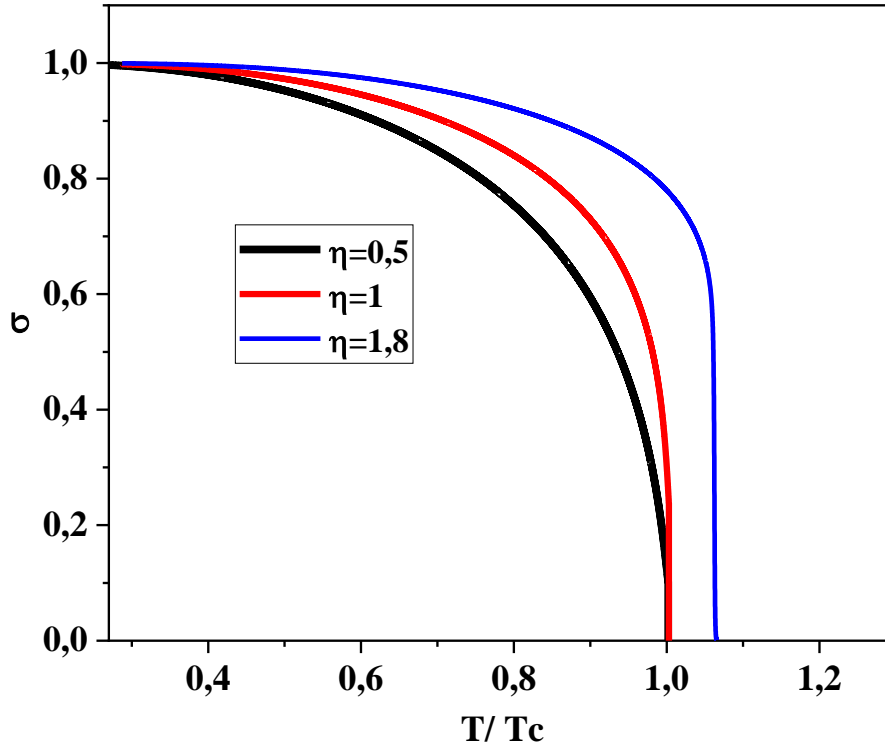


Figure II.3: Effet du paramètre d'ordre  $\eta$  sur la nature de la transition.

L'entropie magnétique peut être calculé à partir des valeurs de l'équation (II.44) on se basant sur la relation de Smart [26] donnée par :

$$S_M = R \left[ \ln(Z) + T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right] \quad (\text{II.46})$$

où  $R$  est la constante universelle des gaz et  $Z = \sinh[(2J + 1)y/2J] / \sinh[y/2J]$ .

Après le calcul de l'entropie magnétique, les changements d'entropie magnétique isotherme,  $\Delta S_M$ , qui se produisent pour les changements dans le champ magnétique externe, peuvent être directement déterminés par la relation suivante:

$$\Delta S_M = (S_M)_f - (S_M)_i \quad (\text{II.47})$$

- **Théorie du champ moyen moléculaire et modèle de Bean-Rodbell:**

Une approche simplifiée pour décrire l'ordre ferromagnétique dans un matériau magnétique donné a été proposée par Weiss, en 1907. Ce concept de champ moléculaire suppose l'interaction magnétique entre les moments magnétiques comme équivalente à l'existence d'un champ d'interaction/échange interne supplémentaire qui est une fonction de l'aimantation globale  $M$ :

$$H_{total} = H_{external} + H_{exchange} \text{ and } H_{exchange} = \lambda M \quad (\text{II.48})$$

Où  $\lambda$  est le paramètre d'échange de champ moyen.

Sur la base du modèle de champ moyen moléculaire, les valeurs d'aimantation peuvent être calculées en fonction du champ appliqué  $H$ , de la température  $T$  et du champ moyen d'échange  $H_{exch}$  comme [27] :

$$M(T, H) = f\left(\frac{H+H_{exch}}{T}\right) = f\left[\frac{H+\lambda M}{T}\right] \quad (\text{II.49})$$

Où  $f$  est la fonction générale qui s'applique dans le système paramagnétique (par exemple la fonction de Brillouin).

$$M = M_0 B_J(x) \quad (\text{II.50})$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (\text{II.51})$$

Tel que:

$$x = \frac{Jg\mu_B}{K_B} \left(\frac{H+H_{exch}}{T}\right) \quad (\text{II.52})$$

A partir d'une approximation linéaire de la susceptibilité (loi de Curie) :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B T_C} = \frac{N\mu_{eff}^2}{3K_B T_C} \quad (\text{II.53})$$

où  $\mu_{eff}$  est le moment magnétique effectif :  $\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2}\mu_B$ .

Nous définissons la température de Curie  $T_C$  comme la température où se produit la transition ferromagnétique à paramagnétique, et il y a une divergence dans la susceptibilité :

$$\chi = \frac{C}{T-T_C'} \text{ Avec } C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B} \text{ et } T_C = C\lambda \quad (\text{II.54})$$

Le paramètre d'échange peut être estimé à partir de la relation suivante, du moment que  $N$  et  $J$  sont connus.

$$\lambda = \frac{3K_B T_C}{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2} \quad (\text{II.55})$$

Les valeurs typiques de  $\lambda$  correspondent à des champs moléculaires de l'ordre de centaines de Tesla.

Dans le modèle de champ moléculaire, la relation entre l'entropie magnétique et l'équation d'état magnétique est simplement définie. Considérons que l'équation d'état magnétique est une fonction  $f$  généralisée, et donc  $M = f[(H + \lambda(M, T)M)/T]$ . On peut alors intégrer la relation d'entropie magnétique :

$$S_M = \int f^{-1}(M) dM \quad (\text{II.56})$$

Donc pour calculer le changement d'entropie entre deux valeurs de champ distinctes  $H_1$  et  $H_2$  :

$$-\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{M|H_1}^{M|H_2} f^{-1}(M) dM \quad (\text{II.57})$$

Où  $f^{-1}(M)$  est simplement l'argument de la fonction d'état pour une valeur d'aimantation donnée :

$$f^{-1}(M) = \frac{H+\lambda(M,T)M}{T} \quad (\text{II.58})$$

On peut généraliser le résultat précédent en considérant une dépendance explicite du champ d'échange en température. Nous réécrivons l'équation précédente comme

$$f^{-1}(M) = \frac{H}{T} + \frac{\lambda(M,T)M}{T} \rightarrow H = Tf^{-1}(M) - \lambda(M,T) \quad (\text{II.59})$$

En utilisant la relation de Maxwell (II.18), la variation d'entropie peut être estimée par:

$$\Delta S_{H_1 \rightarrow H_2} = - \int_{MH_1}^{MH_2} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right) dM (M,T) \quad (\text{II.60})$$

Donc:

$$\Delta S_{H_1 \rightarrow H_2} = - \int_{MH_1}^{MH_2} \left( f^{-1}(M) - \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_M M \right) dM \quad (\text{II.61})$$

## II.7. MODÈLE DE HAMAD :

Selon le modèle phénoménologique de Hamad [28], la variation de l'aimantation en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué est modélisée par la relation suivante:

$$M = \left( \frac{M_i - M_f}{2} \right) \tanh(A(T_c - T)) + BT + C \quad (\text{II.62})$$

Sachant que  $M_i$ ,  $M_f$  représentent respectivement la valeur initiale et la valeur finale de l'aimantation à la transition Ferromagnétique-Paramagnétique (FM-PM).  $T_c$  est la température de Curie à laquelle  $(dM/dT)$  indique un minimum.

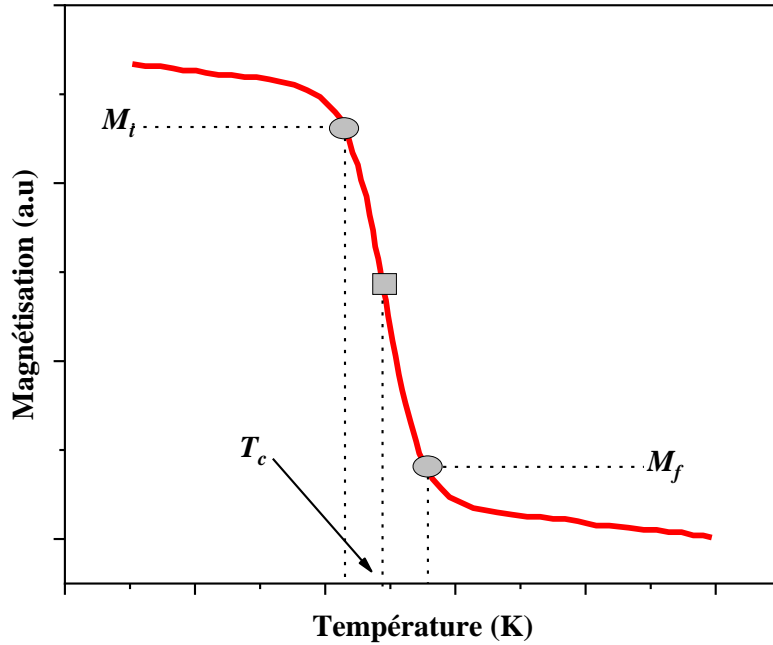


Figure II.4: Dépendance de l'aimantation en fonction de la température est décrite par l'équation (II.62).

La variation d'entropie magnétique sous une variation de champ magnétique peut être calculée par l'équation (II.63), et le maximum de cette variation obtenu à  $T = T_C$  peut être calculé par l'équation (II.64):

$$\Delta S_M = \left( -A \left( \frac{M_i - M_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T) + B) \right) H_{max} \quad (\text{II.63})$$

Le maximum de la variation d'entropie obtenu à  $T=T_C$ , et sa valeur est évaluée par:

$$\Delta S_{max} = H_{max} \left( -A \left( \frac{M_i - M_f}{2} \right) + B \right) \quad (\text{II.64})$$

La pleine largeur à mi-maximum  $\delta T_{FWHM}$  peut être évaluée par l'équation suivante:

$$\delta T_{FWHM} = \frac{2}{A} \operatorname{cosh}^{-1} \left( \sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}} \right) \quad (\text{II.65})$$

La puissance relative de refroidissement  $RCP$  peut être évaluée par l'équation suivante:

$$\begin{aligned} RCP &= -\Delta S_M(T, H_{max}) \times \delta T_{FWHM} \\ &= \left( M_i - M_f - 2 \frac{B}{A} \right) H_{max} \times \operatorname{cosh}^{-1} \left( \sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.66})$$

Les valeurs de changement de capacité thermique sont données par:

$$\Delta C_{p,H} = -TA^2(M_i - M_f) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) \tanh(A(T_C - T)) H_{max} \quad (\text{II.67})$$

### II.7.1. Analyse de mise à l'échelle de la courbe universelle:

Ces dernières années, une courbe phénoménologique universelle pour la dépendance à la température de  $\Delta S_M$  mesurée à différents champs a été proposée par Franco et al. [29]. Selon ce modèle, dans le cas d'une transition de phase du second ordre, toutes les courbes des courbes  $\Delta S_M(T)$  sont normalisées avec leur changement d'entropie de pic respectif  $\Delta S_M^{max}$ , comme  $\Delta S' = \Delta S_M(T) / \Delta S_M^{max}$ . Pour l'axe de température, il doit être remis à l'échelle d'une manière différente en dessous et au-dessus de  $T_C$ , selon ce qui suit:

$$\theta = \begin{cases} \frac{T - T_C}{T_{r1} - T_C}, & T \leq T_C \\ \frac{T_C - T}{T_{r2} - T_C}, & T > T_C \end{cases} \quad (\text{II.68})$$

$\theta$  représente la température remise à l'échelle,  $T_{r1}$  et  $T_{r2}$  sont la température des deux points de référence correspondant à  $\Delta S_M(T_{r1,2}) = \Delta S_M^{max} / 2$ . La courbe universelle peut être bien ajustée par une fonction de Lorentz.

$$\Delta S' = \frac{a}{b+(\theta-c)^2} \quad (\text{II.69})$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des paramètres libres.

## II.8. DÉTERMINATION DE L'AIMANTATION SPONTANÉE PAR CHANGEMENT D'ENTROPIE MAGNÉTIQUE:

L'aimantation spontanée est l'apparition d'un état de spin ordonné (aimantation) à champ magnétique appliqué nul dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique en dessous d'un point critique appelé température de Curie ou  $T_C$ .

Un résultat global donné à partir d'une théorie du champ moyen révèle que la dépendance de l'entropie magnétique sur l'aimantation spontanée peut être exprimée comme [30]:

$$S(\sigma) = -NK_B \left[ \ln(2j+1) - \ln \left( \frac{\sinh\left(\frac{2j+1}{2j}B_j^{-1}(\sigma)\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2j}B_j^{-1}(\sigma)\right)} \right) + B_j^{-1}(\sigma)\sigma \right] \quad (\text{II.70})$$

Où:  $\sigma = \frac{M}{g\mu_B J N}$ ,  $M$  est l'aimantation,  $N$  est le nombre de spins,  $J$  est la valeur du spin,  $K_B$  is est la constante de Boltzmann, et  $B_j$  est la fonction de Brillouin pour une valeur  $J$  donnée. Pour une petite aimantation  $M$  [31], Equation. II.56 peut être réalisée en utilisant une expansion de puissance, et l'entropie magnétique  $S_M$  est proportionnelle à  $\sigma^2(M^2)$ .

$$-S(\sigma) = \frac{3j}{2j+1} NK_B \sigma^2 + O(\sigma^2) \quad (\text{II.71})$$

De plus, A  $T < T_C$  le matériau a une aimantation spontanée et par conséquent l'état  $\sigma = 0$  n'est jamais atteint. Explicitement, et en ne pensant qu'au terme initial du développement de l'Equation. (II.70), cela correspond à [32]:

$$-S(\sigma) = \frac{3j}{2j+1} NK_B (\sigma^2 - \sigma_{spont}^2) \quad (\text{II.72})$$

## CONCLUSION:

Nous avons présenté, au cours de ce chapitre, les différentes méthodes peuvent utilisées pour déterminer les propriétés magnétocaloriques. Dans ce travail nous utilisons le modèle de Bean et Rodbell proposé par Bean et Rodbell pour décrire la transition de phase magnétique du premier ordre, la théorie computationnelle de base de Landau qui fournit une image simple de nombreuses transitions de phase structurales en termes de relativement peu de constantes phénoménologiques. Le modèle de Hamad, qui a été largement utilisé ces dernières années pour étudier les propriétés magnétocaloriques d'un système magnétique, et qui avait

précédemment montré son efficacité, pour de faibles champs magnétiques appliqués. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

## RÉFÉRENCES

- [01] Kedous-Lebouc, A., & Fruchart, D. «Matériaux à effets magnétocaloriques géant autour de la température ambiante et applications potentielles pour la réfrigération». In : *3e Concordat GENELEC*. 2011.
- [02] Aliev, A. M. «Direct magnetocaloric effect measurement technique in alternating magnetic fields». *arXiv preprint arXiv:1409.6898*, 2014.
- [03] El Maalam, K. «Propriétés magnétocaloriques des matériaux composites (La<sub>0.7-x</sub>Nd<sub>x</sub>)Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/CuO: De l'élaboration à l'application de la réfrigération magnétique». 2016.
- [04] Swalin, R. A. «Thermodynamics of solids John Wiley and Sons». *New York*, 1962.
- [05] Bazarov, Ivan Pavlovič. Thermodynamik. Dt. Verlag d. Wiss., 1964.
- [06] Vonsovskiï, S. V. «Magnetism». *J. Wiley*, 1974.
- [07] Lee, J. S. « Evaluation of the magnetocaloric effect from magnetization and heat capacity data». *physica status solidi (b)*, 2004, vol. 241, no 7, p. 1765-1768
- [08] Khadechi-haj khelifa, S. «Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures isotopes de Mn (Fe, Co) P». 2016. *Thèse de doctorat*. Université Grenoble Alpes (ComUE).
- [09] Noumi, M., Marouani, Y., Dhahri, R., Dhahri, E., & al. «Theoretical and experimental studies of the magnetocaloric effect on lacunar compounds». *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 866, p. 157541.
- [10] Gschneidner JR, K. A. & Pecharsky, V.K. «Magnetocaloric materials». *Annual Review of Materials Science*, 2000, vol. 30, no 1, p. 387-429.
- [11] Tishin, A. M., & Spichkin, Y. I. «The magnetocaloric effect and its applications». *CRC Press*, 2016.
- [12] Krumhansl, J. A. «Landau models for structural phase transitions: Are soft modes needed? ». *Solid state communications*, 1992, vol. 84, no 1-2, p. 251-254.
- [13] Amaral, J. S., Reis, M. S., Amaral, V. S., & al. « Magnetocaloric effect in Er-and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites ». *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2005, vol. 290, p. 686-689.
- [14] Amaral, V. S. & Amaral, J. S. « Magnetoelastic coupling influence on the magnetocaloric effect in ferromagnetic materials ». *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2004, vol. 272, p. 2104-2105.

- [15] Bourouina, M., Krichene, A., Boudjada, N. Chniba, & al. « Structural, magnetic and magnetocaloric properties of nanostructured  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganite synthesized by mechanical alloying ». *Ceramics International*, vol. 43, no 11, p. 8139-8145, 2017.
- [16] Hsini, M., Hcini, S., & Zemni, S. «Magnetocaloric effect simulation by Landau theory and mean-field approximation in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ». *The European Physical Journal Plus*, vol. 134, no 12, p. 588. (2019).
- [17] Giguère, A. « Transitions de phase magnétiques du premier ordre, métamagnétisme et effet magnétocalorique dans des alliages intermétalliques choisis ». 1998. *Thèse de doctorat*. Université du Québec à Trois-Rivières.
- [18] Cardy, J. « *Scaling and renormalization in statistical physics* ». Cambridge university press, vol. 5, 1996
- [19] Dong, Q. Y., Zhang, H. W., Shen, J. L., Sun, J. R., & Shen, B. G. « Field dependence of the magnetic entropy change in typical materials with a second-order phase transition ». *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2007, vol. 319, no 1-2, p. 56-59.
- [20] Banerjee, B. K. « On a generalised approach to first and second order magnetic transitions ». *Physics letters*, 1964, vol. 12, p. 16-17.
- [21] Ferrenberg, A. M., & Swendsen, R. H. «New Monte Carlo technique for studying phase transitions ». *Physical review letters*, 1988, vol. 61, no 23, p. 2635.
- [22] Kadim, G., Masrour, R., & Jabar, A. «Large magnetocaloric effect, magnetic and electronic properties in  $\text{Ho}_3\text{Pd}_2$  compound: Ab initio calculations and Monte Carlo simulations ». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 499, p. 166263.
- [23] Bean, C. P., & Rodbell, D. S. «Magnetic disorder as a first-order phase transformation ». *Physical Review*, 1962, vol. 126, no 1, p. 104.
- [24] Balli, M. «Étude structurale et magnétique en vue de la mise en oeuvre de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique géant ». 2007. *Thèse de doctorat*. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- [25] Zach, R., Guillot, M., & Toboła, J. «Semi-quantitative analysis of magnetic phase transitions in the  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  series of compounds ». *Journal of applied physics*, 1998, vol. 83, no 11, p. 7237-7239.
- [26] Smart, J. S. « Magnetic structure transitions ». *Physical Review*, 1953, vol. 90, no 1, p. 55.
- [27] Amaral, J. S., Das, S., & Amaral, V. S. «The mean-field theory in the study of ferromagnets and the magnetocaloric effect ». *Thermodynamics: Systems in Equilibrium and Non-Equilibrium*, 2011, vol. 173.

- [28] Hamad, M. A. « Prediction of thermomagnetic properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ». *Phase Transitions*, 2012, vol. 85, no 1-2, p. 106-112.
- [29] Franco, V., Blázquez, J. S., & Conde, A. «Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change». *Applied physics letters*, 2006, vol. 89, no 22, p. 222512.
- [30] SMART, James Samuel. *Effective field theories of magnetism*. Saunders, 1966.
- [31] Tishin, A. M., & Spichkin, Y. I. «The magnetocaloric effect and its applications», 475. 2003.
- [32] Kallel, S., Kallel, N., Peña, O., & Oumezzine, M. «Determination of the spontaneous magnetization by analysis of the magnetic entropy change in  $\text{La}_{0.40}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.70}\text{Cr}_{0.30}\text{O}_3$ ». *Journal of alloys and compounds*, 2010, vol. 504, no 1, p. 12-15.

## **Partie 2**

# **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

### INTRODUCTION :

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié les propriétés magnétocaloriques de différents matériaux magnétiques, à savoir :  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ ,  $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.23}\text{Rb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

Dans cette deuxième partie de la thèse les résultats obtenus pour les nouveaux matériaux et leurs analyse sont présentent selon trois chapitres :

- ✚ *L'effet du champ magnétique sur les propriétés magnétocaloriques du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$*
- ✚ *L'aimantation spontanée et l'effet magnétocalorique du  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.2 ; 0.25 ; 0.3$ )*
- ✚ *Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$*

## **CHAPITRE III**

**L'effet du champ magnétique sur les propriétés  
magnétocaloriques du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$**

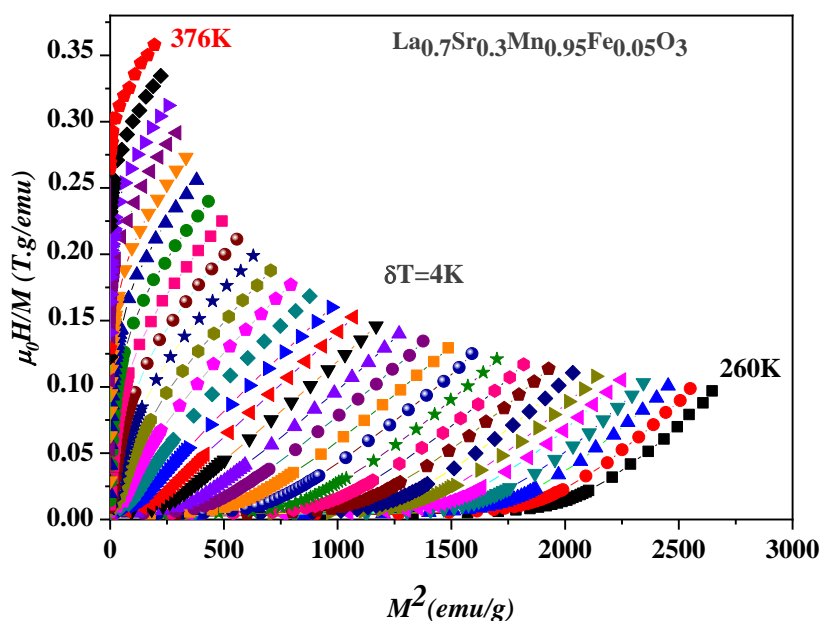
### **III.1. INTRODUCTION :**

De nombreux travaux expérimentaux basés sur le matériau La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, et qui s'intéressent à l'étude des propriétés magnéto-caloriques par des dopants divalents et des métaux de transition ont été réalisés. Plus récemment, Dhahri et ses collaborateurs [1] ont étudié la synthèse expérimentale du La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> en utilisant la technique de réaction à l'état solide. Ils ont rapporté que le dopage de 5% du Fe sur les sites du Mn dans le La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> peut conduire à une transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique avec l'augmentation de la température. Ici, il a été observé une température de Curie de 310K. Plusieurs méthodes théoriques sont utilisées pour étudier l'effet magnéto-calorique tel que des approches phénoménologiques et statistiques. Ces méthodes sont basées fondamentalement sur la dépendance à la température des données d'aimantation ( $M(T)$ ) [2-4]. Cependant, les résultats dépendent essentiellement du choix de la méthode utilisée, de l'intervalle de la température et de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Étant motivés par ces récentes études expérimentales réalisées sur l'effet magnéto-calorique, nous nous sommes intéressés au matériau La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> en utilisant différentes méthodes théoriques, à savoir, la théorie de Landau et des modèles phénoménologiques tels que ceux de Hamad, Franco et al et les relations de Maxwell. Notre objectif est de simuler la dépendance de l'aimantation au changement de la température et, par conséquent, pour déterminer les propriétés magnéto-caloriques, y compris le changement de l'entropie magnétique, le changement de la capacité calorifique et de la puissance de refroidissement relative, et ceci pour les champs magnétiques appliqués faibles et élevés.

### III.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION :

Pour identifier la nature de la transition de phase magnétique de  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ , les valeurs d'aimantation isotherme sont rassemblées près de  $T_C$ . La **Figure III.1** représente les tracés d'Arrot ( $\mu_0 H/M$  vs  $M^2$ ). Toutes les courbes tracées illustrent des pentes positives, indiquant une transition magnétique du second ordre de  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ . Les diagrammes d'Arrott sont également conçus pour déterminer les coefficients de Landau à l'aide d'une série d'ajustements cubiques qui ont été appliqués aux parcelles.



