



Soutenance de thèse

Physique

Année universitaire : 2024 / 2025

Présentée et soutenue publiquement par :

Marwa LASSOUED

Le 13 décembre 2024

Etude des relations structure cristalline-propriétés physiques dans des manganites de terres rares substituées

JURY

Mme Sylvie Malo Professeur des Universités, ENSICAEN

Mme Silvana Mercone Professeur des Universités, Université de Tours

M. El Kebir Hlil Maître de conférences HDR, Université de Grenoble

M. Brahim Dkhil Maître de conférences, Université de Paris Saclay

M. Mohamed Baazaoui Maître de conférences, Université de Monastir

Mme Cécile Autret-Lambert Professeur des Universités, Université de Tours

M. Mohamed Oumezzine Professeur Emérite, Université de Monastir

Summary

The aim of this work is to optimize and control the magnetocaloric capacity in nano-structured $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ manganites at room temperature. We therefore investigate the link between structure, microstructure and the static and dynamic magnetic properties of sintered sub-micrometric $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) manganite powders. The powders were synthesized by the sol-gel route. Structural and microstructural studies by DRX, EDS and TEM showed the high purity of the crystalline phase of our samples.

Measurements of low frequency magnetic susceptibility and static magnetization behavior as a function of temperature revealed a clear phase transition from the ferromagnetic to the paramagnetic state for all the studied compositions. Surprisingly enough, the undoped composition did not show a clear stabilization of the antiferromagnetic phase at low temperature, and the ferromagnetic order was rapidly destabilized at low doping rates. Analysis of the specific heat and magnetic entropy at very low temperatures led to mean-field models suggesting a delicate equilibrium between ferromagnetic and antiferromagnetic interactions within undoped lanthanum manganite LaMnO_3 (LMO).

Various approaches of the critical phenomenon theory have been used to estimate critical exponents (β , γ et δ) in the vicinity of the transition, such as modified Arrott plots, Kouvel-Fisher plots and critical isotherm analysis. Detailed analysis of the critical behavior revealed that ferromagnetic interactions in all our compositions are short-range.

Changes in magnetic entropy (ΔS_M) were calculated from magnetization versus magnetic field measurements using Maxwell's relations. The maximum values of ΔS_M are of the order of $3.89 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $2.32 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ and $1.56 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ under an applied magnetic field of 5 T, for $x = 0$, $x = 0.05$ and $x = 0.1$ respectively. The relative cooling capacity (RCP) values for the compositions $x=0$ and 0.05 are very interesting for applications in magnetic refrigeration technology in the temperature range below 200K.

Keywords: Manganites, sol-gel synthesis, X-ray diffraction, magnetic susceptibility, magnetization, phase transition, specific heat, magnetic entropy.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'optimiser et contrôler la capacité de la réfrigération magnétique dans des manganites nano-structurées de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ à température ambiante. Nous avons donc ici étudié le lien entre la structure, la microstructure et les propriétés magnétiques statiques et dynamiques des céramiques compactées à partir des poudres sub-micrométriques de manganites $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Ces dernières ont été synthétisées par voie sol-gel. Les études structurales et microstructurales par DRX, EDS et MET ont montré la haute pureté de la phase cristalline de ces échantillons.

Les mesures de la susceptibilité magnétique à basse fréquence ainsi que les comportements statiques de l'aimantation en fonction de la température ont montré une claire transition de phase de l'état ferromagnétique vers l'état paramagnétique, et cela, pour toutes les compositions étudiées. De manière surprenante, la composition non dopée n'a pas montré une stabilisation claire de la phase antiferromagnétique à basse température et l'ordre ferromagnétique a pu être déstabilisé rapidement par des taux de dopages en césium très faibles. L'analyse de la chaleur spécifique et de l'entropie magnétique à très basse température a abouti à des modèles de champ moyen suggérant un équilibre délicat entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques au sein de la manganite de lanthane non dopée LaMnO_3 (LMO). Diverses méthodes ont été utilisées pour estimer les exposants critiques (β , γ et δ) au voisinage de la transition, telles que les tracés d'Arrott modifié, les tracés de Kouvel-Fisher et l'analyse de l'isotherme critique. L'analyse détaillée du comportement critique a révélé que les interactions ferromagnétiques dans toutes nos compositions sont à courte portée.

Les changements de l'entropie magnétique (ΔS_M) ont été calculés à partir des données de l'aimantation en fonction du champ magnétique en utilisant les relations de Maxwell. Les valeurs maximales de ΔS_M sont de l'ordre de $3,89 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $2,32 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $1,56 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ sous un champ magnétique appliqué de 5 T, pour $x = 0$, $x = 0,05$ et $x = 0,1$ respectivement. Les valeurs du pouvoir de refroidissement relatif (RCP) pour les compositions $x=0$ et $0,05$ sont très intéressantes pour des applications dans la technologie de réfrigération magnétique dans la gamme des températures inférieures à 200K.

Mots-clés : Manganites, synthèse sol-gel, diffraction des rayons X, Susceptibilité magnétique, Aimantation, Transition de phase, chaleur spécifique, Entropie magnétique.