**Figure III.1.** Courbes d'Arrot (ajustements cubiques) de  $\mu_0 H/M$  vs.  $M^2$  [1]

La dépendance en température des coefficients de Landau  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  and  $D(T)$  obtenus pour le composé  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  est montrée dans la **Figure III.2**. Les résultats ont montré que le coefficient  $A$  passe des valeurs négatives aux valeurs positives. La valeur de la température caractéristique  $T_C$  correspondant à la valeur positive minimale, sachant que le signe du coefficient  $B$  en ce point est obtenu. Selon le critère de Banerjee [5], le système étudié  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  possède une transition FM-PM du second ordre. Pour les autres coefficients, lorsque  $T > T_C$ ,  $C(T)$  diminue et  $D(T)$  augmente.

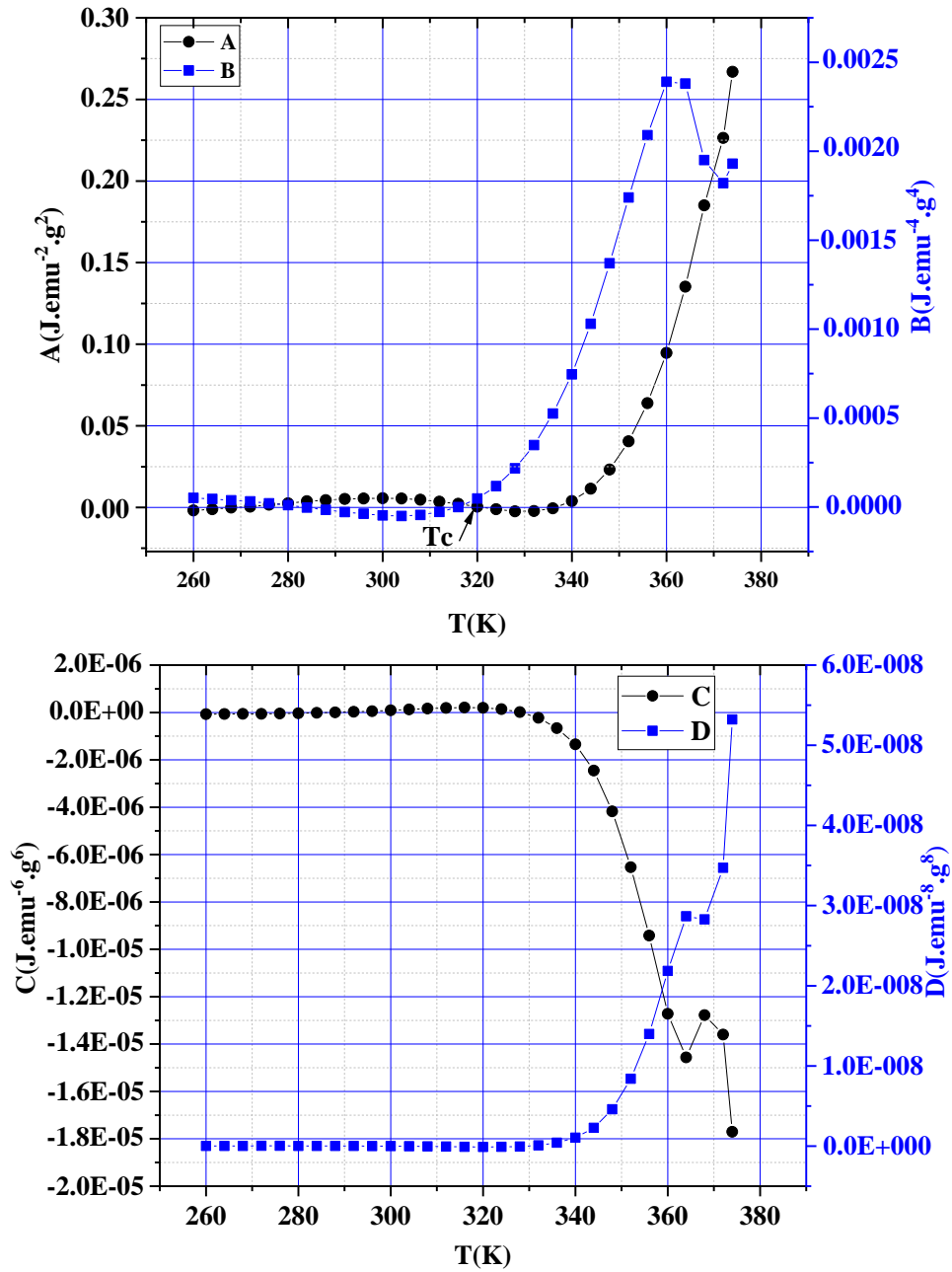
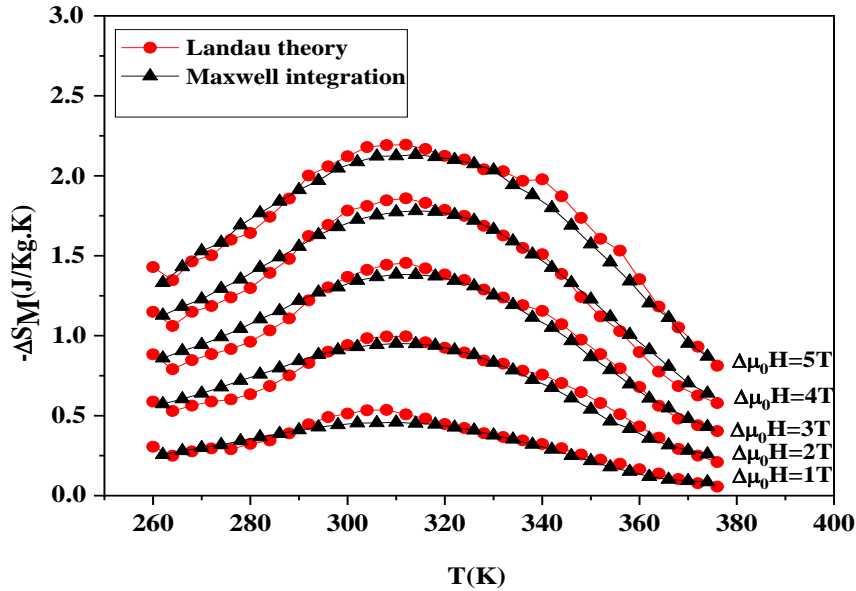


Figure III.2. Variation des coefficients de Landau  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  et  $D(T)$  en fonction de la température.

La variation de l'entropie  $-\Delta S_M(T, \mu_0 H)$  sous différentes valeurs du champ magnétique élevé est estimée. La variation de l'entropie en fonction de la température pour les différentes valeurs du champ magnétique ( $1T, 2T, 3T, 4T, 5T$ ) est illustrée dans la **Figure III.3** et comparée à nos valeurs estimées à partir des données expérimentales [1] en utilisant la relation de Maxwell. Nous avons trouvé que nos résultats obtenus par la théorie de Landau sont en bon accord qualitatif et quantitatif avec les données expérimentales [1]. Le **Tableau III.1** résume les propriétés magnétocaloriques du matériau  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , obtenues à partir de la théorie de Landau et de la relation de Maxwell pour plusieurs champs magnétiques ( $1$  à  $5T$ ). En comparant aux résultats des propriétés magnétocaloriques à d'autres matériaux candidats présentés dans le **Tableau III.2**, le  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  s'avère être un meilleur matériau pour les applications de réfrigération magnétique à température ambiante.



**Figure III.3.**  $-\Delta S_M(T, \mu_0 H)$  en fonction de la température sous champ magnétique appliqué. Les symboles rouges sont des résultats modélisés à l'aide de l'équation (II.25) et les symboles noirs représentent les résultats obtenus par intégration numérique à partir des données expérimentales [1].

La dépendance du champ magnétique du  $|\Delta S_M^{max}|$  peut être exprimé comme une loi de puissance du champ magnétique donnée par [6].

$$|\Delta S_M^{max}| \approx a(\mu_0 H)^n \quad (\text{III.1})$$

Où  $a$  est une constante et l'exposant  $n$  dépend de l'état magnétique de l'échantillon [7].

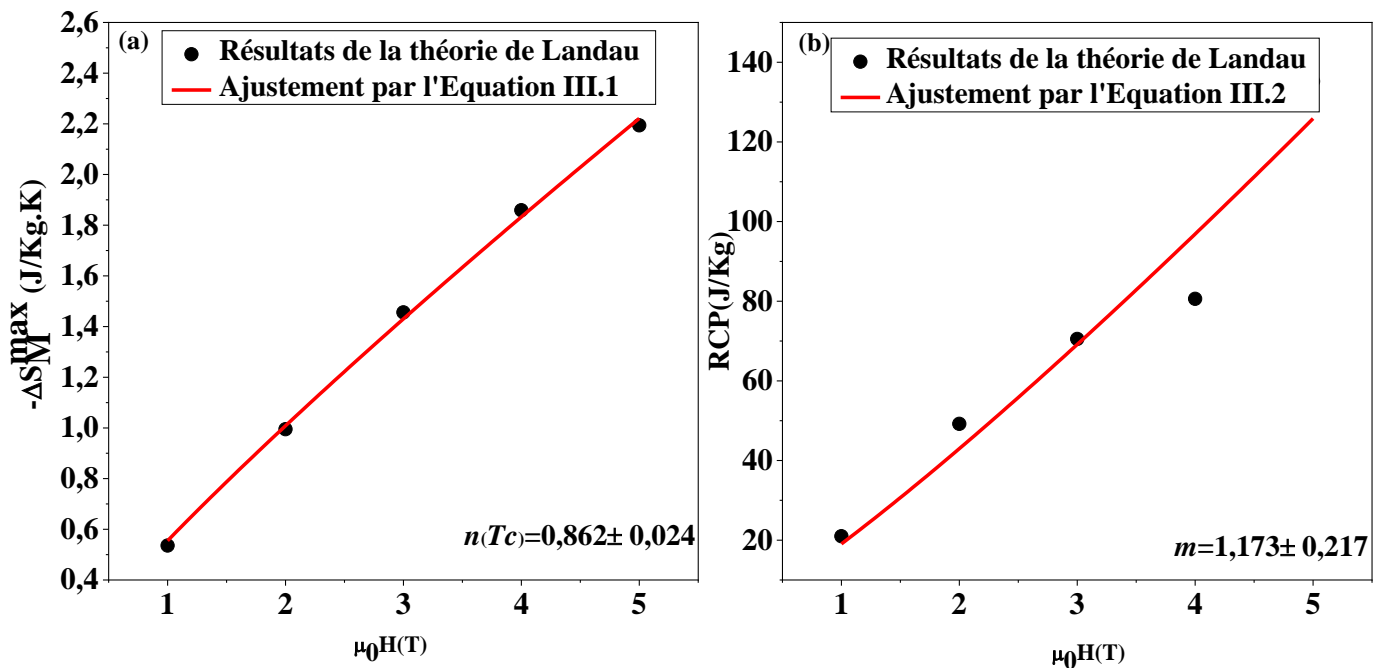
Nous avons déterminé ces deux paramètres en ajustant l'équation (III.1) à nos résultats obtenus par la théorie de Landau. Le comportement correspondant est illustré sur la **Figure III.4b** et les valeurs des constantes  $a$  et  $n$  sont respectivement de 0.555 et 0.862 à  $T_C$ . De même, la dépendance de  $\Delta S_M^{max}$  aux champs magnétiques, le  $RCP$  peut suivre également la même nature de loi de puissance avec le champ magnétique, donnée par l'équation (III.2) [8].

$$RCP \approx b(\mu_0 H)^m \quad (III.2)$$

Où  $b$  et  $m$  sont des paramètres constants.

La **Figure III.4b** illustre la variation du  $RCP$  en fonction du champ magnétique  $\mu_0 H$  sur la base de l'ajustement de nos résultats de la théorie de Landau en utilisant l'équation (III.2). Ainsi, nos valeurs de ces deux paramètres, obtenues à travers notre ajustement sont données par :

$$b = 19.07 \text{ et } m = 1.173.$$



**Figure III.4.** (a) Variation de l'entropie magnétique  $|\Delta S_M^{Max}|$  en fonction du champ magnétique.  $\mu_0 H(T)$ ; (b)  $RCP$  en fonction de  $\mu_0 H(T)$  pour  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ .

**Chapitre III L'effet du champ magnétique sur les propriétés magnétocaloriques du  
 $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$**

**Tableau III.1.** Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  obtenues à partir de la théorie de Landau et de la relation de Maxwell.

Méthode	$\Delta\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ (J.Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\delta T_{FWHM}$ (K)	RCP (J.Kg <sup>-1</sup> )	Ref
Théorie de Landau	1	0.536	39.176	20.991	Notre calcul
	2	0.995	49.417	49.205	
	3	1.456	53.250	77.517	
	4	1.859	54.391	80.607	
	5	2.194	61.617	135.218	
Relation de Maxwell	1	0.45813	52.285	23.953	Notre calcul
	2	0.95116	52.699	50.125	
	3	1.3839	54.359	75.227	
	4	1.7807	56.849	101.231	
	5	2.132	63.903	136.241	
	5	2.13	-	127.9	[1] <sup>(a)</sup>

(a) Obtenu à partir des données expérimentales.

**Tableau III. 2.** Valeurs estimées des propriétés magnétocaloriques pour  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  par la théorie de Landau, comparées à celles d'autres composés.

Matériau	$\Delta\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ (J.Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	RCP(J.Kg <sup>-1</sup> )	Ref
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$	5	2.194	135.218	Notre calcul
$Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	5	1.65	41.41	[9]
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$	2	0.995	49.205	Notre calcul
$Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	2.5	2.3	34.5	[10]
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	2	1.27	29	[11]

En comparant aux résultats rapportés dans la référence [1], nous avons montré dans cette étape que nos résultats obtenus par la théorie de Landau donnent une bonne prédiction des propriétés magnétocaloriques du  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  pour un champ magnétique appliqué élevé. Par conséquent, il est intéressant maintenant d'examiner et d'évaluer ces propriétés pour un faible champ magnétique appliqué en utilisant le modèle phénoménologique de Hamad [12].

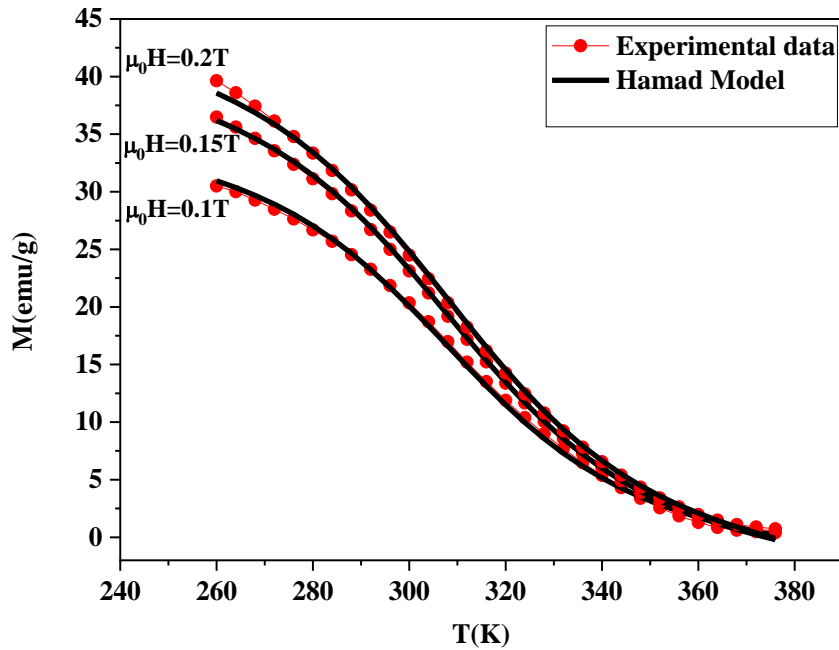
Cependant, les résultats pour les faibles champs magnétiques ne sont pas disponibles, pour cela, nous avons utilisé, en plus, la relation de Maxwell pour consolider nos résultats finaux.

Tout d'abord, à partir des données expérimentales pour de faibles champs magnétiques, nous avons extrait les paramètres mentionnés précédemment ( $M_i, M_f, T_C, B, S_c$ ) et les valeurs obtenues sont données dans le **Tableau III.3**. En utilisant ces paramètres et en appliquant l'équation (II.40), nous calculons la dépendance en température de l'aimantation pour  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  à plusieurs valeurs du champ magnétique appliqué, comme le montre la **Figure III.5**. L'aimantation obtenue est en bon accord avec les données expérimentales. Les courbes  $M(T)$  montrent que l'échantillon  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  possède une transition magnétique de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique à  $T_C$  proche de la température ambiante.

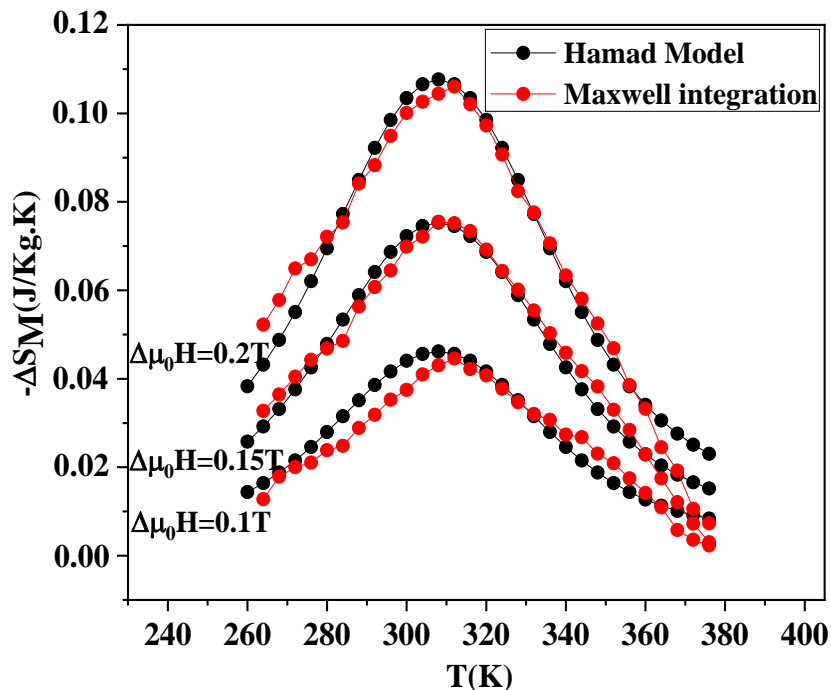
**Tableau III.3.** Paramètres du modèle Hamad pour  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  à de faibles valeurs de champ magnétique appliqué.

$\mu_0 H(T)$	$M_i \left( \frac{emu}{g} \right)$	$M_f \left( \frac{emu}{g} \right)$	$T_C(K)$	$B \left( \frac{emu}{g \cdot K} \right)$	$S_c \left( \frac{emu}{g \cdot K} \right)$
0.1	30.16	3.04	308	-0.05	-0.44
0.15	35.51	3.1	308	-0.06	-0.502
0.2	37.68	3.68	308	-0.068	-0.526

Nous avons déterminé la dépendance des changements d'entropie magnétique avec la température en utilisant à la fois la relation de Maxwell et le modèle phénoménologique de Hamad à différents champs magnétiques faibles : (0.1, 0.15, 0.2) T, pour  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  comme il est illustré dans la **Figure III.6**. Nous pouvons voir que l'entropie magnétique augmente et atteint le maximum près de la température ambiante pour les deux méthodes utilisées.



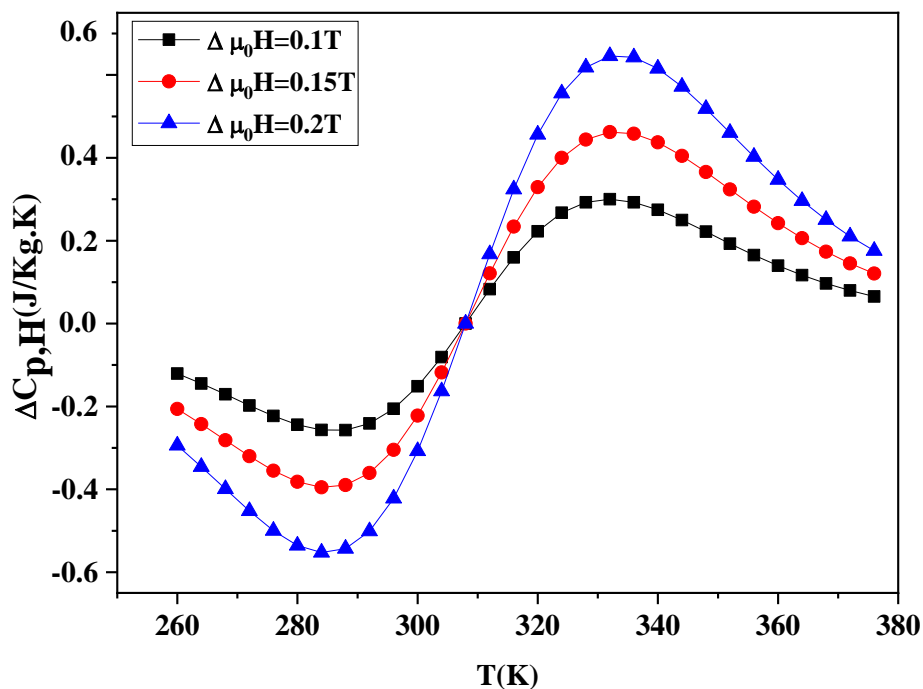
**Figure III.5.** Aimantation en fonction de la température sous faible champ magnétique. Les lignes rouges sont les résultats modélisés et les symboles correspondent aux données expérimentales.



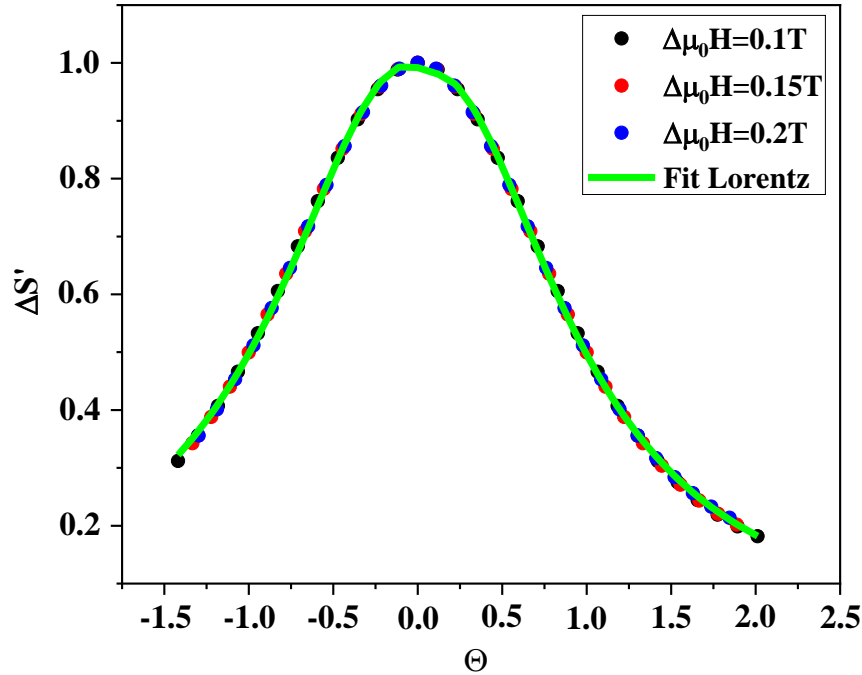
**Figure III.6.** Changements d'entropie magnétique  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  en fonction de la température sous un champ magnétique faible. Les symboles rouges représentent les résultats d'intégration de Maxwell et les symboles noirs sont modélisés par le modèle Hamad.

Le **Tableau III.4** résume nos résultats des propriétés magnétocaloriques calculées du composé  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  estimées avec la relation de Maxwell et le modèle de Hamad pour les différentes valeurs de faible champ magnétique. L'étape intéressante maintenant est de présenter une analyse des changements d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  en utilisant le modèle phénoménologique universel proposé par Franco et al. [13] comme il est décrit ci-dessus. Toutes les courbes  $\Delta S_M(T)$  sont normalisées avec leur changement d'entropie de pic respectif  $\Delta S_M^{max}$ . L'effondrement de ces courbes, ainsi que le  $\Delta S_M$  remis à l'échelle des courbes est illustré à la **Figure III.7**. Toutes ces courbes s'effondrent en une seule courbe universelle qui confirme que le système  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  présente une transition de phase de second ordre. La courbe universelle est ajustée par l'équation. (II.68) de la fonction de Lorentz, en tenant compte de l'asymétrie de la courbe. Nos paramètres libres prédits correspondant à la courbe universelle pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  au-dessous et au-dessus de  $T_c$  sont donnés comme :

- pour  $T \leq T_c$  :  $a = 0.882$ ,  $b = 0.885$  et  $c = -0.058$
- pour  $T > T_c$  :  $a = 0.821$ ,  $b = 0.837$  et  $c = 0.095$



**Figure III.7.** Comportement universel des courbes d'entropie magnétique pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  à de faibles champs magnétiques



**Figure III.8.** Comportement universel des courbes d'entropie magnétique de  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ .

**Tableau III.4.** Valeurs calculées des propriétés magnétocaloriques pour  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$

Méthode	$\Delta\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ ( $J.Kg^{-1}K^{-1}$ )	$\delta T_{FWH}$ (K)	RCP ( $J.Kg^{-1}$ )	$\Delta C_p^{max}$ ( $J.Kg^{-1}K^{-1}$ )	$\Delta C_p^{min}$ ( $J.Kg^{-1}K^{-1}$ )
Relation de Maxwell	0.1	0.047	50.625	2.379	-	-
	0.15	0.075	46.060	3.455	-	-
	0.2	0.108	45.645	4.930	-	-
Modèle de Hamad	0.1	0.046	67.829	3.120	0.301	-0.257
	0.15	0.075	71.94	5.396	0.462	-0.395
	0.2	0.107	73.52	7.867	0.205	-0.552

La variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  avec la température pour de faibles champs magnétiques est illustrée dans la **Figure III.8**. Elle est obtenue à l'aide de l'équation (II.69) en

fonction des résultats du modèle de Hamad du changement de magnétisation. La courbe montre le changement de  $\Delta C_p$  du positif au négatif autour de  $T_C$ . La somme des deux parties est la contribution magnétique à la chaleur spécifique totale, qui affecte la puissance de refroidissement ou de chauffage du réfrigérateur magnétique ou le changement de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  [14]. De plus, les valeurs estimées de  $\Delta C_p^{max}$  et  $\Delta C_p^{min}$  sont données dans le **Tableau III.4** et sont proportionnelles au champ magnétique appliqué.

#### **CONCLUSION:**

En conclusion, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la pérovskite La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ont été étudiées théoriquement en utilisant la théorie de Landau et d'autres modèles phénoménologiques. Les calculs ont été effectués en explorant les données de mesure de la magnétisation en fonction de la température à diverses valeurs de champ magnétique faibles et élevées. Il a été observé que la transition de phase magnétique du ferromagnétique au paramagnétique est du second ordre pour laquelle la température de Curie est proche de la température ambiante. Le maximum de la variation magnétique atteint des valeurs significatives de 0.995 et 2.194  $J.Kg^{-1}K^{-1}$  sous un champ magnétique de 2T et 5T qui accompagne une grande largeur à mi-hauteur  $\delta T_{FWHM}$ . Par conséquent, le pouvoir de refroidissement relatif selon la théorie de Landau est déduit et comparé à la relation de Maxwell, aux modèles phénoménologiques et aux mesures expérimentales. Les valeurs obtenues de 135.2  $J.Kg^{-1}$  (par la théorie de Landau) et 136.2  $J.Kg^{-1}$  (par la relation de Maxwell) sont en bon accord avec la seule valeur expérimentale disponible de 127.9  $J.Kg^{-1}$  évalué à 5 T. Ces valeurs indiquent que le composé La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> est plus adapté à la technologie de réfrigération magnétique non polluante.

## RÉFÉRENCES

- [1] Dhahri, I., Ellouze, M., Mnasri, T., Hlil, E. K., & Jotania, R. B. « Structural, magnetic, magnetocaloric and critical exponents of oxide manganite La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ». *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, vol. 31, no 15, p. 12493-12501.
- [2] Ezaami, A., Sellami-Jmal, E., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Cheikhrouhou, A., & Hlil, E. K. « Correlation between critical properties and magnetocaloric effect using phenomenological model in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> compound ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, vol. 109, p. 109-116.
- [3] Amaral, J. S., Das, S., & Amaral, V. S. «The mean-field theory in the study of ferromagnets and the magnetocaloric effect». *Thermodynamics: Systems in Equilibrium and Non-Equilibrium*, 2011, vol. 173.
- [4] Hamad, M. A. «Magnetocaloric effect in La<sub>0.65-x</sub>Eu<sub>x</sub>Sr<sub>0.35</sub>MnO<sub>3</sub>». *Phase Transitions*, 2014, vol. 87, no 5, p. 460-467.
- [5] Banerjee, B. K. «On a generalised approach to first and second order magnetic transitions». *Physics letters*, 1964, vol. 12, no 1, p. 16-17.
- [6] Dong, Q. Y., Zhang, H. W., Sun, J. R., Shen, B. G., & Franco, V. «A phenomenological fitting curve for the magnetocaloric effect of materials with a second-order phase transition». 2008.
- [7] Makni-Chakroun, J., Omrani, H., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Koubaa, M., & Cheikhrouhou, A. «Theoretical Investigation of the Magnetocaloric Effect on Stoichiometric and Deficient La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Manganite at Room Temperature». *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2016, vol. 29, p. 1681-1689.
- [8] Ezaami, A., Sellami-Jmal, E., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Koubaa, M., & Cheikhrouhou, A. «Phenomenological model of magnetocaloric effect in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> manganite around room temperature». *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017, vol. 30, p. 911-916.
- [9] Hamad, M. A. «Magnetocaloric effect of perovskite manganites Ce<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>». *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 2013, vol. 26, p. 2981-2984.

- [10] Zemni, S., Baazaoui, M., Dhahri, J., Vincent, H., & Oumezzine, M. «Above room temperature magnetocaloric effect in perovskite Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>». *Materials Letters*, 2009, vol. 63, no 3-4, p. 489-491.
- [11] Kallel, N., Kallel, S., Hagaza, A., & Oumezzine, M. «Magnetocaloric properties in the Cr-doped La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> manganites». *Physica B: Condensed Matter*, 2009, vol. 404, no 2, p. 285-288.
- [12] Hamad, M. A. «Prediction of thermomagnetic properties of La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>». *Phase Transitions*, 2012, vol. 85, no 1-2, p. 106-112.
- [13] Franco, V., Conde, A., Romero-Enrique, J. M., & Blázquez, J. S. «A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations». *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no 28, p. 285207.
- [14] Zhang, X. X., Wen, G. H., Wang, F. W., Wang, W. H., Yu, C. H., & Wu, G. H. «Magnetic entropy change in Fe-based compound LaFe<sub>10.6</sub>Si<sub>2.4</sub>». *Applied physics letters*, 2000, vol. 77, no 19, p. 3072-3074.

## **CHAPITRE IV**

**L'aimantation spontanée et l'effet  
magnétocalorique du  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   
( $X=0.2 ; 0.25 ; 0.3$ )**

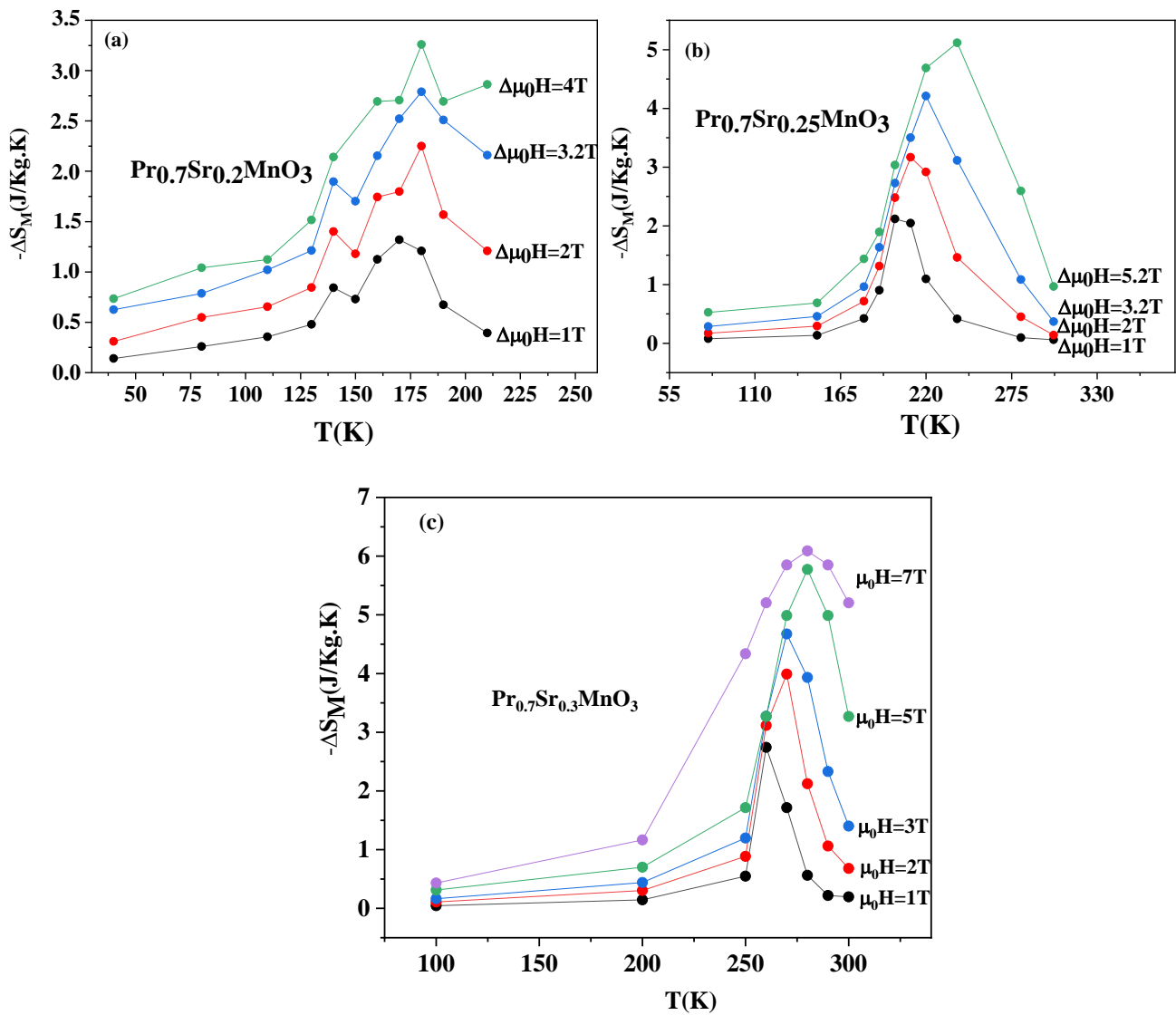
#### IV.1. INTRODUCTION:

Au cours des dernières décennies, l'attention s'est tournée vers les matériaux de manganite pérovskite de terres rares tels que  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{NdMnO}_3$  [01]. Le présent chapitre explore l'analyse des propriétés magnéto caloriques des composés  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  près de la température de transition de phase PM-FM ( $T_C$ ) en utilisant le calcul de l'aimantation en fonction de la température sous différents champs magnétiques externes. Les données de ces champs sont tirées de la réf. [02].

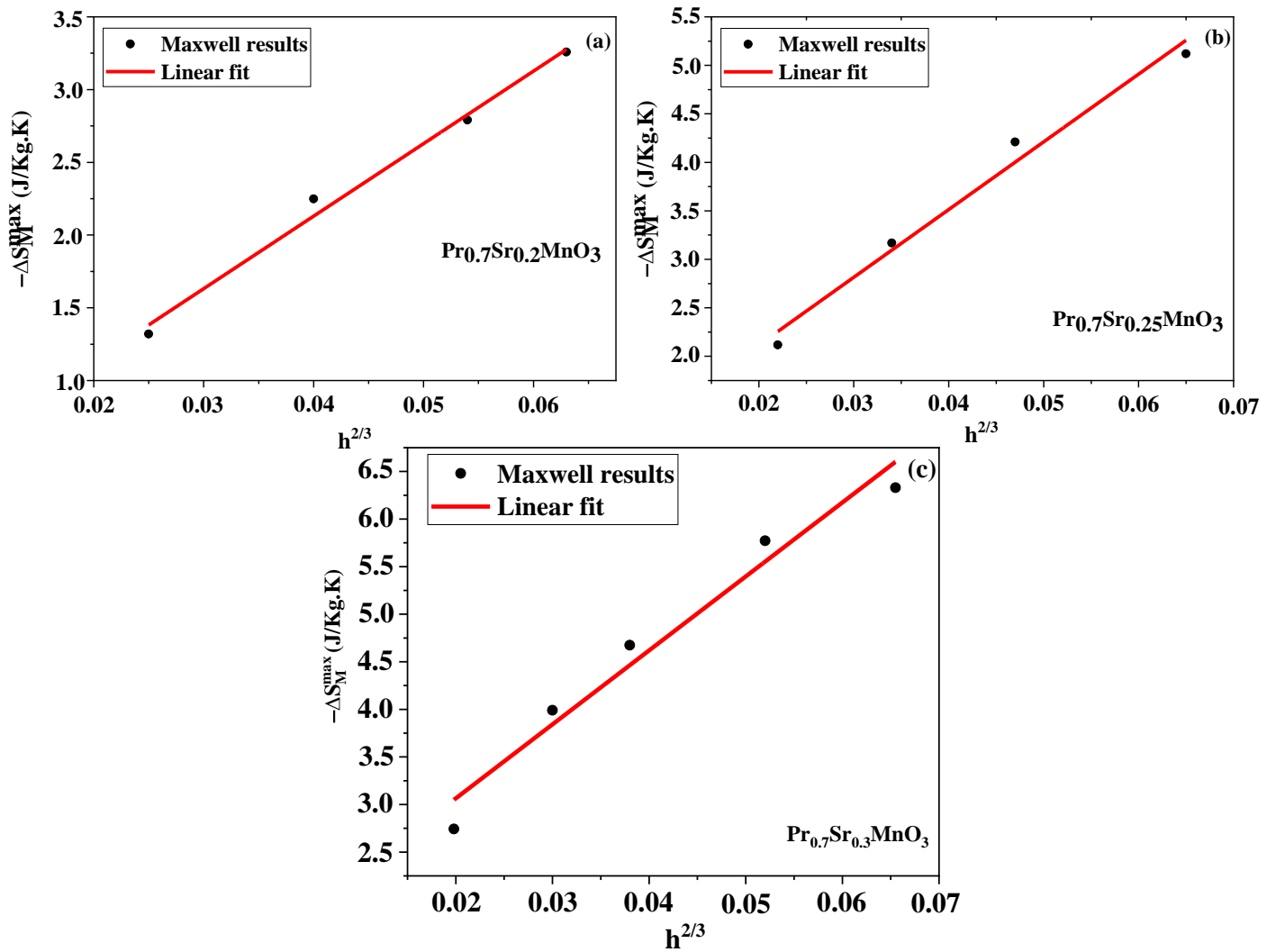
Pour déterminer l'effet magnéto calorique dans les matériaux magnétiques, des méthodes expérimentales et théoriques, de grand intérêt en physique de la matière condensée, ont été utilisées [03]. Pour cette partie d'étude, nous continuons d'utiliser la relation de Maxwell et le modèle phénoménologique de Hamad [04] qui ont prouvé leurs efficacités dans notre étude montré dans le chapitre III.

#### IV.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION :

En fonction des courbes isothermes trouvées dans la référence [02] de  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , nous avons calculé le changement d'entropie magnétique en utilisant la relation de Maxwell. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur la **Figure IV.1**. Les résultats ont montré une augmentation proportionnelle de l'entropie magnétique maximal avec le champ magnétique appliqué. La valeur maximale a atteint  $3.259 \text{ J/Kg.K}$ ,  $5.118 \text{ J/Kg.K}$ ,  $6.329 \text{ J/Kg.K}$  à  $4T$ ,  $5.2T$ ,  $7T$  pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  respectivement.



**Figure IV.1:** Variation de l'entropie magnétique ( $-\Delta S_M$ ) vs la température ( $T$ ) déduit de la relation de Maxwell sous différents champs magnétiques appliqués pour (a)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (b)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (c)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



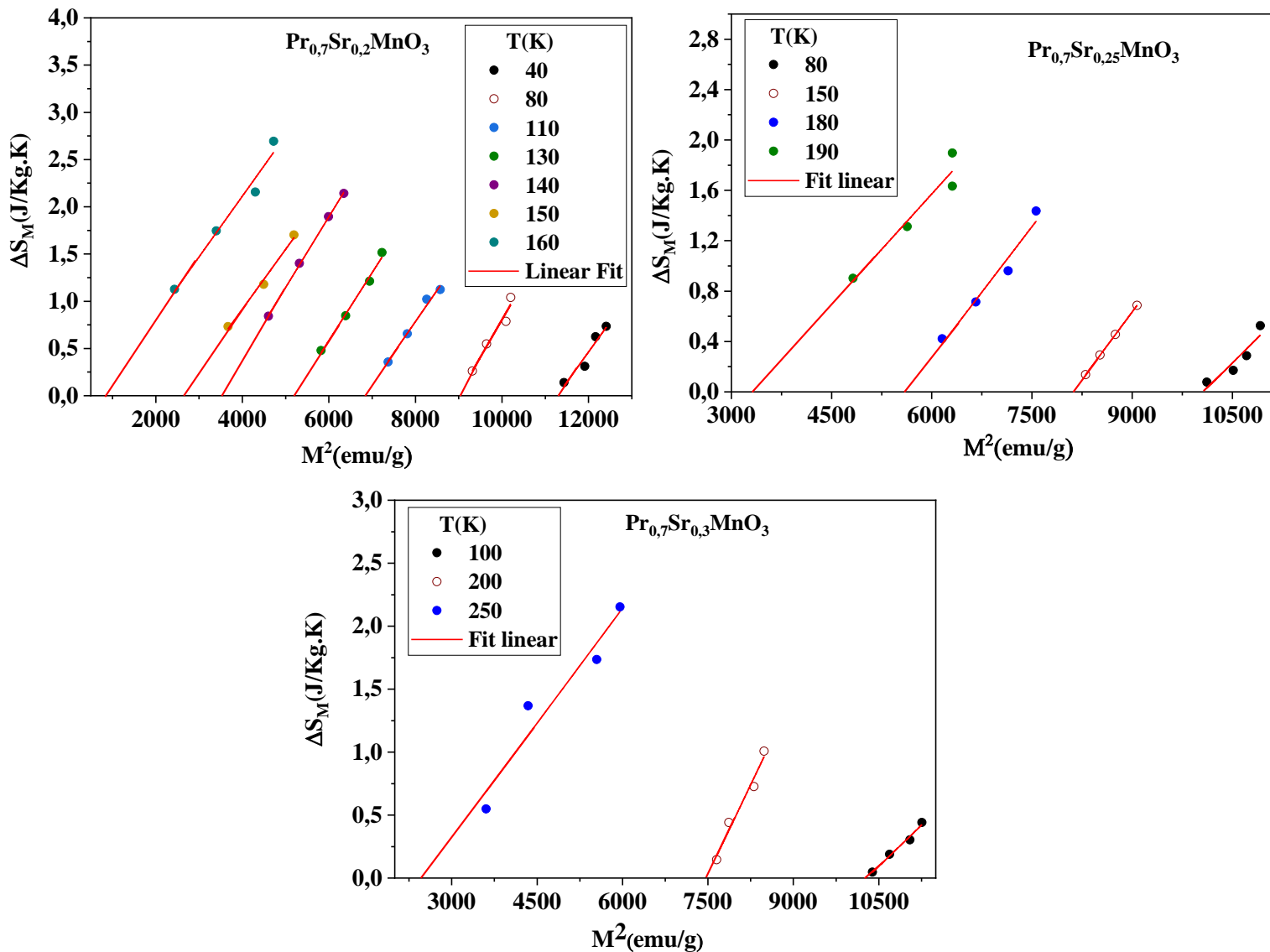
**Figure IV.2:** Variation d'entropie maximale ( $-\Delta S_M^{max}$ ) en fonction du champ magnétique pour (a)  $Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$  (b)  $Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$  (c)  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ .

Les valeurs maximales de changement magnétique  $-\Delta S_M^{max}$  obtenues selon Dong et al. [05] sont liés au champ magnétique  $\mu_0 H$  par :

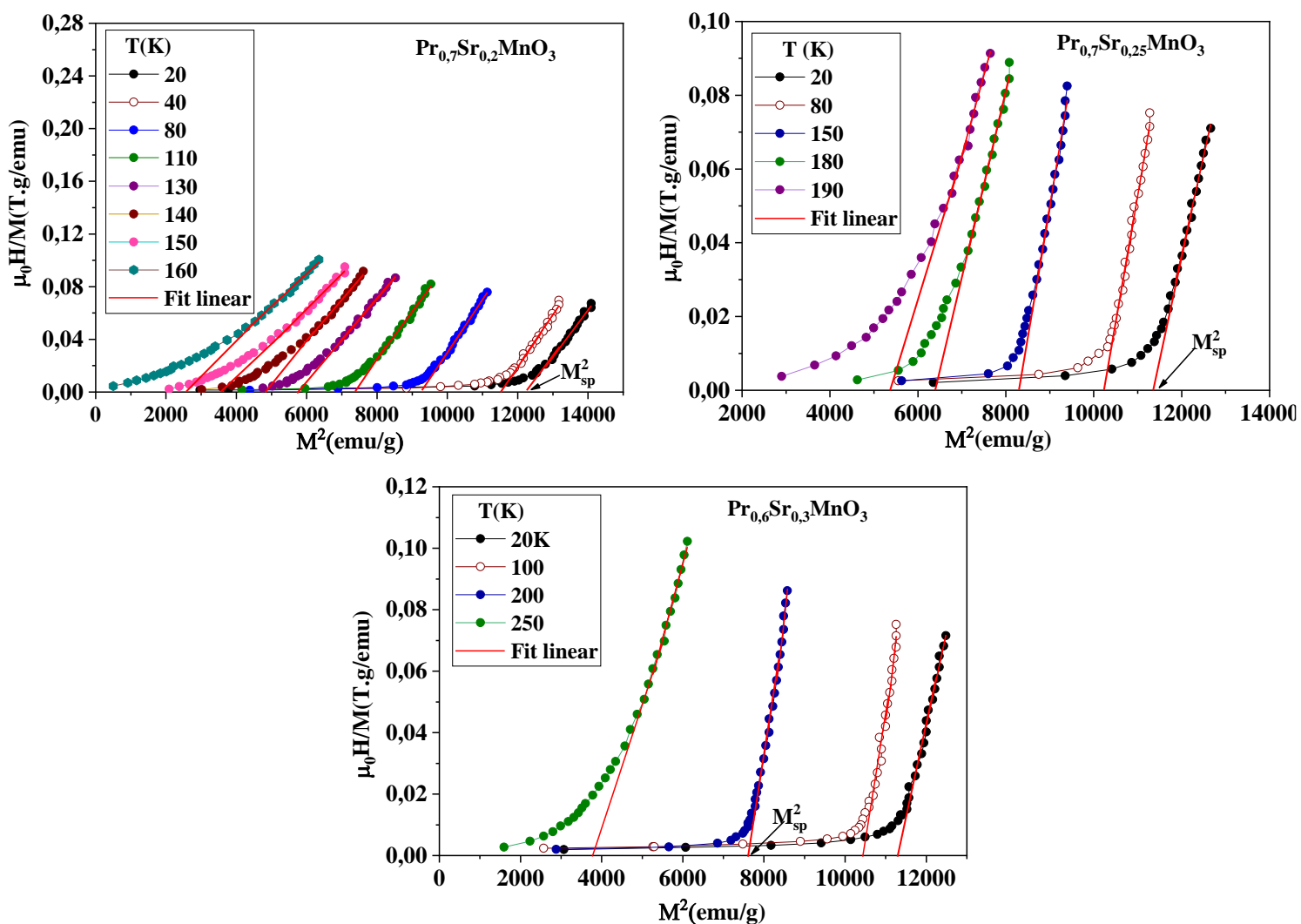
$$-\Delta S_M^{max} = h^{2/3} S(0,1) - S(0,0) \quad (IV.1)$$

(tel que :  $h = \frac{\mu_0 \mu_B H}{K_B T_c}$ ) est lié à l'aimantation spontanée à  $0K$ . En conséquence,  $-\Delta S_M(H = 0T)$  ne doit pas être annulé.  $S(0,0)$  est un paramètre de référence, qui ne doit pas être. Le signe de ce paramètre permet de déterminer l'ordre de transition de phase magnétique, si  $S(0,0) < 0$  il y a une transition du second ordre ; si  $S(0,0) > 0$ , il existe une transition du premier ordre [06]. Selon cette équation, nous obtenons les valeurs indiquées par des points illustrés dans la **Figure IV.2**. L'ajustement de ces points à l'aide de l'équation précédente (IV.1) a donné des

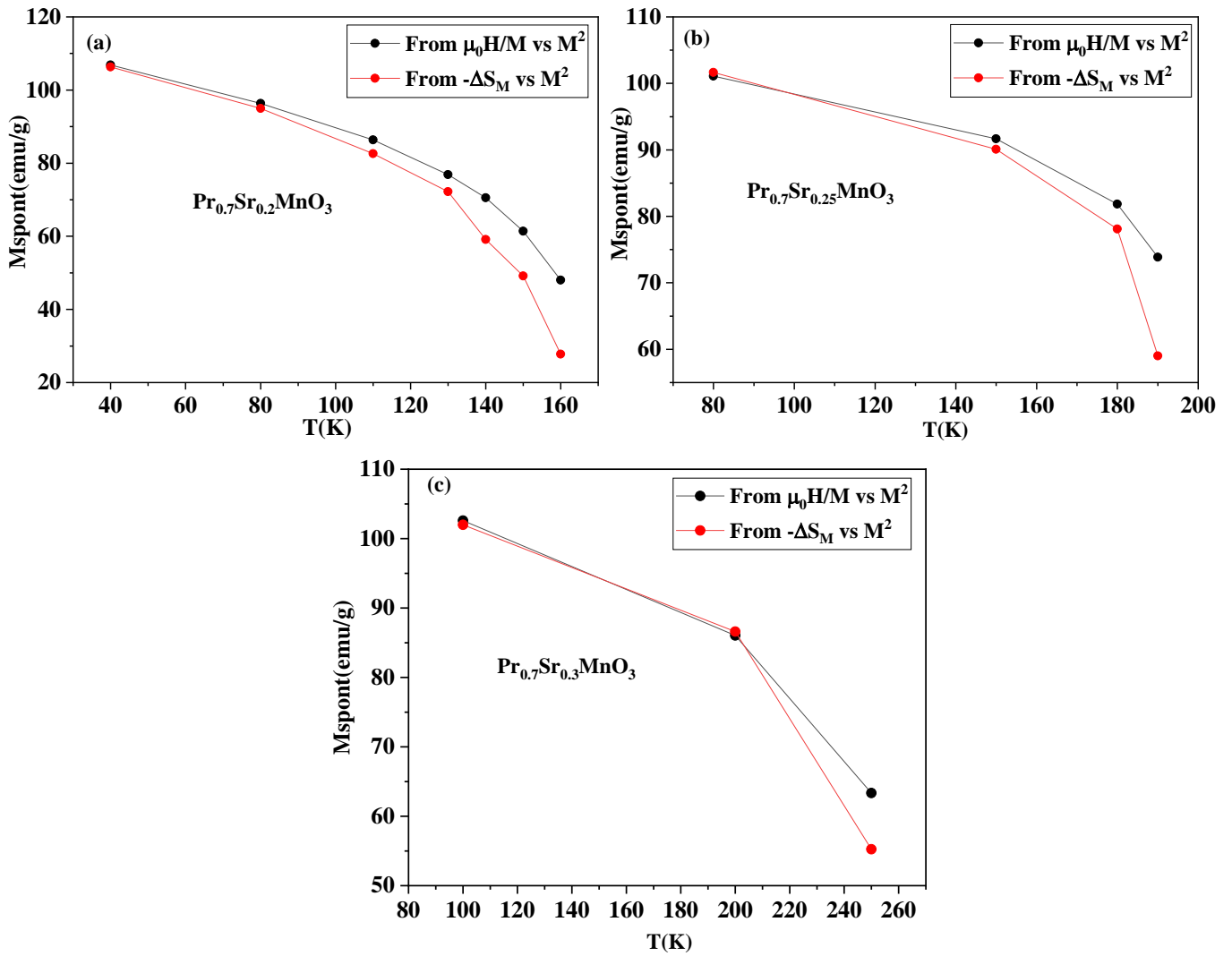
valeurs négatives de  $S(0,0)$ , ( $-0,136$  J/Kg.K,  $-0,720$  J/Kg.K,  $-1,151$  J/Kg.K). Ceci confirme que la transition magnétique du second ordre pour les trois composés étudiés.



**Figure IV.3:** Ajustements linéaires de la variation de l'entropie magnétique ( $-\Delta S_M^{max}$ ) vs  $M^2$  à  $T < T_C$  pour (a)  $Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$  (b)  $Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$  (c)  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$



**Figure IV.4:** Ajustement linéaire des courbes d'Arrot  $\mu_0 H/M$  vs  $M^2$  à  $T < T_C$  pour (a)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (b)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (c)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$



**Figure IV.5:**  $M_{spont}$  vs  $T$  déduit du trace d'Arrot  $\mu_0 H/M$  vs  $M^2$  à  $T < T_C$  (symbole noir) et changement d'entropie magnétique ( $-\Delta S_M^{max}$ ) vs  $M^2$  à  $T < T_C$  (symbole rouge) pour (a)  $Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$  (b)  $Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$  (c)  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Pour estimer l'aimantation spontanée dans les composés  $Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$ ,  $Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$  et  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , nous avons d'abord appliqué les ajustements linéaires des courbes de changement d'entropie magnétique ( $-\Delta S_M^{max}$ ) en fonction de  $M^2$  à  $T < T_C$ , comme le montre la **Figure IV.3**. Deuxièmement avec la même méthode, nous avons ajusté linéairement les régions linéaires des courbes d'Arrot  $\mu_0 H/M$  vs  $M^2$  à  $T < T_C$ , comme le montre la **Figure IV.4**, les valeurs obtenues pour  $M_{spont}$  sont montrés dans la **Figure IV.5**. Nous constatons un bon accord entre les résultats estimés en utilisant les courbes ( $-\Delta S_M^{max}$ ) vs  $M^2$  et les résultats estimés en utilisant les courbes d'Arrot  $\mu_0 H/M$  vs  $M^2$ . Dans tous les composés  $Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$ ,  $Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$  et  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , il existe une proportion inverse entre les valeurs obtenues de  $M_{spont}$  et la

température : c.-à-d. lorsque la température augmente les valeurs de  $M_{spont}$  diminuent. Cela indique que le système approche d'un état d'ordre de spin et d'une forte localisation des moments comme décrit ci-dessus [07].

Pour améliorer les résultats liés aux propriétés magnéto-caloriques que nous avons obtenues en utilisant la relation de Maxwell, nous avons déterminé les propriétés magnéto-caloriques en utilisant le modèle de Hamad. Les **Tableau IV.1**, **Tableau IV.2** et **Tableau IV.3** montrent les valeurs des différents paramètres ( $M_i$ ,  $M_f$ ,  $T_c$ ,  $B$ ,  $S_c$ ) que nous avons utilisés pour cela.

La **Figure IV.6** montre les résultats modélisés par le modèle de Hamad de l'aimantation en fonction de la température à différentes valeurs de champ magnétique. Un très bon accord est observé entre nos résultats de modélisation et les données expérimentales de la Ref. [02]. La valeur minimale de l'encart de la **Figure IV.6** :  $dM/dT$ , représente la valeur de la température de Curie.

**Tableau IV.1:** Paramètres du modèle de Hamad pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  à différentes valeurs de champ magnétique appliqué

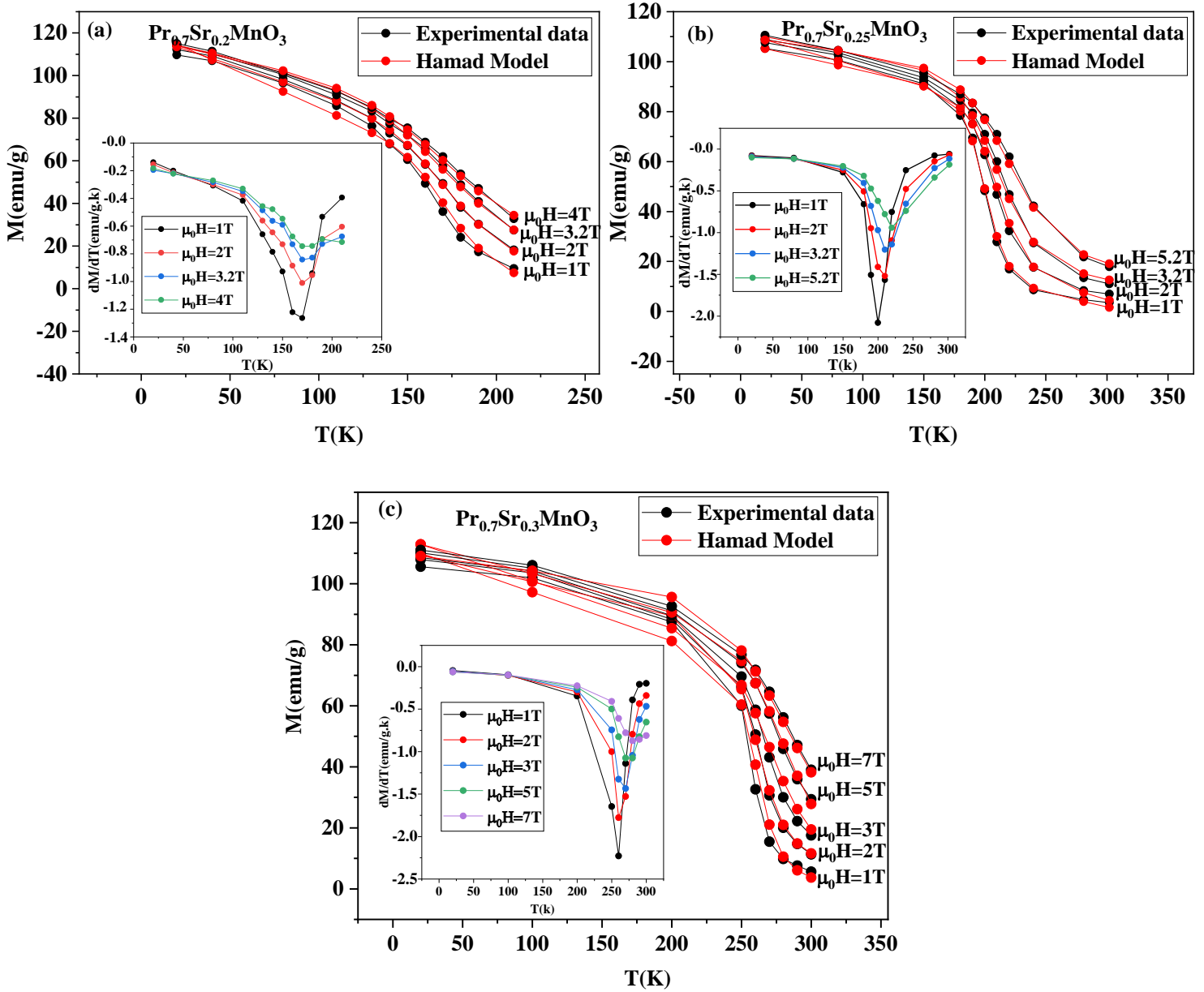
$\mu_0 H(T)$	$M_i(emu/g)$	$M_f(emu/g)$	$T_c(K)$	$B(emu/g.K)$	$S_c(emu/g.K)$
1	59.22	21.4	170	-0.37	-1.26
2	72.93	24.5	170	-0.27	-1.01
3.2	85.50	26.5	170	-0.19	-0.84
4	87.31	33.1	170	-0.18	-0.75

**Tableau IV.2:** Paramètres du modèle de Hamad pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  à différentes valeurs de champ magnétique appliqué.

$\mu_0 H(T)$	$M_i(\text{emu/g})$	$M_f(\text{emu/g})$	$T_c(K)$	$B(\text{emu/g.K})$	$S_c(\text{emu/g.K})$
1	85.43	12.8	200	-0.11	-2.08
2	82.12	17.3	210	-0.14	-1.52
3.2	92.86	20.6	210	-0.09	-1.2
5.2	94.69	23.6	220	-0.07	-0.94

**Tableau IV.3:** Paramètres du modèle de Hamad pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  à différentes valeurs de champ magnétique appliqué.

$\mu_0 H(T)$	$M_i(\text{emu/g})$	$M_f(\text{emu/g})$	$T_c(K)$	$B(\text{emu/g.K})$	$S_c(\text{emu/g.K})$
1	71.65	9.8	260	-0.16	-2.23
2	83.06	14.7	260	-0.11	-1.78
3	75.39	17.5	270	-0.15	-1.43
5	81.73	13.5	280	-0.12	-1.08
7	93.49	16	280	-0.06	-0.87

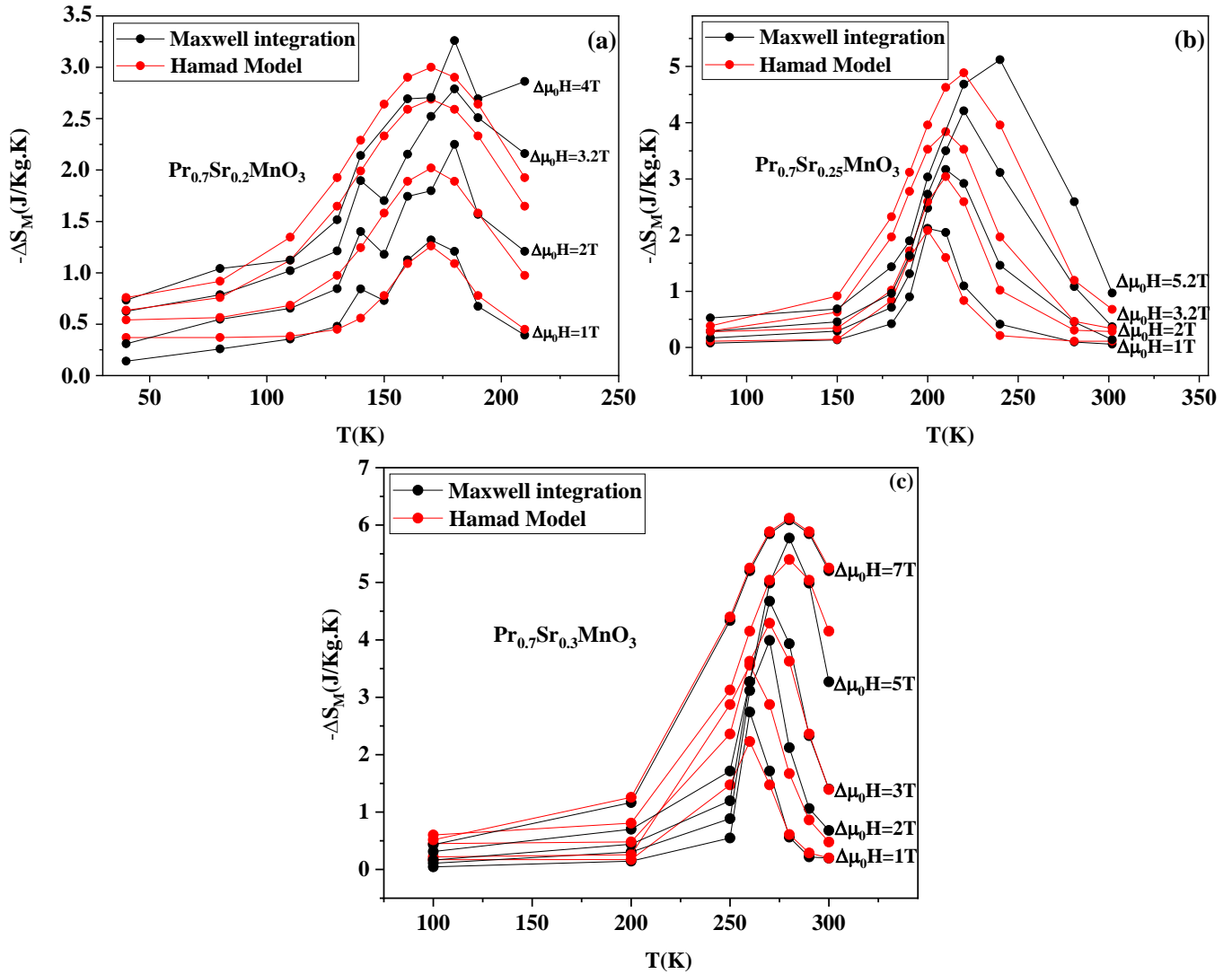


**Figure V.6:** Aimantation  $M$  vs température  $T$  sous différents valeurs champs magnétiques.

Les lignes rouges sont des résultats modélisés et les symboles montrent les données expérimentales [02] pour (a)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (b)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (c)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Sur la base de la magnétisation calculée à l'aide du modèle de Hamad, nous avons calculé le changement d'entropie magnétique et les résultats sont présentés sur la **Figure IV.7**. Les différentes valeurs qui incluent la valeur du changement d'entropie magnétique maximal, la pleine largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) et la puissance de

refroidissement relative, sont calculés et sont donnés dans les **Tableaux IV.5, IV.6, IV.7** pour les trois composés  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  respectivement.



**Figure V.7:** Changement d'entropie magnétique  $-\Delta S_M$  vs température  $T$  sous différents champs magnétiques. Les lignes rouges sont les résultats du modèle de Hamad et les lignes noires montrent les résultats de la relation de Maxwell pour (a)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (b)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (c)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

En comparant les résultats résumés dans les **Tableaux IV.4, IV.5 et IV.6**, nous avons constaté un très bon accord entre la relation de Maxwell et le modèle de Hamad. Le **Tableaux IV.8** montre une comparaison entre les résultats que nous avons obtenus dans ce travail et les résultats correspondant à d'autres matériaux candidats pour les applications magnétiques.

La valeur de puissance frigorifique relative (*RCP*) calculée par le modèle de Hamad pour les composés  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  indiquent que ce composé peut être utilisé pour des applications magnétocaloriques.

**Tableau IV.4:** Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  du modèle de Hamad et les résultats de la relation de Maxwell.

Méthode	$\Delta\mu_0H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ ( $J \cdot Kg^{-1}K^{-1}$ )	$\delta T_{FWHM}$ (K)	RCP (J/Kg)
Modèle de Hamad	1	1.26	52.09	65.633
	2	2.020	76.946	155.431
	3.2	2.688	100.697	270.674
	4	3	107.493	322.479
Relation de Maxwell	1	1.320	39.213	51.761
	2	2.249	54.152	121.788
	3.2	2.79	65.356	182.343
	4	3.259	67.223	219.080

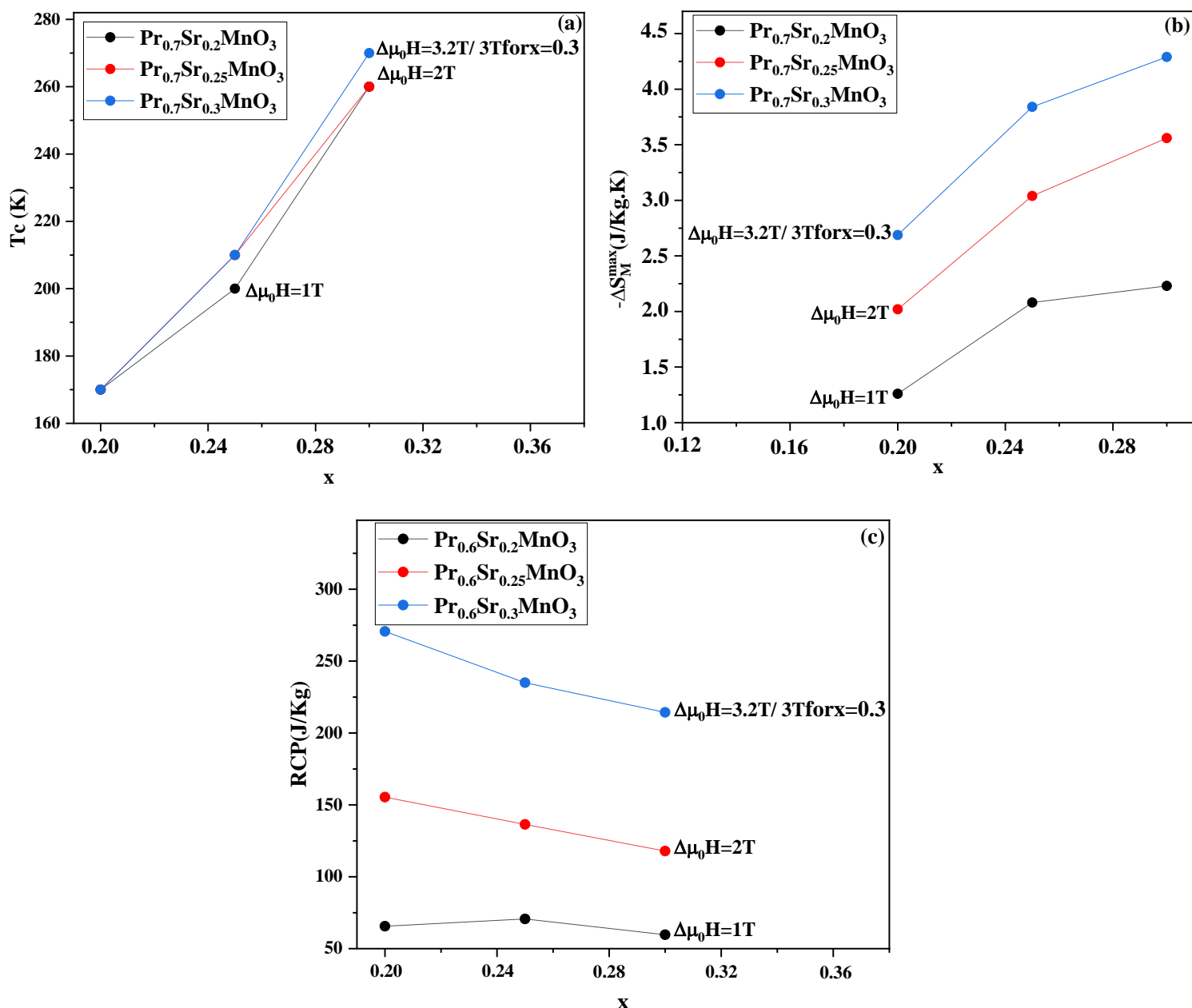
**Tableau IV.5:** Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  du modèle de Hamad et les résultats de la relation de Maxwell.

Méthode	$\Delta\mu_0H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ ( $J \cdot Kg^{-1}K^{-1}$ )	$\delta T_{FWHM}$ (K)	RCP (J/Kg)
Modèle de Hamad	1	2.080	33.972	70.662
	2	3.04	44.865	136.390
	3.2	3.84	61.192	234.977
	5.2	4.888	76.771	375.257
Relation de Maxwell	1	2.117	49.721	105.260
	2	3.167	44.830	141.980
	3.2	4.209	61.132	257.304
	5.2	5.118	73.672	377.053

**Tableau IV.6:** Comparaison entre les valeurs des propriétés magnétocaloriques pour  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  du modèle de Hamad et les résultats de la relation de Maxwell

Méthode	$\Delta\mu_0H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ (J.Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\delta T_{FWHM}$ (K)	RCP (J/Kg)
Modèle de Hamad	1	2.230	26.774	59.706
	2	3.56	43.735	117.921
	3	4.29	57.437	214.315
	5	5.4	69.151	391.885
	7	6.09	89.430	557.299
Relation de Maxwell	1	2.74	17.784	48.782
	2	3.99	24.421	97.440
	3	4.674	34.086	159.318
	5	5.773	43.719	252.390
	7	6.09	77.444	471.634

Afin de comprendre l'effet de la concentration de Sr dans  $PrSrMnO$  sur les propriétés magnétocaloriques. Nous avons tracé les courbes illustrées dans la **Figure IV.8**. Nous pouvons observer qu'il y a une augmentation de la valeur  $T_C$  avec l'augmentation de la concentration de Sr. Cette valeur se rapproche de la valeur de la température ambiante, ce qui rend le matériau applicable pour la réfrigération magnétique à température ambiante. Il y a une diminution des valeurs de RCP malgré l'augmentation des valeurs de  $-\Delta S_M$ . Ceci est dû à une diminution des valeurs de la pleine largeur à mi-hauteur de la **Figure IV.7**. Cela peut être dû à la différence de structure des matériaux.



**Figure V.8:** (a) Concentration de Sr dépendante de la température de Curie, (b) Changement d'entropie magnétique  $-\Delta S_M$  la concentration de Sr dépendante, (c) Concentration de Sr dépendante du RCP sous un champ magnétique différent pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

**Tableau IV.7.** Valeurs estimées des propriétés magnétocaloriques pour PrSrMnO du modèle de Hamad comparées à celles d'autres composés.

Composés	$\Delta\mu_0 H$	$-\Delta S_M^{max}$	$RCP(J.Kg^{-1})$	Ref
	(T)	( $J.Kg^{-1}K^{-1}$ )		
$Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$	2/4	2.020/3	155.431/322.479	Notre calcul
$Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$	2/5.2	3.04/4.888	136.390/375.257	Notre calcul
$Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	2/5	3.56/5.4	117.921/391.885	Notre calcul
Gd	2	4.200	169	[8]
Gd	5	10.2	410	[9]
$La_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3$	2	1.51	88.28	[10]
$La_{0.65}Pb_{0.35}MnO_3$	2	2.3	34.5	[10]
$La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$	2	1.27	29	[10]
$La_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$	5	5.14	224	[9]
$LaMnO_3$	10	2.76	243	[11]

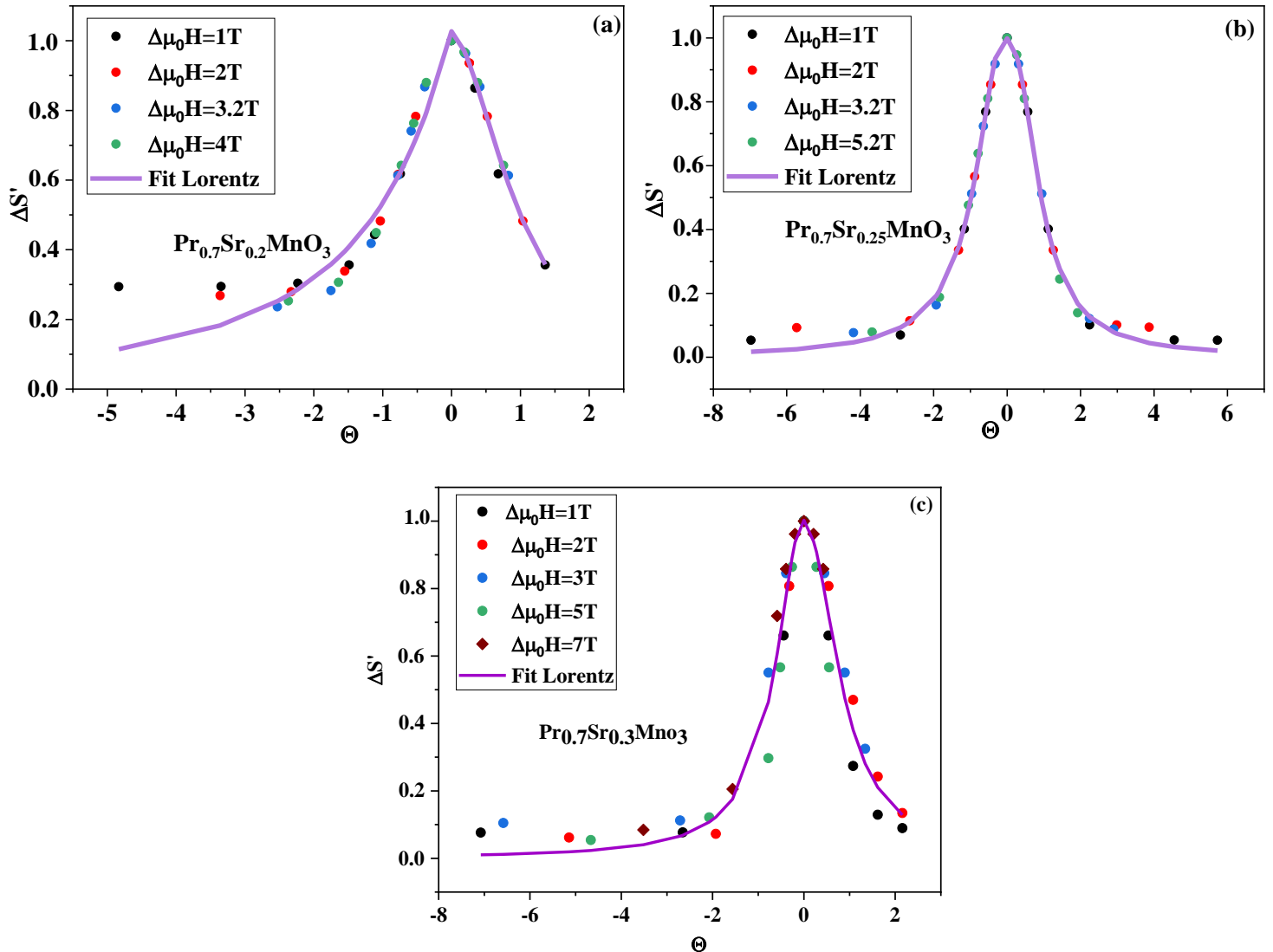
La **Figure IV.9** rapporte la construction phénoménologique de la courbe universelle pour le PrSrMnO étudié. Les résultats estimés à l'aide du modèle de Hamad pour les courbes mesurées jusqu'à différents champs maximaux appliqués s'effondrent sur la même courbe universelle, ce qui confirme que la transition de phase observée dans les composés  $Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$ ,  $Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$  et  $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  est de l'ordre de deuxième ordre.

Nous avons ajusté la courbe à l'aide de la fonction de Lorentz comme le montre la **Figure IV.9**. En tenant compte de l'asymétrie de la courbe, deux ensembles différents de constantes doivent être utilisés pour chaque composé :

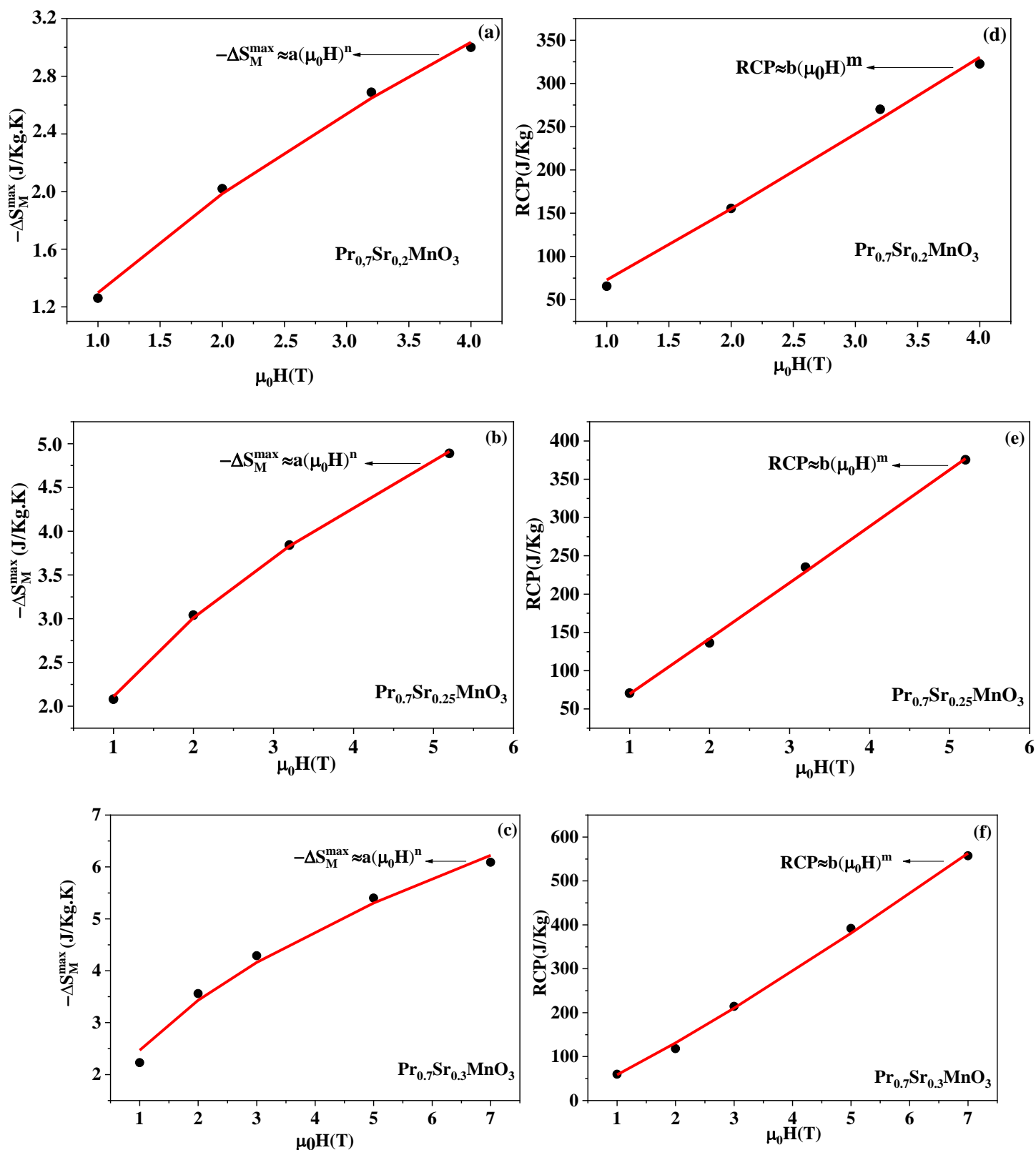
	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>c</i>	
	$T \leq T_C$	$T > T_C$	$T \leq T_C$	$T > T_C$	$T \leq T_C$	$T > T_C$
$Pr_{0.7}Sr_{0.2}MnO_3$	5.366	1.154	1.583	1.112	1.909	-0.093
$Pr_{0.7}Sr_{0.25}MnO_3$	0.819	0.647	0.815	0.673	-0.075	0.137
$Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	0.515	0.652	0.514	0.670	-0.005	0.057

Ces paramètres aident à ce que les courbes incomplètes de changement d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$ , qui ont été calculées avec un modèle de Hamad à partir d'une petite température proche

de  $T_C$  pour les mesures de magnétisation isotherme, puissent être facilement converties en courbes complètes. Cette fonction est utile pour que les ingénieurs puissent l'utiliser pour analyser l'influence des paramètres des matériaux sur la conception du réfrigérateur magnétique [30].



**FigureV. 9:** Comportement universel des courbes d'entropie magnétique pour (a)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (b)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (c)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$



**Figure V.10:** (a), (b) et (c) Maximum de  $-\Delta S_M$  vs champs magnétique pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (d), (e) et (f) RCP vs champs magnétique pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

La dépendance au champ magnétique de nos résultats obtenus par le modèle de Hamad de  $-\Delta S_M^{max}$  a été étudiée comme le montre la **Figure IV.10**, par l'équation suivante :

$$|\Delta S_M^{max}| \approx a(\mu_0 H)^n \quad (\text{IV.2})$$

Où  $a$  est une constante. La valeur de  $n$  est de 0.613 ,0.511 ,0.475 à  $T_C$  pour  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

De plus, un autre paramètre est également essentiel, qui est la puissance frigorifique relative  $RCP$  qui peut s'écrire en termes de champ magnétique comme suit :

$$RCP \approx b(\mu_0 H)^m \quad (\text{IV.3})$$

$b$  et  $m$  sont des paramètres constants. La variation du  $RCP$  en fonction du champ magnétique  $\mu_0 H$  est montrée dans la **Figure IV.10**. En se basant sur l'ajustement de nos résultats du modèle de Hamad, les paramètres obtenus sont respectivement :  $m = 1.091$  ,  $m = 1.023$  et  $m = 1.162$  pour les trois composés étudiés :  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

#### CONCLUSION:

En conclusion, l'effet magnétocalorique de  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  a été étudié par le modèle phénoménologique et par la relation de Maxwell. Les paramètres importants tels que le changement d'entropie magnétique maximum ( $-\Delta S_M^{max}$ ) , la puissance de refroidissement relative ( $RCP$ ) et la température de Curie  $T_C$  ont été évalués. Sur la base de ces résultats, le composé pourrait être considéré comme un candidat pour la réfrigération magnétique à basse température. Le  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  montre qu'un effondrement des courbes de changement d'entropie magnétique à une courbe maîtresse, confirme que la nature de la transition de phase de tous ces composés est second ordre.

## RÉFÉRENCES

- [01] Salcedo-Gallo, J. S., Rodríguez-Patiño, D. F., Alzate-Cardona, J. D., Barco-Ríos, H., & Restrepo-Parra, E. Magnetocaloric effect and magnetic properties in  $\text{NdMnO}_3$  perovskite: A Monte Carlo approach. *Physics Letters A*, 2018, vol. 382, no 31, p. 2069-2074.
- [02] Boujelben, W., Cheikh-Rouhou, A., Pierre, J., and Joubert, J. C. Ferromagnetism in the lacunar (Pr, Sr) $\text{MnO}_3$  perovskite manganites. *Physica B: Condensed Matter*, 2002, vol. 321, no 1-4, p. 37-44.
- [03] Messaoui, I., Riahi, K., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Koubaa, M., Cheikhrouhou, A., and Hlil, E. K. Phenomenological model of the magnetocaloric effect on  $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  compound prepared by ball milling method. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no 6, p. 6825-6832.
- [04] Hamad, M. A. «Prediction of thermomagnetic properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ». *Phase Transitions*, 2012, vol. 85, no 1-2, p. 106-112.
- [05] Dong, Q. Y., Zhang, H. W., Shen, J. L., Sun, J. R., and Shen, B. G. Field dependence of the magnetic entropy change in typical materials with a second-order phase transition. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2007, vol. 319, no 1-2, p. 56-59.
- [06] Gupta, S., Suresh, K. G., and Nigam, A. K. Interplay between magnetism and magnetocaloric effect in  $\text{NdCuSi}$ . *arXiv preprint arXiv:1305.1124*, 2013.
- [07] Khadhraoui, S., Zaidi, N., Hsini, Mohamed, & Alrowaili, Z. A. Spontaneous Magnetization Estimation and Magnetocaloric Effect Study by Means of Theoretical Models in  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019, vol. 32, no 5, p. 1285-1291.
- [08] Pecharsky, V. K., and Gschneidner Jr, K. A. Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . *Physical review letters*, 1997, vol. 78, no 23, p. 4494.
- [9] Noumi, M., Marouani, Y., Dhahri, R., Dhahri, E., Hlil, E. K., and Costa, B. F. O.. Theoretical and experimental studies of the magnetocaloric effect on lacunar compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 866, p. 157541.
- [10] Ghorai, S., Ivanov, S. A., Skini, R., and Svedlindh, P. Evolution of Griffiths phase and critical behaviour of  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_{3\pm y}$  solid solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2021, vol. 33, no 14, p. 145801.

[11] Belhamra, S., Masrour, R., Jabar, A., and Hlil, E. K. A comparative study of the structural, electronic, magnetic properties and magnetocaloric effect of perovskite  $\text{LaRO}_3$  (R= Mn, Cr and Fe). *Polyhedron*, 2021, vol. 193, p. 114891.

[30] Omrani, H., Mansouri, M., Koubaa, W. C., Koubaa, M., and Cheikhrouhou, A. Structural, magnetic and magnetocaloric investigations in  $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Er}_x\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.06$ ) manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 688, p. 752-761.

**CHAPITRE V**

**Les propriétés magnétique et  
magnétocalorique de  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$**

## V.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous étudierons un composé pérovskite dit « à double couche » avec la composition chimique  $\text{R}_{2-2x}\text{A}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  (R est un cation de terre rare trivalent comme La, Nd ou Pr et A est un divalent cation alcalino-terreux comme Sr, Ca ou Ba). Cette famille a également été largement étudiée. Cette classe de matériaux présente des différences par rapport aux matériaux pérovskites classiques de type  $\text{ABO}_3$  par leur structure en couches et leurs interactions d'échange anisotropes. L'ordre magnétique bidimensionnel et l'effet de magnétorésistance colossale (CMR) à basse température sont d'autres propriétés distinctives et intrigantes de ces matériaux [01]. Parmi ces matériaux à effet magnéto-calorique (EMC) actuellement connus, le composé  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  remplit la plupart des exigences pour les applications pratiques de la réfrigération magnétique. Premièrement, il a une hystérésis thermique limitée à la transition magnétique du 1<sup>er</sup> ordre. Deuxièmement, il est facile d'ajuster la température de fonctionnement en faisant varier le rapport La/Ca ou en remplaçant l'ion Mn par divers métaux de transition. De plus, la composition de ce composé a une bonne stabilité chimique, est facile à préparer et ne contient pas d'éléments toxiques ou coûteux tels que l'arsenic et le germanium, respectivement [02].

En 2002, Zhu et al [03] ont rapporté un grand changement d'entropie magnétique de 16,8 J/kg.K pour  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  pour un changement de champ de 0 à 5 T, ce qui permet une réfrigération magnétique à température ambiante. Par conséquent, dans le présent travail, nous rapportons les propriétés magnéto-caloriques de  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

## V.2. Résultats et discussions :

### V.2.1. Etude de l'aimantation à haute température (variation de la susceptibilité):

Les comportements magnétiques sont soumis à deux variables qui sont le champ magnétique appliqué et la température. L'aimantation de  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  en fonction de la température sous un champ magnétique de 5000 Oe est illustrée dans la **Figure V.1**. C'est un résultat de la référence [03]. Lorsque la température diminue, le matériau  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  présente une seule transition magnétique de la phase paramagnétique (PM) à la phase ferromagnétique (FM) à la température de Curie ( $T_C = 266\text{K}$ ) définie comme la température à laquelle  $dM/dT$  présente un minimum (**Figure. V.2**).

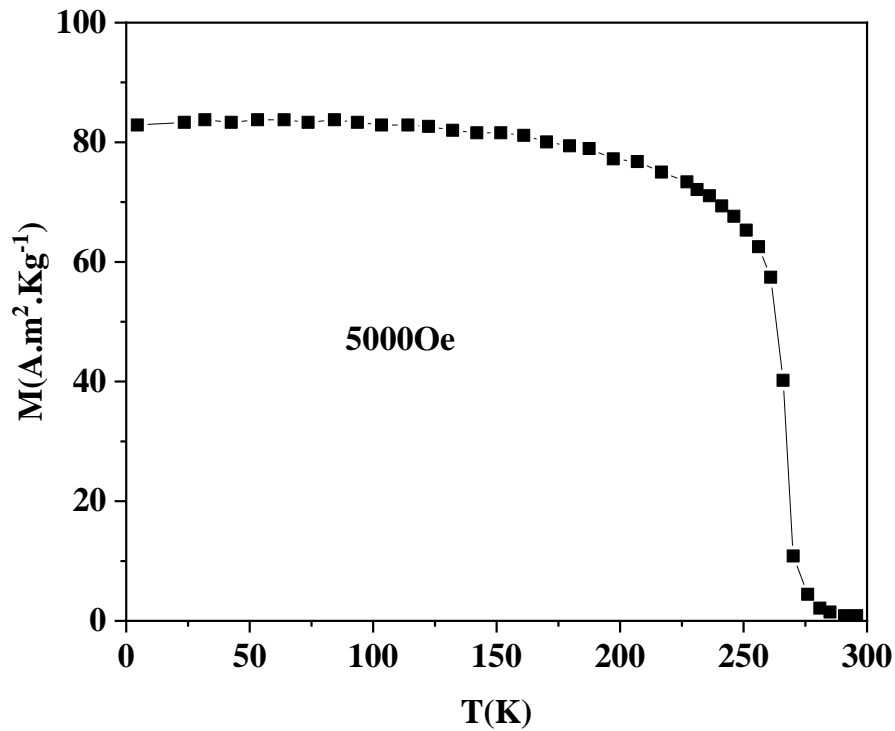


Figure .V.1: Aimantation de  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  en fonction de la température sous un champ magnétique de 5000 Oe [03].

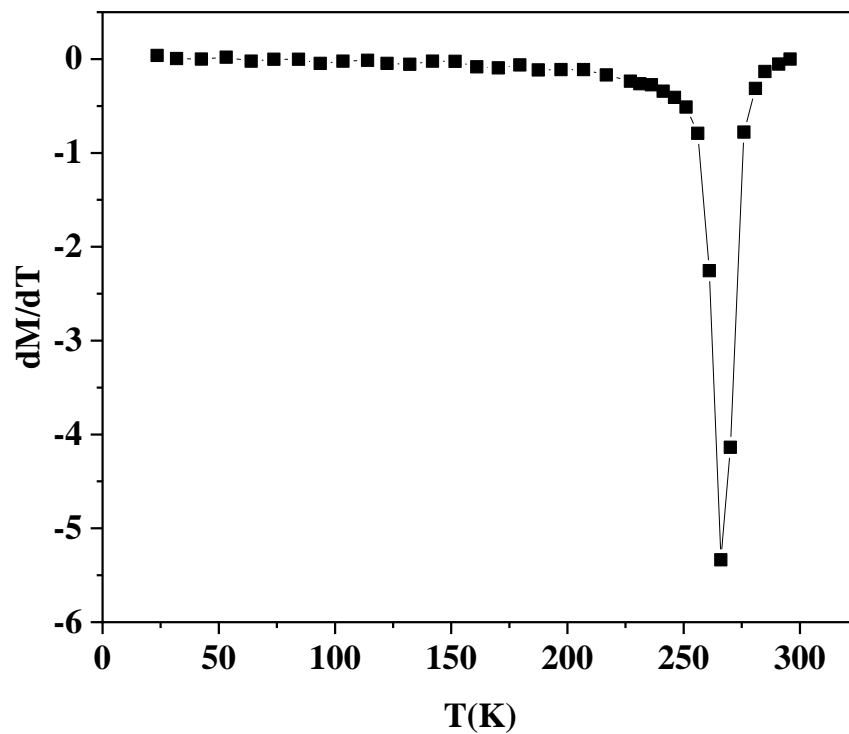


Figure .V.2 : Dérivée de l'aimantation  $dM/dT$  sous un champ magnétique égal à 5000 Oe en fonction de température.

L'évolution de la température de la susceptibilité magnétique inverse ( $1/\chi$ ) dans un champ magnétique  $\mu_0 H = 5000$  Oe est tracée sur la **Figure V.3 (a)**. Ces tracés peuvent être décrits dans la région paramagnétique par la loi de Curie-Weiss. Suivant cette loi nous avons analysé le diagramme de susceptibilité, dans une gamme de température allant de la température  $\theta_{cw}$  jusqu'à la température maximale de mesure. Les résultats obtenus sont présentés dans **Tableau V.1**.

Pour déterminer la température paramagnétique de Curie  $\theta_{cw}$  et la valeur de la constante paramagnétique  $C$ , nous avons fait un ajustement de la partie linéaire de la courbe  $\chi^{-1}(T)$ .

$$\chi^{-1}(T) = \frac{T - \theta_{cw}}{C} \quad (\text{V.1})$$

Le point d'intersection avec l'axe des abscisses nous donne la valeur de  $\theta_{cw}$ . La pente nous donne la valeur de  $1/C$ . La valeur obtenue de  $\theta_{cw}$  est positive, validant le caractère FM de notre échantillon.

**Tableau V.1:** Résultats des analyses de Curie-Weiss

	$T_G(K)$	$\theta_{cw}(K)$	$\lambda$
$\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	<b>284.99</b>	<b>266.42</b>	<b>5.85</b>

La connaissance de  $\theta_{cw}$  et celle de  $C$  permet d'accéder à la constante du champ moléculaire  $\lambda$  dans la phase paramagnétique. La constante du champ moléculaire est liée à la constante de Curie par [04] :

$$\lambda = \theta_{cw}/C \quad (\text{V.2})$$

Le moment magnétique effectif, peut être théoriquement déterminé par la relation :

$$\mu_{eff}^{th} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (\text{V.3})$$

Dans le cas des métaux de transition (couches  $nd^x$ ) et en particulier d'un ion de manganèse, l'expression du moment effectif aura l'expression suivant [05] :

$$\mu_{eff}^{th} = g\sqrt{S(S+1)} \text{ avec } g = 2 \quad (\text{V.4})$$

**Tableau V.2** : Propriétés des éléments magnétiques présents dans le  $La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7$ .

Ion	Configuration électronique	L	S	J	G	$\mu_{eff}^{th}(\mu_B)$
$Mn^{3+}$	$4S^23d^4$	0	2	2	2	4.91
$Mn^{4+}$	$4S^23d^3$	0	3/2	3/2	2	3.87

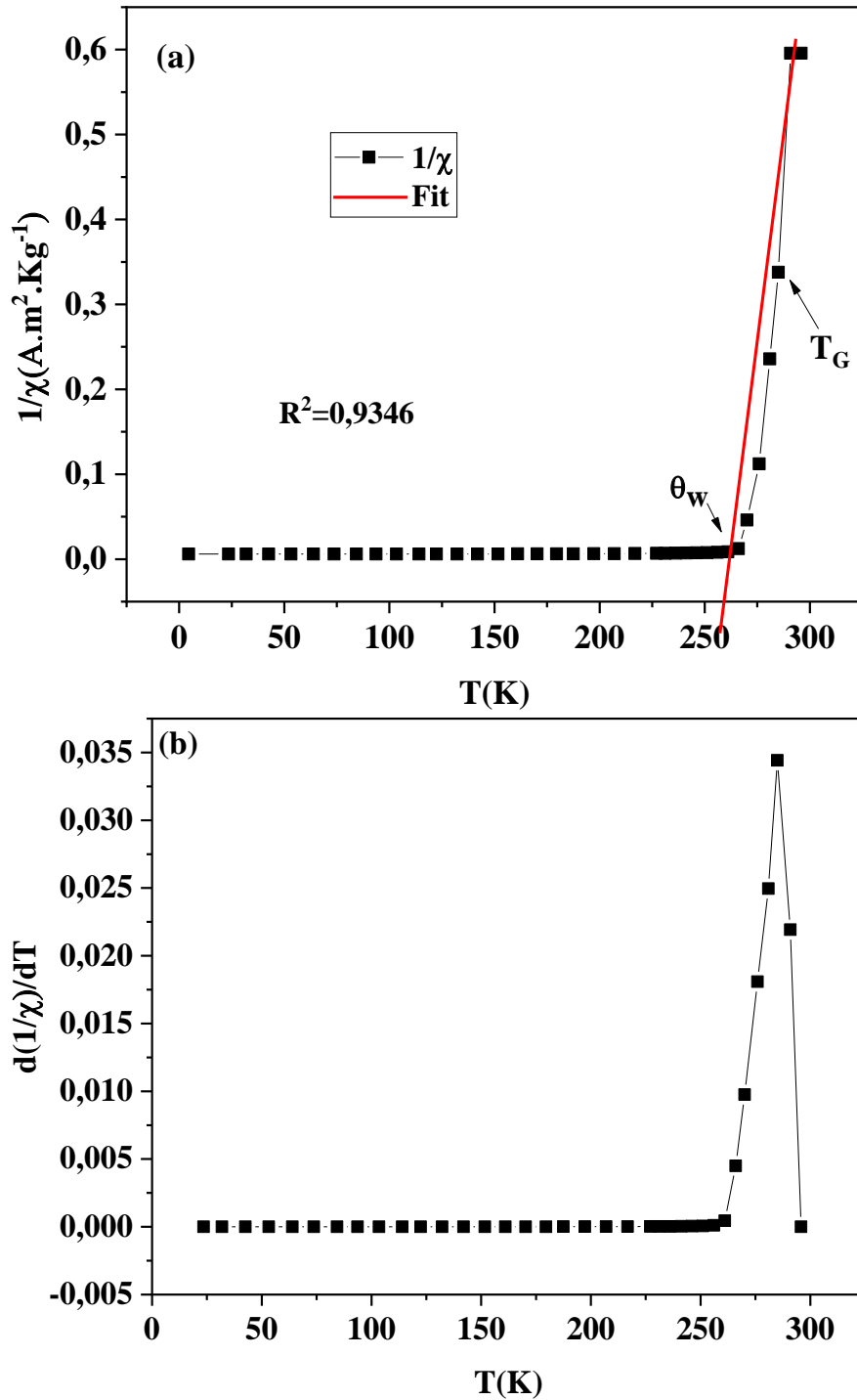
Les valeurs du moment effectif théorique total sont obtenues en utilisant la formule suivante:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\sum_i n_i (\mu_{eff}(i))^2} \mu_B \quad (V.5)$$

Dans notre cas, le moment effectif s'écrit :

$$\mu_{eff}^{th}(La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7) = \sqrt{1.4\mu_{eff}(Mn^{3+}) + 1.6\mu_{eff}(Mn^{4+})} \quad (V.6)$$

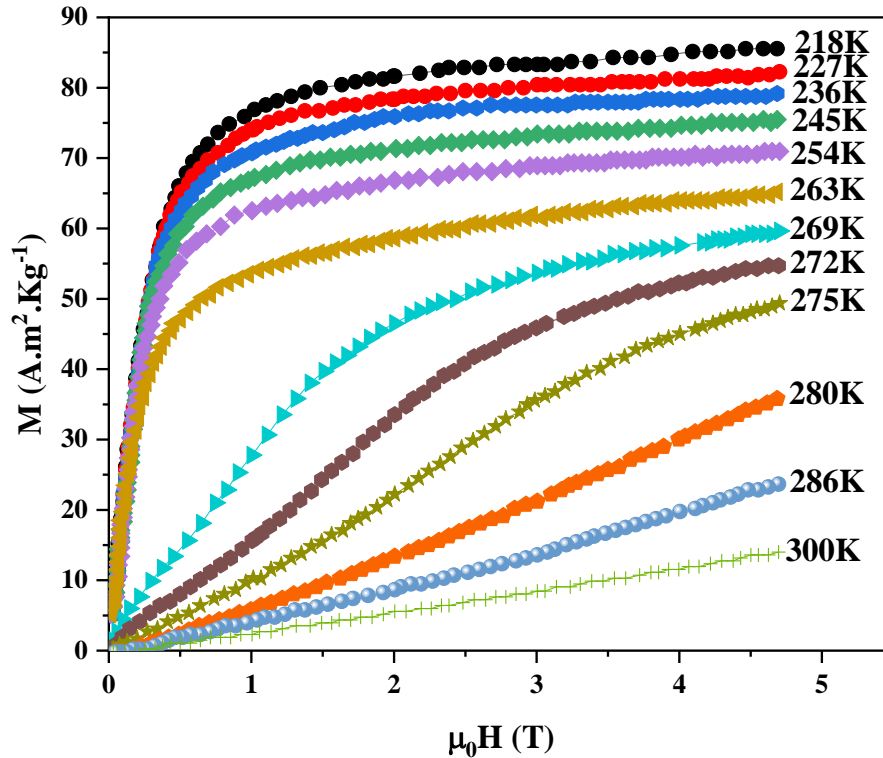
$$\mu_{eff}^{th} = 3.61\mu_B$$



**Figure V.3** : (a) Inverse de de la susceptibilité magnétique pour un champ magnétique de 5000 Oe. La ligne rouge *représente l'ajustement* suivant la loi de Curie-Weiss. (b) variation de dérivé de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour un champ magnétique de 5000 Oe.

## V.2.2. Effet magnétocalorique

Dans la réf [03] l'aimantation isotherme de  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  a été mesurée avec un pas de champ de 0.05T dans un intervalle de champ magnétique de 0 à 5 T et un pas de température de 3 K. Certaines de ces mesures sont présentées sur la **Figure V.04**.



**Figure V.04:** Aimantation isotherme pour l'échantillon  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  mesurée à différentes températures autour de  $T_c$ [03].

- *Diagrammes d'Arrott*

Pour déterminer l'ordre et la nature de la transition magnétique nous avons utilisé les diagrammes d'Arrott. Les diagrammes d'Arrott représentent la variation du carré de l'aimantation ( $M^2$ ) par rapport à  $\mu_0 H/M$ . Les diagrammes d'Arrott pour  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  sont montrés dans la **Figure V.05**. Selon le critère de Banerjee [06], une pente négative dans les diagrammes d'Arrott indique une transition magnétique de type premier ordre.

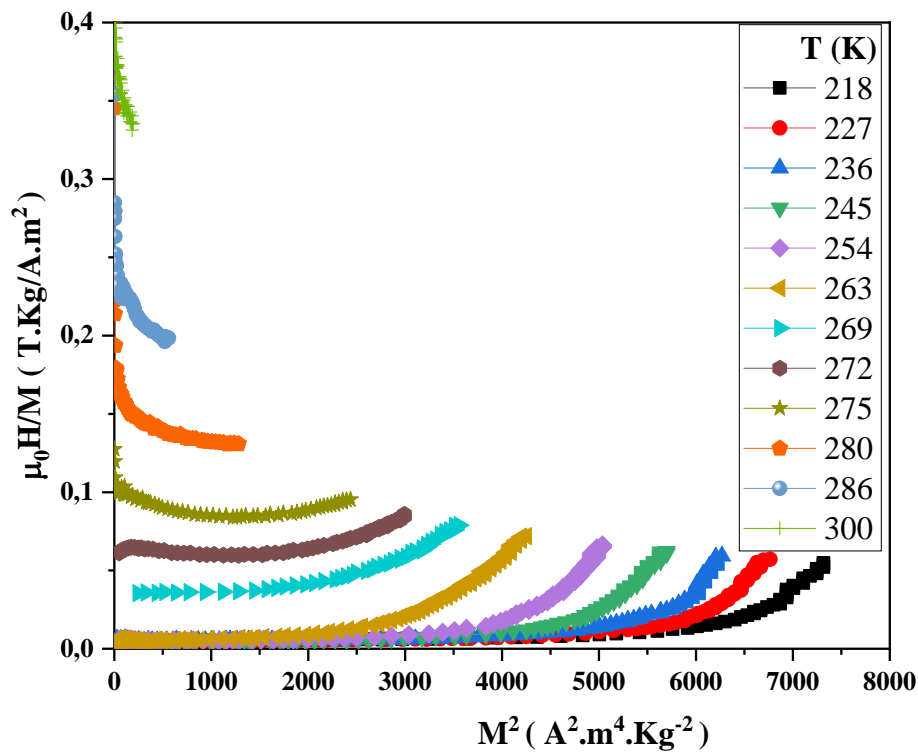


Figure V.5 : Diagrammes d'Arrott (ajustements cubiques) de  $\mu_0 H/M$  vs.  $M^2$

- *Théorie de Landau*

La **Figure V.06** montre les valeurs des coefficients de Landau  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  pour le matériau  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  au voisinage des températures de transition. La valeur de la température caractéristique  $T_C$  correspondant à la valeur positive minimale de  $A$  est égale à 263 K, sachant que le signe du coefficient  $B$  en ce point est négatif. Selon le critère de Banerjee [06], le système étudié  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  est caractérisé par une transition du 1<sup>er</sup> ordre. Pour les autres coefficients, lorsque  $T > T_C$ ,  $C(T)$  diminue et  $D(T)$  augmente.

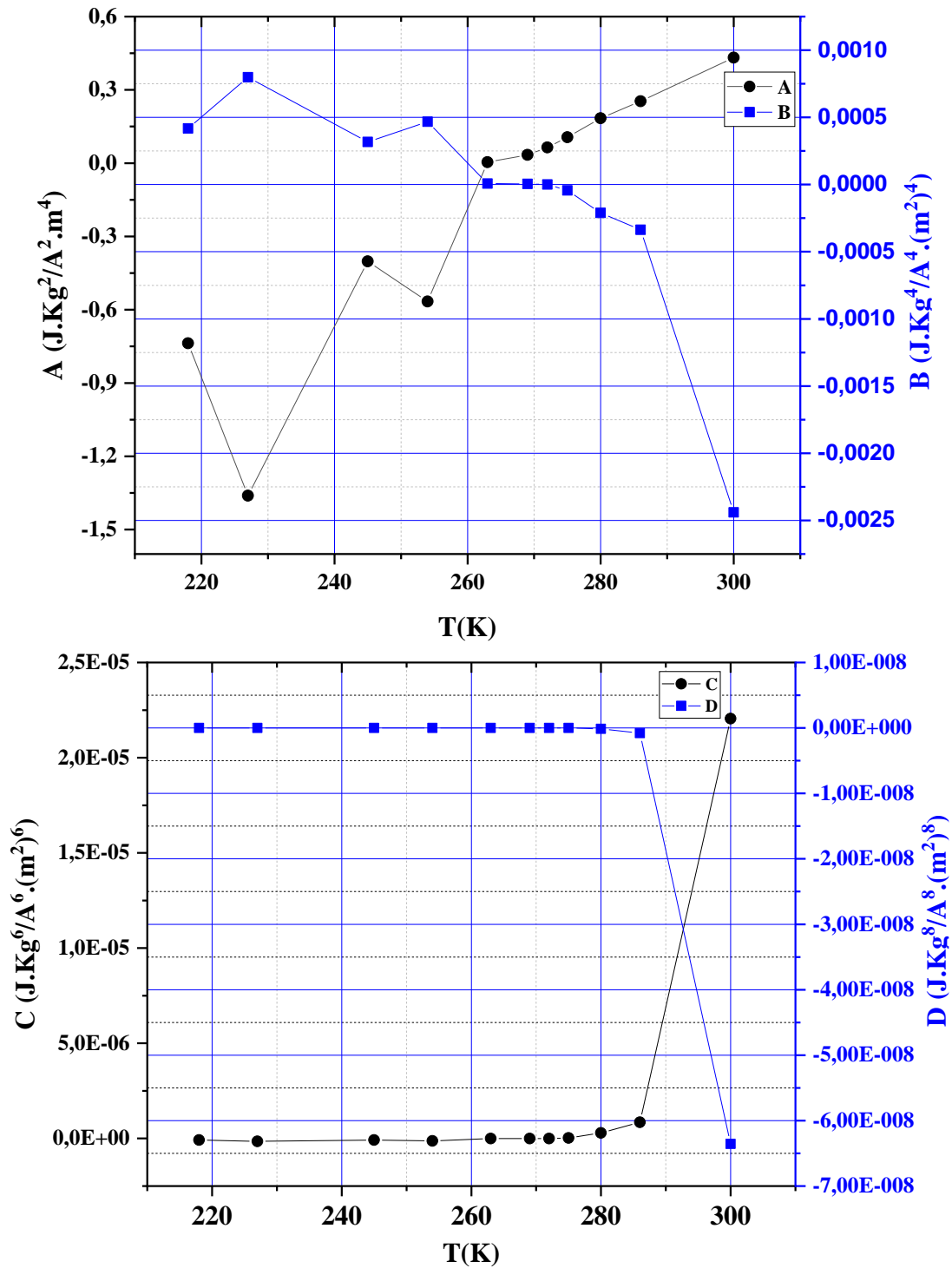


Figure V.06 : Variation des coefficients de Landau  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  et  $D(T)$  en fonction de la température.

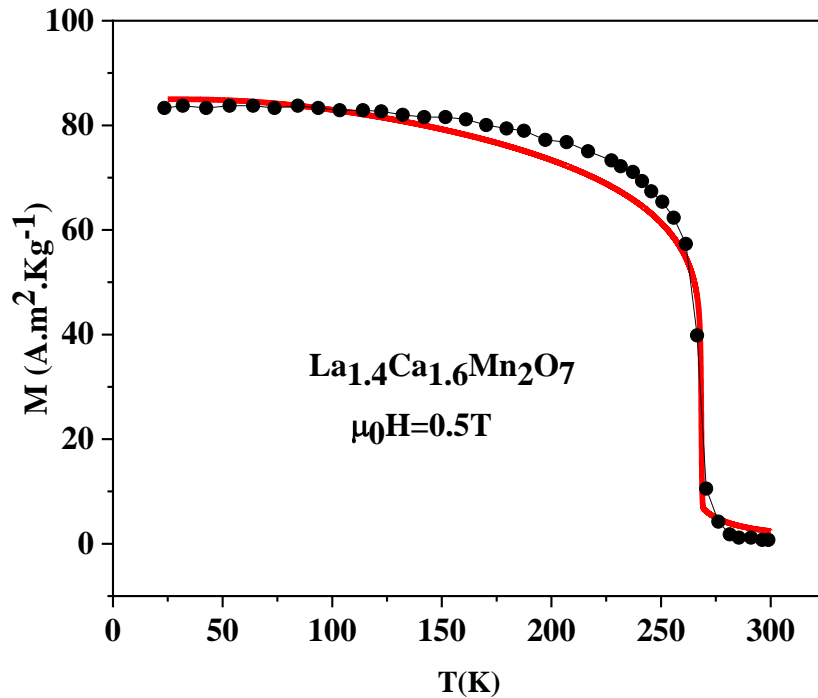
- **Modèle de Bean-Rodbell**

Dans le but de trouver les bons paramètres nécessaires pour déterminer la variation d'entropie en utilisant le modèle de Bean-Rodbell, nous avons reproduit l'aimantation à  $\mu_0 H = 0.5T$  rapporté dans Réf. [03]. Pour être cohérent avec les données expérimentales, nous avons choisi la valeur de l'aimantation de saturation d'environ  $M_s = 85 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$  et nous avons pris la valeur théorique du facteur de Lande  $g = 2$ . En plus, la valeur théorique de  $J$  est estimée en respectant les règles de Hund, en tenant en compte l'effet du champ cristallin où le moment orbital  $L$  est fixé ( $L = 0$ ) pour les métaux de transition ayant l'orbitale « d » exposée au champ colombien créé par les anions d'oxygène et les autres cations de l'échantillon [07]. Seuls les ions de manganèse ( $Mn^{3+}, Mn^{4+}$ ) sont responsables du ferromagnétisme dans le matériau  $La_{1.4}^{3+}Ca_{1.6}^{2+}Mn_{1.4}^{3+}Mn_{1.6}^{4+}O_7^{2-}$ . Les configurations électroniques des  $Mn^{3+}, Mn^{4+}$  sont présentées dans le **Tableau IV.2**.

$$J = S = 1.4S(Mn^{3+}) + 1.6S(Mn^{4+}) = (1.4 \times 2) + (1.6 \times \frac{3}{2})$$

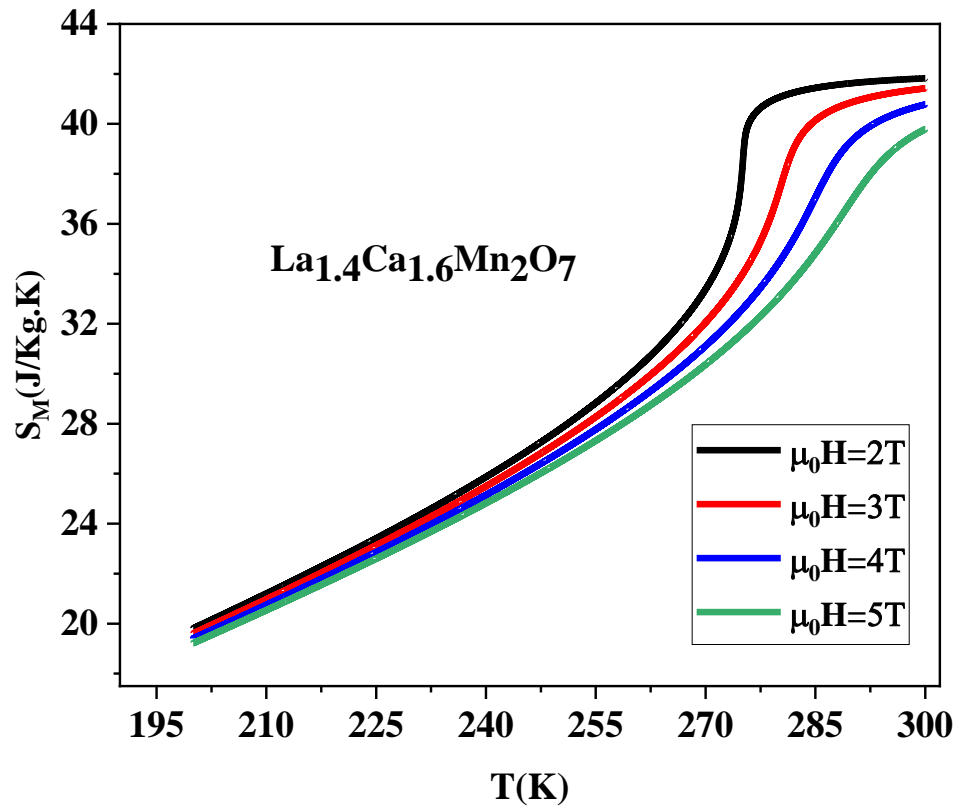
$$J = 2.8 + 2.4 = 5.2$$

La valeur calculée du moment cinétique total des ions ( $J$ ) est de 5.2. Pour déterminer le paramètre d'ordre  $\eta$  et la température de Curie en absence de déformation  $T_0$ , l'aimantation peut être tracée en fonction de la température pour les différentes valeurs de  $\eta$  et de  $T_0$ . Ainsi, nous pouvons déterminer les paramètres du modèle où la théorie coïncide avec l'expérience [03]. Les meilleurs paramètres de modèle obtenus sont  $\eta = 1.75$  et  $T_0 = 251 \text{ K}$ . La **Figure V.7**, montre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique appliqué de 0.5 T. D'après la **Figure V.7**, nous remarquons très bien que l'expérience coïncide suffisamment avec le modèle, ce qui montre qu'il s'agit donc de bons paramètres.

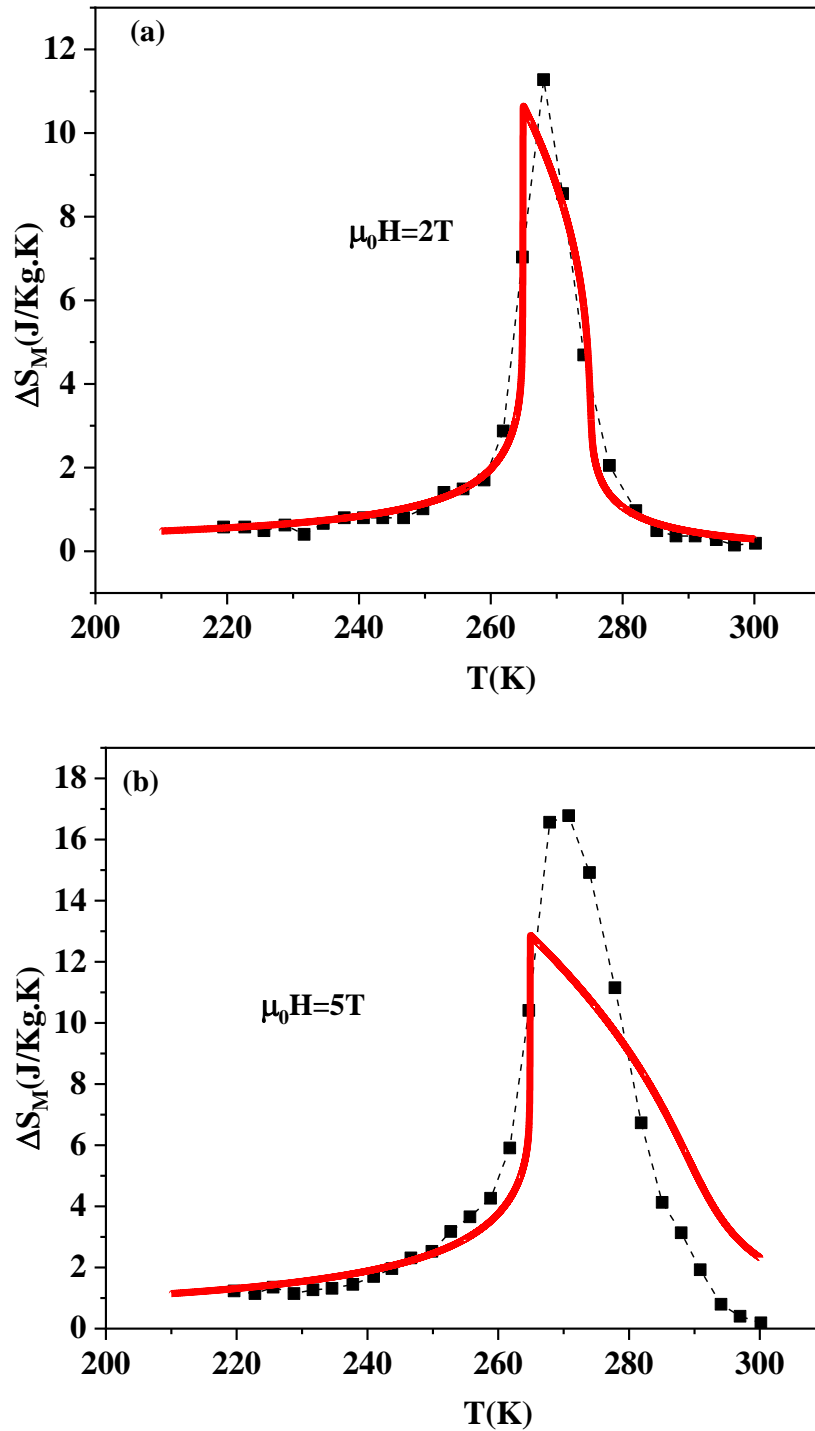


**Figure V.07 :** Dépendance de l'aimantation  $M$  en fonction de température du  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  sous un champ magnétique de 5000 Oe. Le symbole noir représente les données expérimentales de la référence [03]. La ligne rouge représente les résultats obtenus par le modèle de Bean Rodbell.

La comparaison entre la variation d'entropie expérimentale et celle calculée à partir du modèle de Bean Rodbell est donnée dans le **Tableau V.3**. Pour un changement du champ magnétique de 0 à 2 T, la variation d'entropie calculée est voisine de 10.62 J/kg.K, ce qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature (11.3 J/kg.K) [03] (16.8 J/kg.K) à 5T. Cette valeur est presque deux fois supérieure à celle du gadolinium (5 J/kg.K) dans les mêmes conditions du champ magnétique. L'effet magnétocalorique géant observé dans le composé  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  est attribué essentiellement à la nature de la transition magnétique typiquement du premier ordre.



**Figure V.08 :** Evolution de l'entropie théorique en fonction de la température sous différents champs magnétiques.



**Figure V.9:** Variations d'entropie magnétique du  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Le symbole noir représente Les données expérimentales de la référence [03]. La ligne rouge représente les résultats obtenus par le modèle de Bean Rodbell.

**Tableau V.3:** Valeurs calculées des propriétés magnétocaloriques pour  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

	$\Delta\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ ( $J \cdot Kg^{-1} K^{-1}$ )
Relation de Maxwell	2	11.3[03]
	5	16.8[03]
Modèle de Bean-Rodbell	2	10.62
	5	12.8

**Conclusion:**

Nous avons étudié dans ce chapitre, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Des modèles théoriques tels que les diagrammes d'Arrott, la théorie de Landau ont été utilisés pour mieux comprendre la transition de phase dans ce matériau. Les calculs ont montré que le matériau est caractérisé par une transition de phase du premier ordre. L'effet magnétocalorique géant dans le matériau  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  est analysé à l'aide du modèle de Bean-Rodbell. En utilisant,  $J = 5.2$ ,  $\eta = 1.75$  et  $T_0 = 251K$  comme paramètres optimisés du modèle, un bon accord entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques a été observé. Les petites déviations observées entre l'expérience et la théorie sont attribuées essentiellement à l'approche simplifiée du modèle de Bean Rodbell.

## RÉFÉRENCES

- [1] Taşarkuyu, E., Coşkun, A., Irmak, A. E., & al. «Effect of high temperature sintering on the structural and the magnetic properties of  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ». *Journal of alloys and compounds*, 2011, vol. 509, no 9, p. 3717-3722.
- [2] M'nassri, R., Nofal, M. M., de Rango, P., & Chniba-Boudjada, N. «Magnetic entropy table-like shape and enhancement of refrigerant capacity in  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ – $\text{La}_{1.3}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  composite». *RSC advances*, 2019, vol. 9, no 26, p. 14916-14927.
- [03] Zhu, H., Song, H., & Zhang, Y. «Magnetocaloric effect in layered perovskite manganese oxide  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ». *Applied physics letters*, 2002, vol. 81, no 18, p. 3416-3418.
- [04] M'Nassri, R. «Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnétocalorique». 2013. *Thèse de doctorat*. Université de Grenoble.
- [05] Issaoui, F. «Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $\text{A}_m\text{BO}_n$ ) et monocristaux ( $\text{RMX}_m$ )». 2012. *Thèse de doctorat*. Université de Grenoble.
- [06] Banerjee, B. K. «On a generalised approach to first and second order magnetic transitions». *Physics letters*, 1964, vol. 12, no 1, p. 16-17.
- [07] Hsini, M., Khadhraoui, S., Zaidi, N., & Alrowaili, Z. A. «Modeling the Magnetocaloric Effect of  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  by the Mean-Field Theory». *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, vol. 31, p. 3717-3722.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Notre but du travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse est la modélisation des différents paramètres magnéto-caloriques de nouveaux matériaux magnéto-caloriques. Nous nous sommes intéressés précisément aux matériaux de type pérovskite à base de manganites, en raison de la possibilité de son application dans les technologies modernes telles que la réfrigération magnétique. Nous avons rappelé les différents modèles et théories pour faire l'étude.

Les résultats obtenus montrent que :

- Tout d'abord, nous avons calculé les propriétés magnéto-caloriques du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ . Les diagrammes d'Arrott montrent que  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  sont caractérisés par une transition magnétique du second ordre. Ce résultat est soutenu par le modèle phénoménologique universel proposé par Franco et al. L'étude de l'effet magnéto-calorique contient diverses valeurs de champ magnétique faibles et élevées. Le maximum de la variation d'entropie magnétique ( $|\Delta S_M^{max}|$ ), voisine de 0.995 et 2.194  $J.Kg^{-1}K^{-1}$  sous un champ magnétique de 2T et 5T qui accompagne une pleine largeur à mi-hauteur  $\delta T_{FWHM}$ . Leurs variations entropies magnétiques et leurs puissances de refroidissement relative (RCP) rendent la possibilité de les utiliser dans la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante.
- La série des composés  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  a été étudiée par le modèle phénoménologique de Hamad et par la relation de Maxwell. Les mesures magnéto-caloriques ont montré que la température de Curie augmente avec l'augmentation de la concentration de Sr, jusqu'à se rapprocher de la température ambiante. Les résultats obtenus par le modèle phénoménologique universel montrent

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

---

que ces composés  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  possèdent tous la transition de phase du second ordre.

- Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude du matériau  $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , en utilisant le modèle de Bean Rodbell. L'étude magnétique nous a permis de déterminer les différents paramètres magnétiques. Ce matériau est de transition de phase de premier ordre, ce qui lui confère un effet magnétocaloriques très important. Le maximum de la variation d'entropie magnétique, voisine de  $10.62$  et  $12.8 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  sous un champ magnétique de  $2T$  et  $5T$ .

Enfin, tous ces résultats que nous avons présenté, nous encourage à poursuivre notre étude. Il serait également bon d'étudier les mêmes propriétés magnétocaloriques par d'autres méthodes telles que le champ moyen et il serait également intéressant d'étudier d'autres propriétés physiques qui caractérisent les matériaux multifonctionnels telles que les propriétés électro-caloriques et l'effet piézoélectrique.

## LISTE DES PUBLICATIONS DANS LES JOURNEAUX

1. **A. BRAHIMI**, A.E. MERAD, M. ELLOUZE, M.B. KANOUN. « Theoretical study of the magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  perovskite manganites at low and high applied magnetic fields: Landau theory and phenomenological models » . *Journal of Bulletin of Materials Science*, 2022, vol. 45, no 2, p. 1-8.

## LISTE DES PRÉSENTATIONS AUX CONFÉRENCES NATIONALES

1. **A. BRAHIMI**, A.E. MERAD, M.B. KANOUN. Poster presentation : « Modèle phénoménologique de L'effet magnétocalorique dans autour de la température ambiante ». *1st National Conference on Theoretical Physics*, 8-09 Décembre 2021, organisé par le Laboratoire de Physique Théorique de l'Université de Tlemcen, Algérie.

2. **A. BRAHIMI**, A. E. MERAD, M. B. KANOUN. Oral Presentation : « Modélisation de l'effet magnétocalorique de  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  pour l'application dans le refroidissement magnétique : une nouvelle technologie d'économie d'énergie prometteuse ». *Conférence National sur les Energies Renouvelables et l'Efficacité Energétique CNEREE*, 13 février 2021, organisée par Université Ahmed DRAIA Adrar, Algérie.

## LISTE DES PRÉSENTATIONS AUX CONFÉRENCES INTERNATIONALES

1. **A. BRAHIMI**, A.E. MERAD, M.B. KANOUN. Poster presentation : «Investigation of Magnetocaloric Effect using Theoretical Models in  $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ». *7st Virtual international conference on Science, Technology and Management In Energy*, 16-17 Décembre 2021, organisé par l'Institut Mathématique SANU (Université de Belgrade), Serbia.

2. **A. BRAHIMI**, A.E. MERAD, M.B. KANOUN. Communication Poster : « Prediction of magnetocaloric properties of perovskite material  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.23}\text{Rb}_{0.1}\text{MnO}_3$  ». *III<sup>èmes</sup> Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux- JMSM'2020*, De 09 au 11 Mars 2020, à Université Ahmed Ben Bella Oran, Algérie.

3. **A. BRAHIMI**, A. E. MERAD, M.B. KANOUN. Communication Poster : « Etude de l'Effet magnétocalorique dans le Nouveau Composé  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ : Application au refroidissement non polluant ». *1st International Conference on Renewable Energy and Energy Conversion ICREEC'2019*, De 11 au 13 Novembre 2019, à l'USTO-MB Oran, Algérie.

**PUBLICATION DANS LES ACTES DE CONFÉRENCES  
INTERNATIONALES À COMITÉ DE LECTURE**

1. **A. BRAHIMI, A.E. MERAD, M.B. KANOUN** «Study of the magnetocaloric effect in the new compound  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  :Application to non-polluting cooling» In: *ICREEC 2019*. Springer, Singapore, 2020. p. 619-625.
2. **Asme BRAHIMI, Abdelkrim El Hasnaïne MERAD, Mohammed Benali KANOUN** «Investigation of Magnetocaloric Effect Using Theoretical Models in  $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ » In: *eNergetics2021*. Belgrade, Serbia, 2021. p. 255-259.



# Theoretical study of the magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ perovskite manganites at low and high applied magnetic fields: Landau theory and phenomenological models

ASME BRAHIMI<sup>1,2</sup>, ABDELKRIM ELHASNAÏNE MERAD<sup>2,\*</sup> , MOHAMED ELLOUZE<sup>3</sup> and MOHAMMED BENALI KANOUN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Automatic Laboratory, A. Belkaid University, Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup>Solid State Physics Team, Theoretical Physics Laboratory, Faculty of Sciences, A. Belkaid University, Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>3</sup>Faculty of Sciences of Sfax, LMEEM, Sfax University, B.P. 1171, 3000 Sfax, Tunisia

<sup>4</sup>Department of Physics, College of Science, King Faisal University, P.O. Box 400, Al-Ahsa 31982, Saudi Arabia

\*Author for correspondence (aemerad@gmail.com)

MS received 29 October 2021; accepted 17 January 2022

**Abstract.** In this study, the magnetic and magnetocaloric properties of a recently elaborated  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  perovskite manganites have been modelled using different theoretical methods based on Landau theory and phenomenological models. The calculations were done by exploring the measurement data of magnetization vs. temperature at various low and high magnetic field values. The results confirmed that this compound has a magnetic phase transition of the second-order type from ferromagnetic to paramagnetic states at Curie temperature near the room temperature. The theoretical values of the magnetic entropy change ( $-\Delta S_M$ ) are estimated in low and high applied magnetic fields from these methods. The analysis of our obtained results of the relative cooling power indicated that this compound is a potential candidate material for magnetic refrigeration technology.

**Keywords.** Perovskite manganites; magnetocaloric effect; Landau theory; phenomenological models.

## 1. Introduction

Due to global warming, the need to use cooling technologies, in particular, has increased. At the same time, the existing cooling systems consume 15% of electricity generated globally and account for 10% of global greenhouse gas emissions. Therefore, the demand for cooling is expected to grow tenfold by 2050 [1], which also puts huge pressure on the electrical systems in many countries, while rising emissions. However, alternative coolers must be found or developed. Among the potential cooling technologies, magnetic refrigeration can be considered as a new emerging and alternative technology to conventional gas compression refrigeration systems. This emergent technology does not require the use of ozone-depleting or greenhouse effect related gases, which makes it environmentally friendly [2], large refrigeration efficiency and energy saving [3]. Magnetic refrigeration is based on the magnetocaloric effect (MCE) property of magnetic materials. The MCE is defined by a heating or cooling of a magnetic material under a change of a magnetic field.

It is known that the MCE is characterized by an adiabatic temperature change ( $\Delta T_{ad}$ ) and isothermal magnetic

entropy change ( $\Delta S_M$ ), induced by a variation of the external magnetic field [4]. Therefore, the MCE should exhibit the highest values near the magnetic phase transition temperature of the materials. In this context, the gadolinium (Gd) metal has been considered as the most active magnetic refrigerant at room temperature magnetic refrigerators with a large MCE, but its exorbitant price tag, which could be as high as \$ 4,000  $\text{kg}^{-1}$ , made its use somewhat limited [5]. Consequently, a lot of research has been done on magnetic materials that offered the best magnetic properties at a lower price, yielding many magnetocaloric materials. The rare-earth manganite perovskite with the general formula  $(R_{1-x}^{3+}A_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$  ( $R = \text{La, Nd, ...}$   $A = \text{Co, Sr, Ba, ...}$ ) has been the subject of a large number of recent studies due to their large range of properties such as colossal magnetoresistance (CMR) and MCE [6]. These materials may be industrially preferable because they offer several advantages: low production cost, chemical stability, corrosion-free effect and high resistivity [7]. Among the various manganite perovskites,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  is ferromagnetic with a transition at the highest value of Curie temperature  $T_c = 360 \text{ K}$  [8]. It is distinguished by a

maximum change of magnetic entropy ( $\Delta S_M^{\max}$ ) corresponding to  $2.68 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  under a magnetic field of  $2T$  at  $370 \text{ K}$ , which is advantageous for technological applications. To further improve the MCE properties of manganite perovskite, the new investigation strategy is advanced by the prospects of realizing new systems, by means of substituting rare earth with a divalent ion as  $\text{Sr}^{2+}$  to obtain a large range of magnetic entropy change. Moreover, the Mn-site substitutions with transition metal as Fe [9] can also be applied to control magnetic entropy change owing to the weakened double-exchange interactions between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ions of the pristine structures.

Many experimental works based on  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  materials, with tailoring the MCE properties through divalent and transition metals dopants, have been achieved. More recently, Dhahri and co-workers [10] have investigated the experimental synthesis of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  by using solid-state reaction technique. They reported that doping 5% of Fe at Mn sites in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  can lead to a transition from ferromagnetic to paramagnetic state with increasing temperature. Here, a Curie temperature of  $310 \text{ K}$  was observed. Several theoretical methods are performed to study the MCE such as phenomenological and statistical approaches. These methods are based fundamentally on the temperature dependence of the magnetization ( $M(T)$ ) data [11–13]. However, the results depend essentially on the choice of the used method, the temperature interval and the applied magnetic field intensity.

Motivated by the experimental progress of the MCE towards the doping of Fe with Mn, we used different theoretical methods based on Landau's theory and phenomenological models such as those of Hamad [14], Franco *et al* [15] and Maxwell relations, in order to simulate the dependence of the magnetization on the temperature change and hence, to determine the magnetocaloric properties, including the change of magnetic entropy, change in heat capacity and relative cooling power (RCP) for low and high applied magnetic fields.

## 2. Methodology

As indicated above, the chosen material, namely the perovskite manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  was recently elaborated by solid-state reaction at higher temperature up to  $1400^\circ\text{C}$ , using several oxide precursors  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the form of powders. The structural, magnetic magnetocaloric properties as well as the critical exponents were investigated. RCP is obtained for an applied magnetic field of  $5 \text{ T}$ . More details are given in [10]. We explored the experimental data of the magnetization *vs.* temperature  $M_{-\mu_0 H}$  for several applied magnetic fields. Among the main goals of our theoretical study is to analyse the behaviour of the RCP and provide the corresponding

values for a wide range of the applied magnetic fields (low and high), since the only available experimental value is given only for  $5 \text{ T}$ .

For that, two theoretical methods are used: The first method that we have chosen for high magnetic fields is the basic computational Landau theory. It is coupled with the 'soft mode' concept, which provides a simple picture of many structural phase transitions in terms of relatively few phenomenological constants [16]. The second method is the model of Hamad that we have chosen for low magnetic fields. It has been widely used in recent years to investigate the magnetocaloric properties for a magnetic system, and which had previously shown its efficiency, for low applied magnetic fields, for example, in  $\text{Nd}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  manganites [17,18]. Our results of the magnetocaloric effect obtained by these two above methods were compared and consolidated with our results obtained using the Maxwell relation.

Finally, we extended our study to evaluate the universal curve of the magnetic entropy  $\Delta S_M(T)$  for the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , below and above  $T_c$ , using the Franco *et al* [15] universal model. We predicted the corresponding free parameter values related to this compound. More details on these theoretical considerations of our methodology regarding the Landau theory and several models as indicated above, are described in the following.

### 2.1 Landau theory of phase transitions

The main idea of the Landau theory, in its original general form, is simply that out of all the complexities of statistical mechanics, one can (e.g., mean-field theory) reduce the behaviour of a system undergoing a phase transformation to that of a few order parameters governed by a free energy functional, which depends on those order parameters, temperatures and pressure [19]. According to this theory, Amaral *et al* [20,21] proposed a model with a contribution from the magnetoelastic and electronic interaction in manganites, where free energy is dependent on three coefficients  $A(T)$ ,  $B(T)$  and  $C(T)$ . Recently, in order to reduce the difference between the experimental results and the results of this model [22], Hsini *et al* [23] added another coefficient  $D(T)$ , and the development of the free energy as a function of the temperature  $T$  and the magnetization  $M$  will be in the eighth order as follows:

$$G(T, M) \cong G_0 + \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 + \frac{1}{6}C(T)M^6 + \frac{1}{8}D(T)M^8 - \mu_0 HM. \quad (1)$$

Equation (1) is minimized with respect to the magnetization  $M$  ( $\frac{\partial G}{\partial M} = 0$ ). After this step, the magnetic equation of state is:

$$\frac{H}{M} = A(T) + B(T)M^2 + C(T)M^4 + D(T)M^6. \tag{2}$$

The parameters  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  and  $D(T)$  represent the Landau coefficients. The magnetic entropy change is obtained from the differentiation of the magnetic part of the free energy with respect to temperature as follows:

$$\begin{aligned} S(T, M) &= \left( \frac{\partial G(\mu_0 H, T)}{\partial T} \right)_H \\ &\cong \frac{1}{2} A'(T) M^2 + \frac{1}{4} B'(T) M^4 + \frac{1}{6} C'(T) M^6 \\ &\quad + \frac{1}{8} D'(T) M^8 \end{aligned} \tag{3}$$

where  $A'(T) = \frac{\partial A}{\partial T}$ ,  $B'(T) = \frac{\partial B}{\partial T}$ ,  $C'(T) = \frac{\partial C}{\partial T}$  and  $D'(T) = \frac{\partial D}{\partial T}$ .

Based on the renormalization group approach to scaling [24], Dong *et al* [25] have reported that the variation of entropy under a zero magnetic field is not zero. So, it is written as follows:

$$\begin{aligned} -\Delta S_M(T, \mu_0 H) &= S_M(T, \mu_0 H) - S_M(T, 0) \\ &= \frac{1}{2} A'(T) (M^2 - M(0)^2) + \frac{1}{4} B'(T) (M^4 - M(0)^4) \\ &\quad + \frac{1}{6} C'(T) (M^6 - M(0)^6) + \frac{1}{8} D'(T) (M^8 - M(0)^8). \end{aligned} \tag{4}$$

RCP is given as [26]:

$$\text{RCP} = -\Delta S_M^{\text{max}}(T, \mu_0 H_{\text{max}}) \times \delta T_{\text{FWHM}}. \tag{5}$$

### 2.2 Phenomenological model of Hamad

According to the phenomenological model of Hamad [14], the variation of the magnetization as a function of temperature for an applied magnetic field is modelled by the following relation:

$$M = \left( \frac{M_i - M_f}{2} \right) \tanh(A(T_c - T)) + BT + C \tag{6}$$

where  $M_i$  and  $M_f$  represent respectively the initial and the final values of the magnetization at the ferromagnetic-paramagnetic transition (FM-PM).  $T_c$  is the Curie temperature at which  $\left( \frac{dM}{dT} \right)$  shows a minimum. The coefficients  $A, B$  and  $C$  are defined as:

$$\begin{cases} A = \frac{2(B - S_c)}{M_i - M_f}, \\ B = \left( \frac{dM}{dT} \right)_{T_i}, \\ C = \left( \frac{M_i + M_f}{2} \right) - BT_c, \end{cases}$$

where  $S_c = \left( \frac{dM}{dT} \right)_{T_c}$ . The variation of magnetic entropy under a variation  $\Delta\mu_0 H$  magnetic field can be calculated by

equation (7), and the maximum of this variation obtained at  $T = T_c$  can be calculated by equation (8). Thus

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= \int_0^{\mu_0 H_{\text{max}}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H d\mu_0 H \\ &= \left( -A \left( \frac{M_i - M_f}{2} \right) \text{sech}^2(A(T_c - T)) + B \right) \mu_0 H_{\text{max}}, \end{aligned} \tag{7}$$

$$\Delta S_{\text{max}} = \mu_0 H_{\text{max}} \left( -A \left( \frac{M_i - M_f}{2} \right) + B \right). \tag{8}$$

The full-width at half-maximum  $\delta T_{\text{FWHM}}$  can be evaluated by the following equation:

$$\delta T_{\text{FWHM}} = \frac{2}{A} \cos^{-1} \left( \sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}} \right). \tag{9}$$

RCP, according to the phenomenological model is given by

$$\begin{aligned} \text{RCP} &= -\Delta S_M(T, \mu_0 H_{\text{max}}) \times \delta T_{\text{FWHM}} \\ &= \left( M_i - M_f - 2 \frac{B}{A} \right) \mu_0 H_{\text{max}} \\ &\quad \times \cos^{-1} \left( \sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}} \right). \end{aligned} \tag{10}$$

The values of the heat capacity change are given by:

$$\begin{aligned} \Delta C_{P,H} &= -TA^2(M_i - M_f) \text{sech}^2(A(T_c - T)) \\ &\quad \tanh(A(T_c - T)) \mu_0 H_{\text{max}}. \end{aligned} \tag{11}$$

### 2.3 Maxwell relation

The magnetic entropy is related to the magnetization  $M$ , the magnetic field strength  $\mu_0 H$  and the absolute temperature  $T$  through the following Maxwell relation [27]:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \mu_0 H} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0 H}, \tag{12}$$

which means that

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, \Delta\mu_0 H) &= S_M(T, \mu_0 H) - S_M(T, 0) \\ &= \int_0^{\mu_0 H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} d\mu_0 H. \end{aligned} \tag{13}$$

The numerical integration of the latter gives the values of  $\Delta S_M$  in terms of  $M_{i+1}$  and  $M_i$  being the magnetization values measured at  $T_{i+1}$  and  $T_i$  temperatures at different values of fields according to the following equation [28]:

$$\Delta S_M(T, \Delta\mu_0 H) = \sum \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} d\mu_0 H. \tag{14}$$

The efficiency of materials in the magnetocaloric application as a function of the change in magnetic entropy defined by a parameter called RCP, is given as [26]:

$$\text{RCP} = -\Delta S_M^{\text{max}}(T, \mu_0 H_{\text{max}}) \times \delta T_{\text{FWHM}}, \quad (15)$$

where  $\delta T_{\text{FWHM}}$  is the full-width at half-maximum of the magnetic entropy change curve.

#### 2.4 Phenomenological universal model of Franco et al

In last decade, a phenomenological universal curve for the temperature dependence of  $\Delta S_M$  measured at different fields has been proposed by Franco et al [15]. According to this model, in the case of a second-order phase transition, all  $\Delta S_M(T)$  curves are normalized with their respective peak entropy change  $\Delta S_M^{\text{max}}$ , as  $\Delta S' = \Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{max}}$ . For the temperature axis, it should be rescaled in a different way, below and above  $T_c$ , as follows:

$$\theta = \begin{cases} \frac{T_c - T}{T_{r1} - T_c}, & T \leq T_c \\ \frac{T - T_c}{T_{r2} - T_c}, & T > T_c \end{cases}. \quad (16)$$

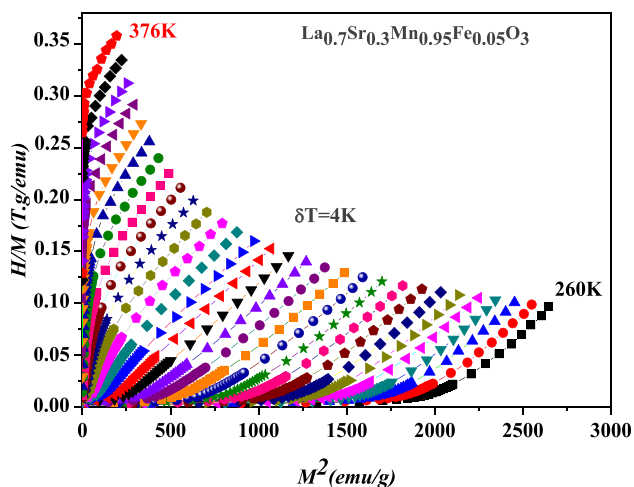
$\theta$  represents the rescaled temperature,  $T_{r1}$  and  $T_{r2}$  are the temperatures of the two reference points corresponding to  $\Delta S_M(T_{r1,2}) = \Delta S_M^{\text{max}}/2$ . The universal curve can be well-fitted by a Lorentz function [29]

$$\Delta S' = \frac{a}{b + (\theta - c)^2}, \quad (17)$$

where  $a$ ,  $b$  and  $c$  are the free parameters.

### 3. Results and discussion

To identify the nature of the magnetic phase transition of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , the isothermal magnetization values are gathered near  $T_c$ . Figure 1 depicts the plots of Arrott ( $H/M$  vs.  $M^2$ ). All plotted curves illustrate positive slopes, indicating a second-order magnetic transition of



**Figure 1.** Arrott plot curves (cubic fits) of  $H/M$  vs.  $M^2$ .

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ . Arrott diagrams are also designated to determine Landau coefficients using a series of cubic adjustments that was applied to the plots.

The temperature dependence of the Landau coefficients  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  and  $D(T)$  obtained for the compound  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  is shown in figure 2. The results showed that values of  $A$  change from negative, the value of characteristic temperature  $T_c$  corresponding to the minimum positive value, knowing that the sign of coefficient  $B$  at this point is obtained. According to the Banerjee criterion [30], the investigated system  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  has a second-order FM-PM transition. For the other coefficients, when  $T > T_c$ ,  $C(T)$  decreases and  $D(T)$  increases.

The entropy variation  $-\Delta S_M(T, \mu_0 H)$  under different values of the high magnetic field are estimated. The entropy changes as a function of temperature under 1T, 2T, 3T, 4T and 5T are illustrated in figure 3 compared with our estimated values from experimental data [10], using the Maxwell relation. We found that our results obtained by Landau theory are in good qualitative and quantitative agreement with the experimental data [10]. Table 1 summarizes magnetocaloric properties for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , obtained from Landau theory and Maxwell relation for several magnetic field (1 to 5) T. The inset of figure 3 shows the proportional relationship between the applied magnetic field ( $\mu_0 H$ ) and the magnetocaloric properties. In fact, when the magnetic field strength ( $\mu_0 H$ ) increases, the maximum of the entropy change  $|\Delta S_M^{\text{max}}|$  increases, giving rise to an increase in the magnetocaloric properties through the RCP quantity. Compared to the results of other candidate materials shown in table 2,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  is found to be a better material for magnetic refrigeration application at room temperature region.

The magnetic field dependence of  $|\Delta S_M^{\text{max}}|$  can be expressed as a power law of the magnetic field given by [31]:

$$|\Delta S_M^{\text{max}}| \approx a(\mu_0 H)^n, \quad (18)$$

where  $a$  is a constant and the exponent  $n$  depends on the magnetic state of the sample [32]. We have determined these two parameters by fitting equation (18) to our results obtained by Landau theory. The corresponding behaviour is illustrated in figure 4a and the values of constants  $a$  and  $n$  are found to be 0.555 and 0.862 at  $T_c$ , respectively. Similarly, to the field dependence of  $\Delta S_M^{\text{max}}$ , the RCP also followed the same nature of power law with the magnetic field, given by equation (19) [33] as:

$$\text{RCP} \approx b(\mu_0 H)^m, \quad (19)$$

where  $b$  and  $m$  are constant parameters.

Figure 4b illustrates the variation of the RCP as a function of the magnetic field  $\mu_0 H$  based on the fitting of our results from Landau theory, using equation (19). The obtained parameters are given as  $b = 19.07$  and  $m = 1.173$ .

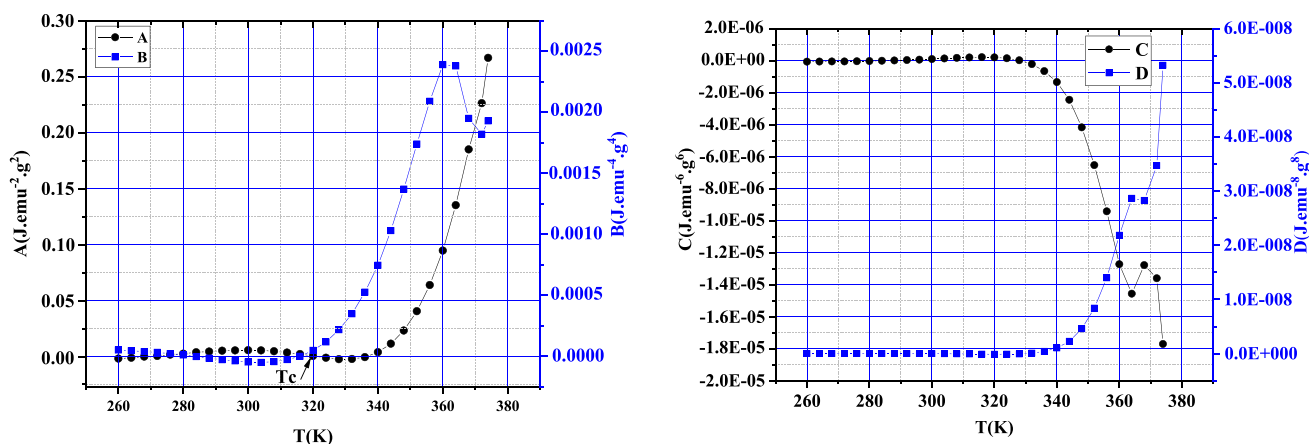


Figure 2. Variation of the Landau coefficients  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  and  $D(T)$  vs. temperature.

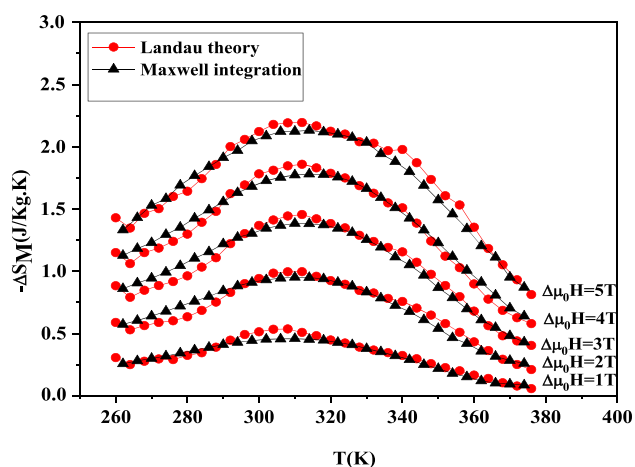


Figure 3.  $-\Delta S_M(T, \mu_0 H)$  vs. temperature under magnetic field applied. The red symbols represent modelled results (using equation (4)) and black symbols represent Maxwell results from experimental data [10].

Table 1. Comparison between values of magnetocaloric properties for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  obtained from Landau theory and Maxwell relation.

Method	$\Delta\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_M^{\max}$ ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$\delta T_{\text{FWHM}}$ (K)	RCP ( $\text{J Kg}^{-1}$ )	Ref.
Landau theory	1	0.536	39.176	20.991	This study
	2	0.995	49.417	49.205	This study
	3	1.456	53.250	77.517	This study
	4	1.859	54.391	80.607	This study
	5	2.194	61.617	135.218	This study
Maxwell relation	1	0.45813	52.285	23.953	This study
	2	0.95116	52.699	50.125	This study
	3	1.3839	54.359	75.227	This study
	4	1.7807	56.849	101.231	This study
	5	2.132	63.903	136.241	This study
	5	2.13	—	127.9	[10] <sup>(a)</sup>

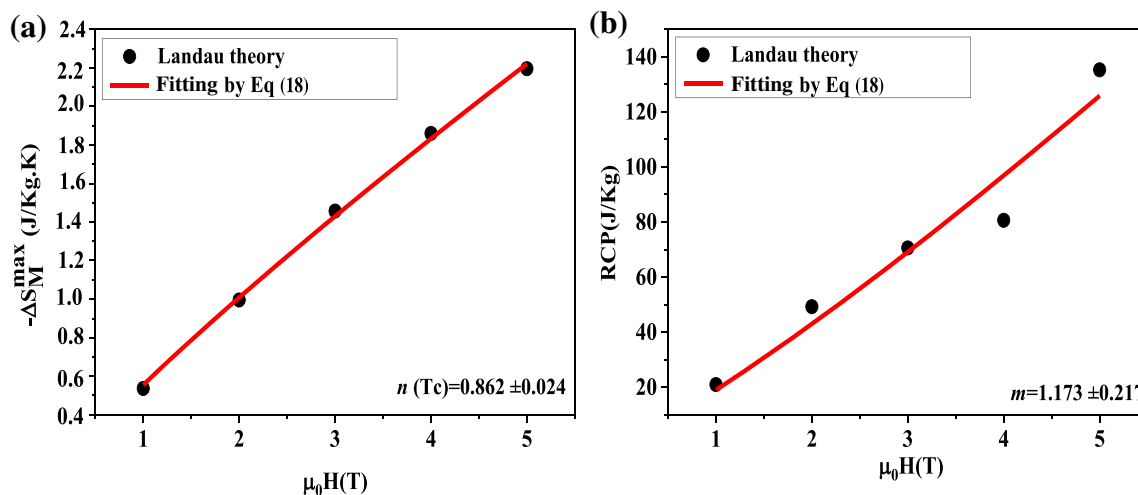
<sup>(a)</sup>Obtained from the experimental data.

At this step we showed that our results obtained with the Landau theory gives good prediction of the magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  for high applied magnetic field, compared to the results reported in [10]. Therefore, it is interesting to examine and evaluate the properties for low applied magnetic field by using a phenomenological model of Hamad [14]. However, the results for low magnetic fields are not available, and for that, we also used the Maxwell's relation to consolidate our final results.

First of all, using experimental data for low magnetic fields, we extracted the parameters mentioned previously ( $M_i, M_f, T_c, B, S_c$ ), and the obtained values are given in table 3. Using these parameters and by applying equation (10), we calculate the temperature dependence of the magnetization for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  at several values of applied magnetic field, as shown in figure 5. The obtained magnetization agrees well with the experimental

**Table 2.** Estimated values of magnetocaloric properties for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  from Landau theory compared with those of other compounds.

Compound	$\Delta\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_M^{\max}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	RCP (J kg <sup>-1</sup> )	Ref.
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	5	2.194	135.218	This study
$\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	5	1.65	41.41	[34]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	2	0.995	49.205	This study
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	2.5	2.3	34.5	[35]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	2	1.27	29	[36]

**Figure 4.** (a) Magnetic entropy change  $|\Delta S_M^{\max}|$  vs.  $\mu_0 H(T)$ ; (b) RCP vs.  $\mu_0 H(T)$  for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .

data. The  $M(T)$  curves show that the sample  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  has a magnetic transition from ferromagnetic to paramagnetic at  $T_c$  near the room temperature.

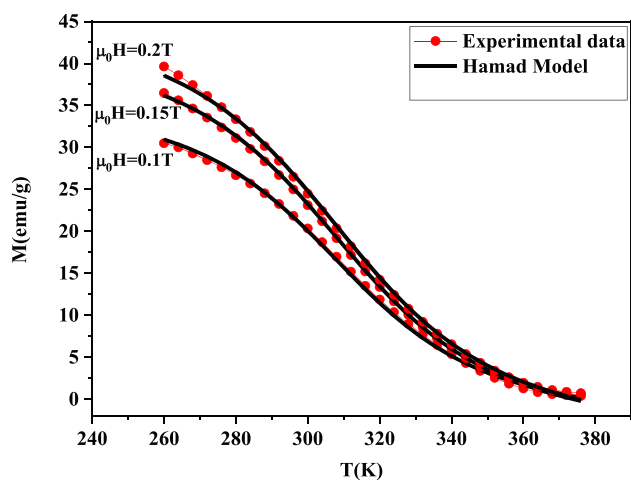
We determined the dependence of magnetic entropy changes with temperature using both Maxwell relation and phenomenological model of Hamad at different low magnetic fields: (0.1, 0.15, 0.2) T for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , as illustrated in figure 6. We can see that the magnetic entropy changes increases and reaches the maximum near the room temperature for two used methods.

Table 4 summarizes our calculated magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  estimated with Maxwell relation and Hamad model for different values of low magnetic field.

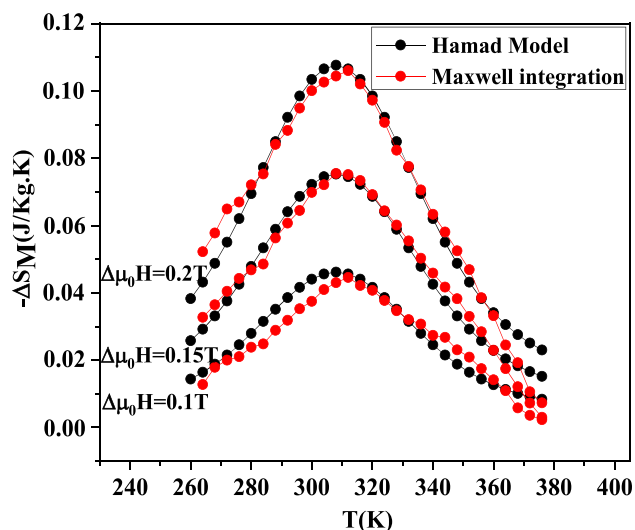
The interesting step now is to present an analysis of the magnetic entropy changes  $\Delta S_M$  using a phenomenological universal model proposed by Franco *et al* [15] as described above. All  $\Delta S_M(T)$  curves are normalized with their respective peak entropy change  $\Delta S_M^{\max}$ . The collapse of these curves, together with the rescaled  $\Delta S_M$  of the curves is shown in figure 7. All these curves collapse into one universal curve, which confirms that the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  system presents a second-order phase transition. The universal curve is fitted by equation (17) of the Lorentz function, by taking into account the asymmetry of the curve. Our predicted free parameters corresponding to the universal curve for the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , below and above  $T_c$  are given as:

**Table 3.** Hamad model parameters for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  at low applied magnetic field values.

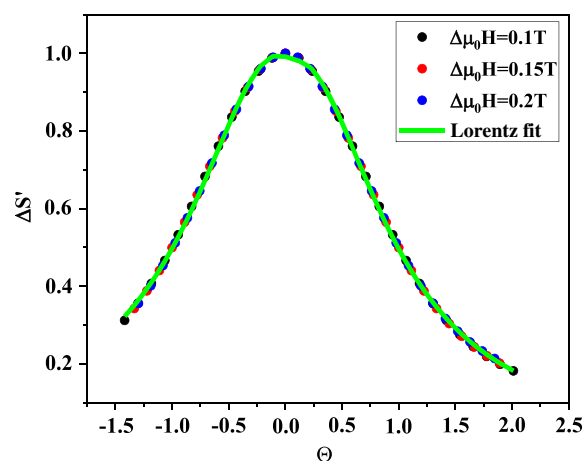
$\mu_0 H(T)$	$M_i$ (emu g <sup>-1</sup> )	$M_f$ (emu g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (K)	$B$ (emu g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$S_c$ (emu g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0.1	30.16	3.04	308	- 0.05	- 0.44
0.15	35.51	3.1	308	- 0.06	- 0.502
0.2	37.68	3.68	308	- 0.068	- 0.526



**Figure 5.** Magnetization vs. temperature under low magnetic field. The red lines represent modelled results and symbols represent the experimental data.



**Figure 6.** Calculated magnetic entropy changes of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  vs. temperature under a low magnetic field. The red symbols represent Maxwell integration results and the black symbols represent modelled results by Hamad model.



**Figure 7.** Universal behaviour of magnetic entropy curves for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  at low magnetic fields.

- For  $T \leq T_c$ :  $a = 0.882$ ,  $b = 0.885$  and  $c = -0.058$ .
- For  $T > T_c$ :  $a = 0.821$ ,  $b = 0.837$  and  $c = 0.095$ .

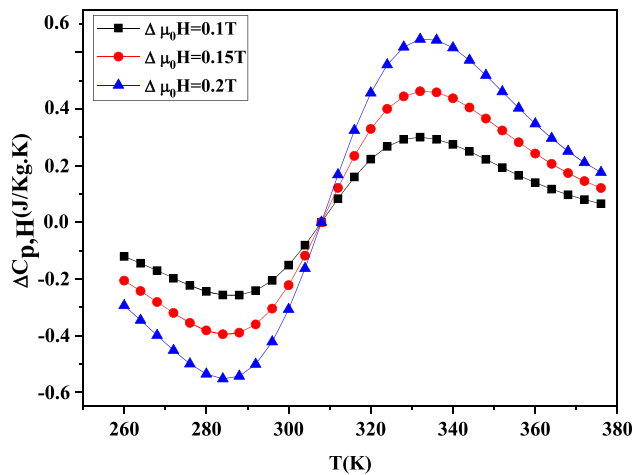
The variation of the heat capacity change  $\Delta C_p$  with the temperature under low magnetic fields is shown in figure 8. It is calculated using equation (11) depending on the results of Hamad’s model of the magnetization change. The curve shows the change of  $\Delta C_p$  from positive to negative around  $T_c$ . The sum of the two parts is the magnetic contribution to the total specific heat, which affects the cooling or heating power of the magnetic refrigerator or the adiabatic temperature change  $T_{ad}$  [37]. In addition, the estimated values of  $\Delta C_p^{max}$  and  $\Delta C_p^{min}$  are given in table 4 and are proportional to the applied magnetic field.

#### 4. Conclusion

In conclusion, magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  perovskite were investigated theoretically using the Landau theory in addition to other phenomenological models. The calculations were done by exploring the measurement data of magnetization vs. temperature at various low and high magnetic field values. It

**Table 4.** Calculated values of magnetocaloric properties for  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .

Methods	$\Delta\mu_0 H$ (T)	$-\Delta S_M^{max}$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\delta T_{FWHM}$ (K)	RCP ( $\text{J kg}^{-1}$ )	$\Delta C_p^{max}$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta C_p^{min}$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Maxwell relation	0.1	0.047	50.625	2.379	—	—
	0.15	0.075	46.060	3.455	—	—
	0.2	0.108	45.645	4.930	—	—
Hamad model	0.1	0.046	67.829	3.120	0.301	-0.257
	0.15	0.075	71.94	5.396	0.462	-0.395
	0.2	0.107	73.52	7.867	0.205	-0.552



**Figure 8.** Heat capacity change of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  vs. temperature under low magnetic fields calculated by Hamad's model.

was observed that the magnetic phase transition from ferromagnetic to paramagnetic is of second order for which the Curie temperature is near the room temperature. The maximum of magnetic change reached significant values of  $0.995$  and  $2.194 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  under a magnetic field of 2 and 5 T that accompanies a large full-width at half-maximum  $\delta T_{\text{FWHM}}$ . Consequently, RCP from Landau theory is deduced and compared with Maxwell relation, phenomenological models and experimental measurements. The obtained values of  $135.2 \text{ J kg}^{-1}$  (by Landau theory) and  $136.2 \text{ J kg}^{-1}$  (by Maxwell relation) are in good agreement with the only available experimental value of  $127.9 \text{ J kg}^{-1}$  evaluated at 5 T. These values indicate that  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  compound is more suitable for non-polluting magnetic refrigeration technology.

## Acknowledgements

AEM is grateful to DGRSDT and MHESR of Algeria for financial support under the PRFU research project No. B00L02UN130120180011.

## References

- [1] Goldstein E A, Raman A P and Fan S 2017 *Nat. Energy* **2** 1
- [2] Franco V, Blázquez J S, Ipus J J, Law J Y, Moreno-Ramírez L M and Conde A 2018 *Prog. Mater. Sci.* **93** 112
- [3] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W and Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545
- [4] Lee J S 2004 *Phys. Stat. Sol. (b)* **241** 1765
- [5] Phan M H and Yu S C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 325
- [6] Hcini S, Boudard M, Zemni S and Oumezzine M 2014 *Ceram. Int.* **40** 16041
- [7] Wali M, Skini R, Khelifi M, Dhahri E and Hlil E K 2015 *Dalton Trans.* **44** 12796

- [8] Yadav P A, Deshmukh A V, Adhi K P, Kale B B, Basavaiah N and Patil S I 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **328** 86
- [9] Deshmukh A V, Patil S I, Bhagat S M, Sagdeo P R, Choudhary R J and Phase D M 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 185410
- [10] Dhahri I, Ellouze M, Mnasri T, Hlil E K and Jontania R B 2020 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31** 12493
- [11] Ezaami A, Sellami-Jmal E, Cheikhrouhou-Koubaa W, Cheikhrouhou A and Hlil E K 2017 *J. Phys. Chem. Solids* **109** 109
- [12] Amaral J S, Das S and Amaral V S 2011 in J C M Pirajá (ed) *The mean-field theory in the study of ferromagnets and the magnetocaloric effect, thermodynamics-systems in equilibrium and non-equilibrium* (InTech) 173
- [13] Hamad M A 2014 *Phase Transit.* **87** 460
- [14] Hamad M A 2012 *Phase Transit.* **85** 106
- [15] Franco V, Blázquez J S and Conde A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 222512
- [16] Cowley R A 1980 *Adv. Phys.* **29** 1
- [17] Alzahrani B, Hsini M, Hsini S, Dhahri A and Bouazizi M L 2020 *Appl. Phys. A* **126** 1
- [18] Hsini M, Hcini S and Zemni S 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **466** 368
- [19] Krumhansl J A 1992 *Solid State Commun.* **84** 251
- [20] Amaral J S, Reis M S, Amaral V S, Mendonça T M, Araújo J P, Sáb M A *et al* 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290** 686
- [21] Amaral V S and Amaral J S 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272** 2104
- [22] Bourouina M, Krichene A, Chniba Boudjada N, Khitouni M and Boujelben W 2017 *Ceram. Int.* **43** 8139
- [23] Hsini M, Hcini S and Zemni S 2019 *Eur. Phys. J. Plus* **134** 588
- [24] Cardy J 1996 (eds) *Scaling and renormalization in statistical physics* (Cambridge University Press)
- [25] Dong Q Y, Zhang H W, Shen J L, Sun J R and Shen B G 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **319** 56
- [26] Gschneidner K A and Pecharsky V K Jr 2000 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 387
- [27] Rostamnejadi A, Venkatesan M, Kameli P, Salamati H and Coey J M D 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 2214
- [28] Noumi M, Marouani Y, Dhahri R, Dhahri E, Hlil E K and Costa B F O 2021 *J. Alloys Compd.* **866** 157541
- [29] Banerjee B K 1964 *Phys. Lett.* **12** 16
- [30] Dong Q Y, Zhang H W, Sun J R, Shen B G and Franco V 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 116101
- [31] Makni-Chakroun J, Omrani H, Cheikhrouhou-Koubaa W, Koubaa M and Cheikhrouhou A 2016 *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** 1681
- [32] Ezaami A, Sellami-Jmal E, Cheikhrouhou-Koubaa W, Koubaa M and Cheikhrouhou A 2017 *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** 911
- [33] Datta S, Guha S, Panda S K and Kar M 2020 *Phys. Stat. Sol. (b)* **257** 2000123
- [34] Hamad M A 2013 *J. Supercond. Nov. Magn.* **26** 2981
- [35] Zemni S, Baazaoui M, Dhahri Ja Vincent H and Oumezzine M 2009 *Mater. Lett.* **63** 489
- [36] Kallel N, Kallel S, Hagaza A and Oumezzine M 2009 *Phys. B: Condens. Matter* **404** 285
- [37] Zhang X X, Wen G H, Wang F W, Wang W H, Yu C H and Wu G H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3072

## Résumé

Les matériaux multifonctionnels se caractérisent par la possibilité d'exploiter de nombreuses propriétés. Ce travail porte sur l'étude des matériaux combinant propriétés magnétiques et propriétés thermiques, ce que l'on appelle l'effet magnétocalorique.

L'effet magnétocalorique est un phénomène magnéto-thermodynamique dans lequel l'exposition d'un matériau magnétique à un champ magnétique modifie la température du matériau. L'étude a été réalisée à l'aide de différentes théories et modèles, ainsi que sur des données expérimentales. Les résultats obtenus ont permis de déterminer le comportement magnétique et l'effet thermomagnétique des composés.

**Mots clefs :** Effet magnétocalorique, Manganites, Modèle de Bean-Rodbell, Modèle de Hamad, Théorie de Landau.

## Abstract

Multifunctional materials have the potential to exploit many properties. This work focuses on the study of materials that combine magnetic and thermal properties, which is called the magnetocaloric effect.

The magnetocaloric effect is a magneto-thermodynamic phenomenon in which exposing a magnetic material to a magnetic field changes the temperature of the material. The study was carried out using different theories and models, as well as experimental data. The obtained results allowed to determine the magnetic behavior and thermomagnetic effect of the compounds.

**Key words:** Magnetocaloric effect, Landau theory, Hamad model, Bean-Rodbell model, Manganites.

## ملخص

تتميز المواد المتعددة الوظائف، بإمكانية استغلالها للعديد من الخصائص. هذا العمل يركز على دراسة المواد التي تجمع بين الخصائص المغناطيسية والخصائص الحرارية، ما يعرف بظاهرة الأثر المغناطيسي الحراري.

الأثر المغناطيسي الحراري، هو ظاهرة مغناطيسية ترموديناميكية يؤدي فيها تعريض مادة مغناطيسية لحقل مغناطيسي إلى تغيير درجة حرارة المادة. الدراسة تمت باستعمال نظريات ونماذج مختلفة وكذلك بالإعتماد على معطيات تجريبية. النتائج المحصل عليها سمحت بتحديد السلوك المغناطيسي والأثر المغناطيسي الحراري للمركبات.

**الكلمات المفتاحية :** الأثر المغناطيسي الحراري، نظرية لانداو ، نموذج حمد ، نموذج بين رودبل ، المنجانيت.